

Organometall-Synthesen mit Diazoalkanen

**Habilitationsschrift
zur Erlangung des Akademischen Grades
„Dr. rer. nat. habil.“
für das Fach Anorganische Chemie
beim Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg**

**vorgelegt von
Dr. Wolfgang A. Herrmann**

Regensburg, September 1977

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Habilitationsschrift wurden von Juli 1973 bis Juni 1977 am Institut für Chemie im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg sowie am Department of Chemistry der Pennsylvania State University/USA (1975/76) durchgeführt. Die Arbeit wurde seit 1975 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Henri Brunner, bin ich für sein stets aktives Interesse an meiner Arbeit, für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen überaus dankbar. Seine großzügige Unterstützung hat den Fortschritt und das Gelingen meiner Forschungsarbeit unschätzbar gefördert.

Herrn Professor Dr. P. S. Skell danke ich für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts an der Pennsylvania State University.

Besonderen Dank schulde ich Frl. Barbara Reiter für ihre ausdauernde und gewissenhafte experimentelle Mitarbeit, ebenso den Studierenden des Höheren Lehramts Frl. Ilona Schweizer, Herrn Helmut Biersack und Herrn Michael Huber, die sich im Rahmen ihrer Zulassungsarbeiten an meinen Untersuchungen beteiligten.

Ich danke ferner Herrn E.Fischer für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr.K.K.Mayer für viele fachmännische Hinweise bei der Interpretation der Massenspektren, Herrn Dr. Th.Burgemeister für die Aufnahme und Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn Prof.Dr.A.Mannschreck für Beratung bei NMR-spektroskopischen Problemen, Frau I.Esprester und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der zahlreichen Elementaranalysen sowie Frl. G.Surek für die Mithilfe bei der Anfertigung der Formelbilder.

Für die Durchführung der unerlässlichen Röntgenstrukturanalysen bin ich Herrn Prof. Dr. I. Bernal (University of Houston/Texas, USA), Herrn Dr. C. Krüger (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr), Herrn Dr. A. D. Redhouse (University of Salford/Großbritannien) und Herrn Prof. Dr. M. L. Ziegler (Universität Heidelberg) sowie deren Mitarbeitern mit besonderem Dank verbunden.

Für die Bereitstellung wertvoller Edelmetallpräparate bedanke ich mich bei der Degussa GmbH Hanau. Die Görres-Gesellschaft zur Pflege der Wissenschaft stellte freundlicherweise einen Druckkosten-Zuschuß zur Verfügung.

Für ANNELIESE, FLORIAN und ISABEL

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG.....	5
<i>1. Kapitel:</i>	
ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE AUS DIAZOALKANEN.....	7
1. DER HISTORISCHE HINTERGRUND.....	7
2. PROBLEMATIK.....	16
3. PRÄPARATIVE ERGEBNISSE.....	18
3.1 CARBEN-KOMPLEXE AUS BENZOYLPHENYLDIAZOMETHAN	
3.2 DIE DIPHENYLKETEN-KOMPLEXE	
3.3 KRISTALLSTRUKTURANALYSEN DER KONSTITUTIONSISOMEREN KOMPLEXE $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O} = \text{DIPHENYL-}$ $\text{KETEN BZW. BENZOYLPHENYLCARBEN}$)	
3.3.1 Molekülstruktur von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Diphenylketen})$. Out-of-plane-Deformation des komplexierten Hetero- kumulens	
3.3.2 Molekülstruktur von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Benzoylphenyl-}$ $\text{carben})$	
3.4 REAKTIONEN MIT DIPHENYLDIAZOMETHAN UND SEINEN DERI- VATEN	
3.5 ABSPALTUNG DES CARBEN-LIGANDEN	
3.6 METALLKOORDINATION VON ETHOXYCARBONYL(4-NITROPHENYL)- CARBEN	
3.7 BILDUNG EINES π -OLEFIN-KOMPLEXES AUS 3-DIAZO-2-BU- TANON	
4. PRÄPARATIVE EINORDNUNG DER DIAZO-METHODE ZUR SYNTHE- SE VON ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXEN.....	42
<i>2. Kapitel:</i>	
SYNTHESEN VON ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXEN.....	45
1. ALLGEMEINE ANMERKUNGEN ZUR NOMENKLATUR VON CRR' - UND CR -SYSTEMEN.....	45
1.1 KOMPLEXE MIT CRR' -LIGANDEN	
1.2 KOMPLEXE MIT CR -LIGANDEN	

2.	BISHER BEKANNTE μ -METHYLEN—ÜBERGANGSMETALL-KOM- PLEXE.....	49
3.	EINBAU VON METHYLEN IN MANGAN-KOMPLEXE.....	54
3.1	DIE METALLORGANISCHEN METHYLEN-DERIVATE	
3.2	DIE π -ETHYLEN-KOMPLEXE (η - C_5H_5) $Mn(CO)_2[\pi$ - C_2H_4]	
3.3	NOTIZ ÜBER EIN MÖGLICHES PRIMÄRPRODUKT	
4.	NEUE μ -METHYLEN—COBALT-KOMPLEXE.....	62
4.1	KOMPLEXE VOM TYP μ -CRR' $[(\eta$ - C_5H_5) $Co(CO)]_2$	
4.2	KOMPLEXE VOM TYP μ -C(CO_2R)H- μ -(CO) $_2$ - $[(\eta$ - C_5H_5) $Co]$ $_2$	
	a) Die irreversible Gerüstisomerisierung	
	b) Die Kinetik der Gerüstisomerisierung	
4.3	KOMPLEXIERUNG VON DIPHENYLDIAZOMETHAN UND DIPHENYL- METHYLEN	
	a) μ -Carbonyl- μ -diphenylmethylen-bis(η -cyclopenta- dienylcobalt)(Co—Co)	
	b) μ_3 -Carbonyl- μ_3 -(diphenylmethylenhydrazido)(N,N,N - cyclotris(η -cyclopentadienylcobalt)(3Co—Co)	
5.	METHYLEN-KOMPLEXE DES RHODIUMS. EIN WEITERES VERFAH- REN ZUR DARSTELLUNG VON ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN- KOMPLEXEN.....	84
5.1	PARTIELLE NITROSIERUNG VON DICARBONYL(η -CYCLOPEN- TADIENYL)COBALT	
5.2	μ -METHYLEN- UND μ -ETHYLIDEN-BIS[CARBONYL(η -CYCLO- PENTADIENYL)RHODIUM](Rh—Rh)	
5.3	μ -BIS(ETHOXYCARBONYL)METHYLEN-BIS[CARBONYL(η -CYC- LOPENTADIENYL)RHODIUM](Rh—Rh)	
6.	VERSUCHE MIT DICARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)IRI- DIUM.....	96
7.	UMSETZUNG VON ENNEACARBONYLDIEISEN MIT DIAZOMA- LONSÄURE-DIETHYLESTER.....	97

3. Kapitel:	METALLORGANISCHE CARBEN—ADDITIONEN.....	99
-------------	---	----

4. Kapitel:	METALLORGANISCHE DIAZOALKANE. KOMPLEXIERUNG VON ALKOXY- CARBONYLCARBINEN ALS BRÜCKENLIGANDEN IN METALLCARBONYL- SYSTEMEN.....	103
-------------	---	-----

1.	UMSETZUNGEN MIT BROMO-PENTACARBONYLMANGAN.....	105
1.1	CARBIN-VERBRÜCKTE CARBONYLMANGAN-KOMPLEXE	

1.2	ALKIN-SUBSTITUIERTE CARBONYLMANGAN-KOMPLEXE	
1.3	QUECKSILBER-INSERTION IN DIE MANGAN—BROM-BINDUNG	
2.	UMSETZUNGEN MIT ANDEREN KOMPLEX-HALOGENIDEN.....	113
3.	VERSUCH EINER DEUTUNG.....	114
4.	BISHER BEKANNTE μ -METHYLIDIN—ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE UND EINORDNUNG DES DIAZO-VERFAHRENS.....	115

5. Kapitel:
 ÜBERGANGSMETALL—DIAZOALKAN-KOMPLEXE.....118

1.	KOORDINATIONSARTEN DER DIAZOALKANE.....	119
2.	DIAZOMALONSÄURE-DIETHYLESTER ALS KOMPLEXLIGAND..	125
3.	STICKSTOFF-ÜBERTRAGUNG VON EINEM DIAZOALKAN AUF EIN METALLZENTRUM.....	128
4.	KETIMIN-KOMPLEXE AUS DIAZOALKANEN.....	132

6. Kapitel:
 ORGANOMETALL-SYNTHESEN MIT DIAZOCYCLOPENTADIENEN. NEUE HALOGENCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE.....141

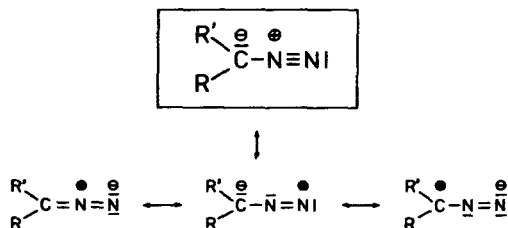
1.	HALOGENCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE VOM CYMANTREN-TYP.....	145
2.	HALOGENIERTE BENZOCYMANTRENE.....	153
3.	HALOGENCYCLOPENTADIENYL—EISEN-KOMPLEXE VOM TYP (η -C ₅ H ₅ - η X _n)Fe(CO) ₂ (σ -C ₃ F ₇).....	156
4.	DIE REAKTIONSSYSTEME (CO) ₄ FeX ₂ /DIAZOCYCLOPENTADIEN.....	160
5.	BILDUNG VON BROMFERROCEN AUS DIAZOCYCLOPENTADIEN.....	164
6.	CO-SUBSTITUTION AN TRICARBONYL(η -JODCYCLOPENTADIENYL)MANGAN. BILDUNG DER THF- UND TRIPHENYLPHOSPHIN-KOMPLEXE.....	166
7.	BEMERKUNGEN ÜBER ANDERE SYNTHSEMÖGLICHKEITEN FÜR HALOGENCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE UND PRÄPARATIVE EINORDNUNG DES NEUEN DIAZO-VERFAHRENS.....	167
8.	SYNTHESEN SANDWICHARTIGER PHENYLAZOCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE.....	172

7. Kapitel:
 REAKTIONEN ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALL—HYDRIDEN.....174

1.	REAKTIONEN MIT TRICARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)HYDRIDOMOLYBDÄN UND -WOLFRAM.....	176
1.1	PRÄPARATIVE ERGEBNISSE	
	a) Diazomethan, Diazoethan und 2-Diazopropan	
	b) Phenyldiazomethan, (4-Nitrophenyl)diazomethan und (4-Methoxyphenyl)diazomethan	
	c) 9-Diazofluoren	
	d) ω -Diazoacetophenon und Diazodimedon	
	e) Diazomalonsäure-diethylester	
1.2	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	
	Anhang: ÜBER EINE NITREN-INSERTION IN DIE WOLFRAM—WASSERSTOFF-BINDUNG VON (η -C ₅ H ₅)W(CO) ₃ H	
2.	REAKTIONEN MIT PENTACARBONYL-HYDRIDOMANGAN UND -RHENIUM.....	196
2.1	PRÄPARATIVE ERGEBNISSE	
	a) Die Methandiazo-Gruppe als Brückenligand	
	b) Mn ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂] und Re ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂] — stabile Organometall-Derivate von Diazomethan	
	c) Mn ₂ (CO) ₁₀ [HN ₂ CH ₂ C(=O)CH ₃] — ein formales Acetaldehyd-Additionsprodukt von Mn ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂]	
2.2	MASSENSPEKTREN	
2.3	VERSUCH EINER DEUTUNG DER ERGEBNISSE	
	ZUSAMMENFASSUNG.....	212
	EXPERIMENTELLER TEIL.....	214
A.	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK.....	214
B.	REAGENZIEEN UND LABORPRÄPARATE.....	217
C.	LÖSUNGSMITTEL.....	228
D.	SPEKTREN.....	229
E.	ELEMENTARANALYSEN.....	230
F.	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	231
G.	ARBEITSVORSCHRIFTEN.....	232
H.	TABELLEN ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL.....	295
	LITERATUR.....	310

EINLEITUNG

Die Entdeckung der Diazoalkane durch *CURTIVS*¹ und *v. PECHMANN*² ist den großen Pionierleistungen der organischen Chemie beizuzählen. Die Forschung der inzwischen vergangenen hundert Jahre führte nicht nur zur Entwicklung neuer und leistungsfähiger Synthesemethoden, sondern ebnete über die Carben-Chemie auch den Weg in das Arbeitsgebiet der Reaktionsmechanismen. Dabei verhalten in umgekehrter Richtung die bereits klassischen Untersuchungen von *NEERWEIN*, *HINE*, *SKELL* und *DOERING* den aliphatischen Diazoverbindungen zu einer be-



sonderen Schlüsselstellung. Den wenigen, aber hervorragenden Fortschrittsberichten von *HUISGEN*³, *WEGAND* und *BESTMANN*⁴ sowie *EISTERT* und *REGITZ*^{5,6} verdanken wir ein eindrucksvolles Bild von der präparativen Vielfalt der Diazoalkan-Chemie, während *KIRNSE* im Zusammenhang mit der Darstellung von Carbenen aus Diazo-Vorstufen hauptsächlich über mechanistische Aspekte referiert⁷. Soeben ist aus erster Hand noch eine umfassende Monographie über Eigenschaften und Synthesen von

Diazoalkanen erschienen¹⁵.

In der metallorganischen Komplexchemie sind einfache aliphatische Diazoverbindungen zwar verschiedentlich und mit wechselndem Erfolg insbesondere für die Überführung von Metall-Hydriden in die entsprechenden Metall-Alkyle eingesetzt worden, doch fanden sie keinen Zugang in umfassendere Untersuchungen. Ausgehend von wenigen Einzelbeispielen verstärkte sich vielmehr der Eindruck, daß Diazoverbindungen wegen ihrer katalytischen Anfälligkeit für Organometall-Synthesen untauglich sind. So gab man auch viel zu früh Versuche zur Metallstabilisierung von Carbenen auf, und gerade hierzu bietet sich die katalytische, photochemische oder thermische Zersetzung der Diazoalkane als der sicherste Weg an. Gleichermäßen sollte auch die Gewinnung von Übergangsmetall—Distickstoff-Komplexen mithilfe von Diazo-Reagenzien möglich sein.

FISCHER⁸⁻¹⁰, LAPPERT¹¹ und COTTON¹² verdeutlichen in neueren zusammenfassenden Darstellungen mit allem Nachdruck, daß sich die Übergangsmetall—Carben-Komplexe in den aktuellsten Forschungsgebieten der modernen metallorganischen Chemie angesiedelt haben. Im Hinblick auf Probleme der Stickstoff-Fixierung gilt dies auch für die Übergangsmetall—Distickstoff-Komplexe, wie aus den Fortschrittsberichten von SELLMANN¹³ und CHATT¹⁴ hervorgeht. Die Synthese von Vertretern dieser beiden Verbindungsklassen stand daher zu Beginn unserer eigenen Untersuchungen an erster Stelle. Bald aber gaben die Diazoalkane ihre Neigung zur Bildung weiterer, sowohl stickstoffhaltiger als auch stickstofffreier Komplexverbindungen zu erkennen. Es ist jetzt möglich, den Beweis anzutreten, daß aliphatischen Diazoverbindungen der Wert eines Synthesepotentials beim Aufbau einer Vielfalt von Ligandensystemen an Übergangsmetallsubstraten zukommt.

1. Kapitel

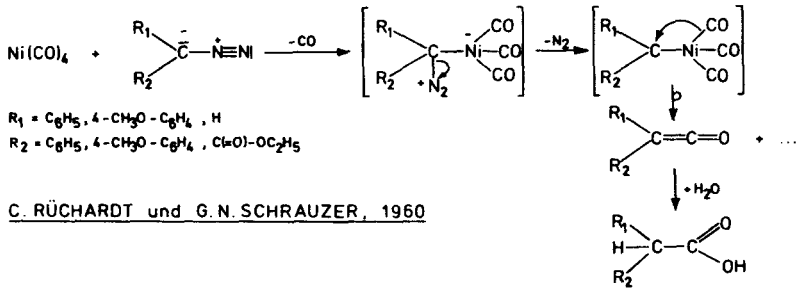
ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE AUS DIAZOALKANEN

1. DER HISTORISCHE HINTERGRUND

Die besondere katalytische Aktivität vieler Übergangsmetall-Substrate auf die Zersetzung nahezu aller aliphatischer Diazoverbindungen ist seit den Gründerjahren der Diazoalkan-Chemie wohlbekannt. So gehört etwa der Zusatz von Kupferpulver oder gewisser Silber-Verbindungen, wie Ag_2O oder $(\text{Ag}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{OBz}^-)$, auch heute noch zur bewährten Ausführungsform der WOLFF-Umlagerung^{6,16}. Schon sehr frühzeitig schrieb man Carben-Komplexen eine entscheidende Vermittler-Rolle in metallinduzierten Diazoalkan-Reaktionen zu¹⁷. Obwohl erst viel später der präparative Nachweis erbracht werden konnte, daß stabile Übergangsmetall—Carben-Komplexe ausgehend von aliphatischen Diazoverbindungen synthetisiert werden können¹⁸, wurden zwischenzeitlich immer wieder Ergebnisse bekannt, denen die letztlich fruchtbare Hypothese instabiler Diazoalkan— oder Carben—Metall-Zwischenstufen ihren Fortbestand verdankt.

Anknüpfend an das ursprünglich von STAUDINGER¹⁹ aufgeworfene Problem der Carbonylierung von Carbenen durch Metallcarbonyle konnten RÜCHARDT und SCHRAUZER erstmals die generelle Fähigkeit einer Komplexbildung von Carbenen schlüssig nachweisen²⁰. Sie untersuchten die von STAUDINGER¹⁹ als erfolglos befundene Wirkung von Tetracarbonylnickel auf Diphenyldiazomethan und einige seiner Homologen sowie auf Diazoessigsäure-ethylester erneut. Dabei fanden sie, daß z.B. Diphenyldiazomethan mit einem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Überschuß in Ethanol zu 73 % in das entsprechende Diphenylketen-Derivat übergeführt wird. Es ist vorgeschlagen worden, daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im ersten Schritt unter Carbonyl-Substitution von Diazoalkanen nucleophil über deren basisches C-Atom angegriffen wird. Über die nachgeschaltete exotherme Abspaltung des nunmehr aliphatischen Diazonium-Charakter besitzenden Stickstoffs

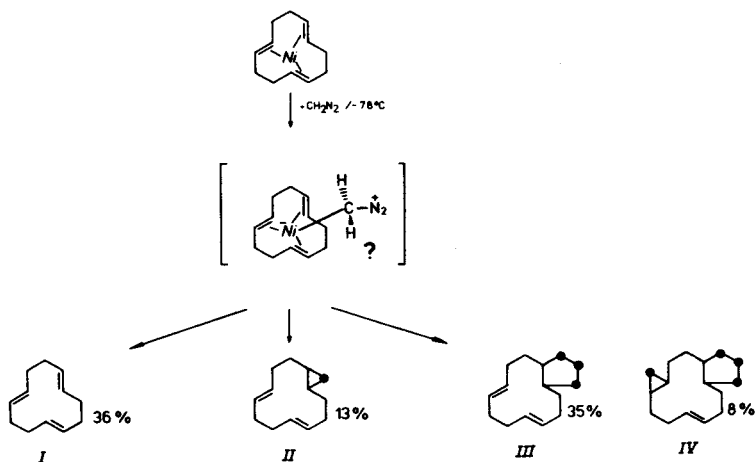
entsteht ein offenbar sehr instabiler Carben-Komplex, der in Reaktionsschritten wie man sie auch bei der Olefin- und Acetylen-Carbonylierung annimmt²¹ in ein Keten und ein Metallcarbonyl-Fragment übergeht. Andere Artefakte, die eine Carben-Carbonylierung im untersuchten System zu erklären imstande wären, konnten durch sorgfältige Parallelversuche ausgeschaltet werden:



Ogleich ein stabiler Nickel—Carben-Komplex nicht synthetisiert werden konnte, so kommt der Studie ein richtungsweisender Charakter zu, zumal sie bereits darauf hingewiesen hatte, daß zur Stabilisierung von Carbenen möglicherweise die Ausbildung von $d\pi(\text{Metall})-\pi\pi(\text{Carben})$ -Wechselwirkungen eine sehr wichtige Funktion erfüllt. Auch die vorausgesagte Bindungsstabilisierung bei Komplexen mit konjugierten Carbenen durch mesomere Delokalisierung der positiven Ladung am Carben-Kohlenstoff fand durch die späteren Arbeiten der Metallorganiker ihre Bestätigung. Auch bei der Druckcarbonylierung (150 atm) von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$, in Gegenwart von Pyrrolidonen (z.B. 1-Vinyl-2-pyrrolidon) scheint primär das Carben unter Carbonylierung vom Metall abgelöst zu werden, denn die aufgefundenen Produkte lassen sich widerspruchs-

frei als Folge von Additionsreaktionen des als Zwischenstufe postulierten (Methoxyphenyl)ketens erklären²².

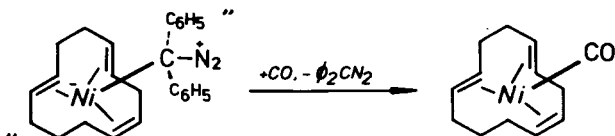
Nach Arbeiten von WILKE und seiner Schule reagiert all-trans-Cyclododecatrien(1.5.9)nickel, (*t,t,t*-CDT)Ni, mit überschüssigem Diazomethan bereits bei -110 °C unter stürmischer Gasentwicklung und Abscheidung von Nickelmetall²³. Neben dem freien Liganden CDT (I) konnten durch GC-MS-Kombinationsanalyse neue bi- und tricyclische Systeme isoliert und quantitativ bestimmt werden: Bicyclo[10.0.1]tridecadien(4.8) (II), Bicyclo[10.0.3]pentadecadien(4.8) (III) und Tricyclo[10.0.3.0^{4,6}]hexadecen(9) (IV):



B. BOGDANOVIC, M. KRÖNER und G. WILKE (1966)

Die Bildung mehrfach methylenierter Reaktionsprodukte hat man in der Diazomethan-Chemie sonst noch nicht beobachtet. Die Vorstellung, daß die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff des Diazomethans an die freie Koordinationsstelle am Komplexzentrum beginnt, wird sowohl durch das Ausblei-

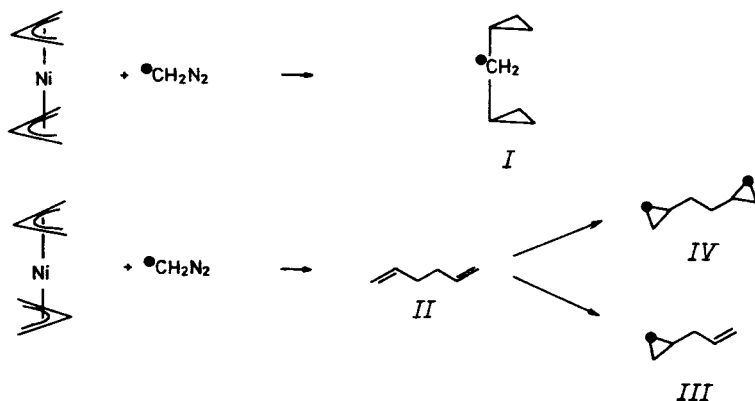
ben der Methylenierung bei Verwendung des koordinativ gesättigten Carbonyl-Derivats (*t,t,t*-CDT)Ni(CO) als auch durch die Bildung eines unterhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabilen 1:1-Addukts aus (*t,t,t*-CDT)Ni und Diphenyldiazomethan unterstützt. Obgleich für letzteres keine Spektraldaten und Elementaranalysen vorliegen, konnte durch die Verdrängungsreaktion mit Kohlenmonoxid nachgewiesen werden, daß die Verbindung das Diazomolekül als locker koordinierten Liganden enthält²³⁻²⁵:



Eine weiterführende vergleichende Studie der Diazomethan-Reaktionen von *t,t,c*-, *t,c,c*- und *c,c,c*-Cyclododecatrien(1.5.9)-nickel führte zu ähnlichen Ergebnissen. In der angegebenen Reihenfolge nehmen die Ausbeuten an Methylenadditionsprodukten ebenso wie die Ausbeute des Produkts mit anneliertem Fünfring stark ab. Im Falle der *t,t,c*- und *t,c,c*-Isomeren lagert sich Methylen stereospezifisch an eine *trans*-Doppelbindung an^{24,25}.

Bis(η -allyl)nickel erwies gegenüber Diazomethan eine ausgeprägte konformationsgesteuerte Reaktivität²⁶⁻²⁹: Das *cis*-Isomer bildet ausschließlich Dicyclopropylmethan (I). Mit dem *trans*-Isomer erhält man unter gleichen Bedingungen ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) ein Gemisch aus Hexadien(1.5) (Diallyl) (II), 4-Cyclopropylbuten(1) (III) und 1.2-Dicyclopropylethan (IV). Durch Verwendung von $[\text{D}_2]$ -Diazomethan konnte der Nachweis erbracht werden, daß zunächst die beiden Allyl-Liganden — wahrscheinlich noch in der Koordinationssphäre des Metalls — linear dimerisieren und erst nachträglich "cyclopropanisiert" wer-

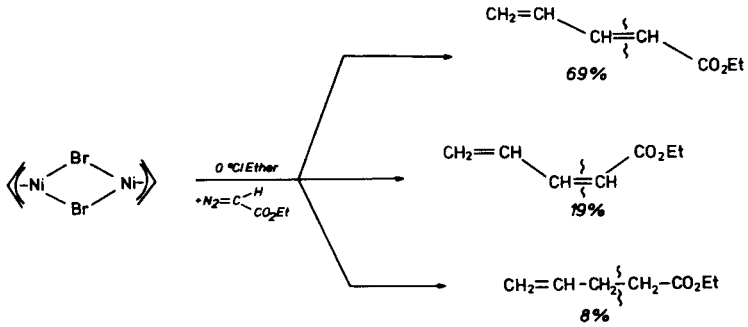
den. Aus den Deuterium-Markierungsexperimenten folgt ferner, daß das Produktverhältnis (GC-MS) I:Σ(II+III+IV) mit dem NMR-spektroskopisch ermittelten *cis/trans*-Verhältnis des Komplexsubstrats $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ im untersuchten Temperaturbereich von -30 bis -78 °C exakt übereinstimmt. Damit konnte zwar erstmals auf chemischem Wege die Existenz von *cis/trans*-Isomeren von Bis(η -allyl)nickel nachgewiesen werden, doch gibt es über die Natur der Zwischenstufen dieser interessanten Reaktionsfolge kaum Informationen. Sicher sind auch hier Diazomethan-Primäraddukte und instabile Carben-Komplexe am Reaktionsgeschehen beteiligt.



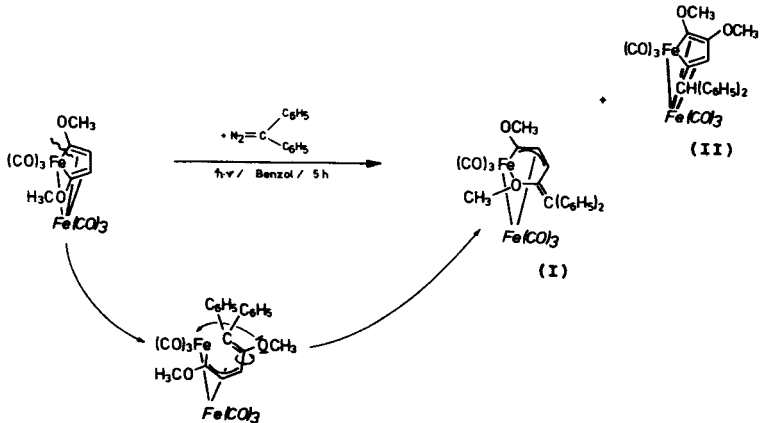
H. BÖNNEMANN et al. (1969)

Butadien-Derivate entstehen bei der Umsetzung von Bis(μ -bromo- η -allylnickel) mit Diazoessigsäure-ethylester³⁰. Die Reaktion verläuft bereits bei 0 °C so rasch, daß die Gasentwicklung in Sekundenfrist quantitativ ist. Als entscheidende Zwischenstufe wird wiederum ein carbenoider 1:1-Komplex diskutiert, der über die Umwandlung in einen σ -Alkyl-Komplex " $\text{L}_x\text{Ni}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}_3\text{H}_5$ " und dessen nachfolgender β -

Eliminierung zerfällt:



Am Carbonylisen-Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2]$ konnte eine C—M-Carben-Insertion ohne spontan erfolgenden Abbau des Primäraddukts präparativ realisiert werden³¹:



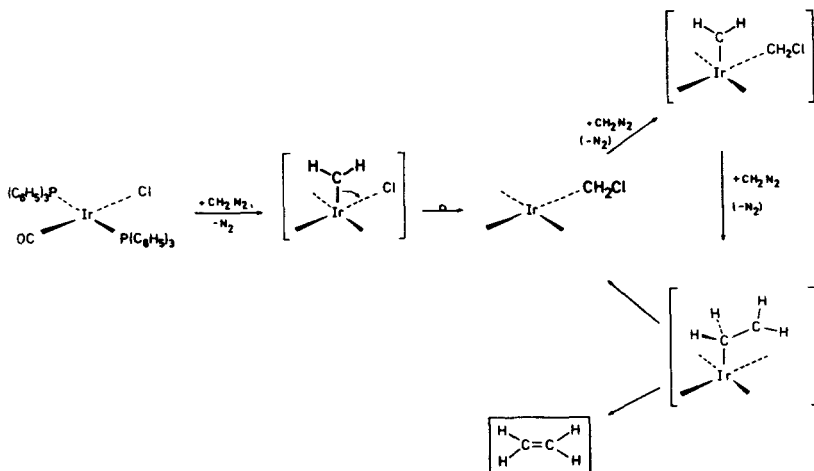
Die Konstitution des röntgenographisch gesicherten Produkts (I)

ist mit der Annahme einer (Fe—C)Carben-Insertion, gefolgt von einer Drehung des in der offenkettigen Form vorliegenden Allyl-en-Systems um die C—C-Einfachbindung vereinbar. Genetisch weniger gut verständlich ist die Komplexverbindung (II), an deren Bildung eine tiefgreifende Skelett-Umstrukturierung beteiligt sein muß.

Unter den Sandwichverbindungen vom Ferrocen-Typ übt Nickelocen auf Diazomethan und Diazoessigsäure-ethylester die stärkste Katalysewirkung hinsichtlich der Polymerisation aus³². Niedermolekulare Produkte (Oligomere, Insertionsprodukte) entstehen dabei im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Reaktionen nicht. Für die selbst bei -78°C rasch ablaufende Polymethylen-Bildung aus Diazomethan wird ein Nickel—Methylen-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NiCH}_2$ postuliert³². Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist wesentlich höher als mit herkömmlichen Katalysatoren, wie z.B. Kupferpulver oder Eisen-Chelat-Komplexen. Ferrocen und Chromocen sind katalytisch inaktiv³².

Unter dem Einfluß katalytischer Mengen der Vaska-Verbindung $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ scheidet sich aus Diazomethan-Lösungen (Benzol oder Chloroform) bei Raumtemperatur rasch und nahezu quantitativ Polymethylen ab³³. Behandelt man dagegen eine Ether-Suspension des Iridium-Komplexes mit Diazomethan bei -30°C , so bildet sich innerhalb von 2 h ein unlösliches, kristallines, luftstabiles Produkt, das kein Polymethylen enthält. Es ist zwar im festen Zustand bis 80°C thermisch stabil, zersetzt sich aber in Chloroform-Lösung unter teilweiser Rückbildung der Ausgangsverbindung $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ sowie Abscheidung grauer Zersetzungsprodukte³³. Aufgrund der Elementaranalyse und der IR-Spektren sowie der Pyrolyseprodukte handelt es sich bei der in Lösung instabilen Verbindung um das quadratisch-planare Carben-Insertionsprodukt $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{Cl})$, das sich möglicherweise über den hypothetischen fünffach-koordinierten Iridium—Methylen-Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CH}_2)\text{Cl}$ bildet. Von zentraler Bedeu-

tung ist nun die Tatsache, daß dieser Zwischenkomplex überschüssiges Diazomethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausschließlich zu Ethylen und Distickstoff katalytisch zersetzt. Wegen der besonderen Neigung der quadratisch-planaren Iridium- d^8 -Spezies, ohne formale Änderung der Oxydationsstufe die Koordinationszahl von vier auf fünf zu erhöhen, nehmen MANGO und DVORETZKY an, daß die Ethylen-Bildung dem folgenden vereinfachten Mechanismus folgt:

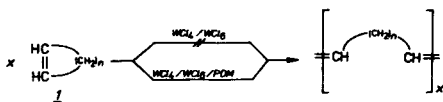


F. D. Mango und I. Dvoretzky, 1966

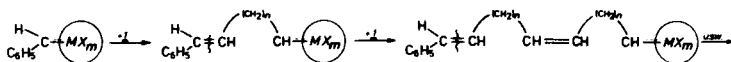
Daß die ursprünglich gebildete $Ir-CH_2Cl$ -Gruppierung an keinem Schritt der Dimerisierung beteiligt ist, folgt überzeugend aus Deuterium-Markierungsexperimenten³³. Erinneert sei in Zusammenhang mit der Studie von MANGO und DVORETZKY an die Arbeiten von NEERWEIN und RATHJEN³⁴, die bei der $TiCl_4$ -katalysierten Zersetzung von Diazomethan ebenfalls nur Ethylen nachweisen konnten.

In neuerer Zeit trugen Diazoalkane wesentlich zur Erkennt-

nis bei, daß die Olefin-Metathese³⁵ nicht nach dem CALDERON'schen Vierzentren-Mechanismus³⁶, sondern über Carben-Komplexe abläuft. Für den Spezialfall der ringöffnenden Cycloalken-Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetall-halogenid-Katalysatoren wiesen DOLGOPLOSK und Mitarbeiter in einer Reihe faszinierender Arbeiten verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen eine Initiator-Rolle zu³⁷⁻⁴²: So reichen beispielsweise einige Tropfen einer 0.02 M Toluol-Lösung von Phenylidiazomethan aus, um Cyclopenten oder Cyclooctadien(1.5) mit WCl_6 {Molverhältnis 1000:1 bzw. 500:1} innerhalb weniger Minuten zu extrem hochmolekularen Polyalkenylenen ("Polyalkenameren") zu polymerisieren^{38, 39}. Ähnliche Beobachtungen werden für das heterogene System mit WCl_6 als Katalysator mitgeteilt³⁸. Ohne Phenylidiazomethan-Zusatz bleiben Ringöffnung und Polymerisation aus, woraus geschlossen werden kann, daß die eigentlich aktive katalytische Spezies ein Wolfram-Phenylcarben-Komplex ist, der sich zuerst durch Zersetzung von Phenylidiazomethan in der Koordinationssphäre des Metalls bildet und dann die Kettenreaktion mit dem (π -koordinierten) Cycloolefin auslöst:



POM = Phenylidiazomethan



Unter hoher Stereoregularität katalysiert auch Diazoessigsäure-ethylester im homogenen WCl_6 -System die ringöffnende Olefinpolymerisation. Das aus Cyclooctadien(1.5) gebildete Polyoctadienamer ist bis zu 80 % *cis*-konfiguriert. Das Polypentenamer aus Cyclopenten hat einen *trans*-Anteil von 70 %⁶⁰. Die Carben-Zwischenstufe in derartigen Polymerisationsreaktionen ist zwar nicht streng bewiesen, doch kommt ihr unter Berücksichtigung der für die Olefin-Metathese im engeren Sinn vorgelegten Ergebnisse³⁻⁴⁵ sowie insbesondere der eleganten mechanistischen Untersuchungen aus dem Arbeitskreis KATZ⁶⁶ eine hohe Wahrscheinlichkeit zu.

2. PROBLEMATIK

So sehr die zitierten Beispiele sowie weitere, bereits von LAPPER⁴⁷ zusammenfassend dargestellte Arbeiten auf die prinzipielle Eignung von Diazoverbindungen als Vorstufen für Übergangsmetall—Carben-Komplexe hinweisen, so hat wohl die offensichtliche Instabilität der postulierten Zwischenstufen gründlichere und synthetisch motivierte Untersuchungen verhindert. Des weiteren vertrat man lange Zeit die damals durchaus begründete Ansicht, daß nur heteroatom-stabilisierte Carben-Komplexe $L_xM-C(XR)R'$ [$X = N, O, S$, usw.; $R, R' = \text{Alkyl, Aryl, usw.}$] über eine ausreichende Stabilität verfügen, um sowohl eindeutig charakterisiert wie auch präparativ ohne weiteres gehandhabt werden zu können. Doch gerade die hierfür beispielsweise in Frage kommenden Alkoxy-⁴⁸ oder Bis(alkoxy)-diazomethane⁴⁹ gehören zu den am wenigsten stabilen, in Substanz nicht faßbaren Diazoalkanen.

Durch die erfolgreiche Umwandlung von $(CO)_5W[C(OCH_3)_2C_6H_5]$ in den thermisch immerhin bis 65–66 °C stabilen Diphenylcarben—Wolfram-Komplex $(CO)_5W[C(C_6H_5)_2]$ ^{50, 101} wurde dann die dominante Bedeutung der Heteroatom-Stabilisierung erstmals empfindlich getroffen. Die Phenylsubstituenten tragen zwar über ihr aromatisches Elektronensystem durch mesomere Delokalisierung zur Bindungsstabilisierung in vermindertem Ausmaße bei¹⁰¹, doch ist die "Stabilität" von Carben-Komplexen großteils auch

vom Metallfragment, d.h. vom Zentralmetall und der Beschaffenheit der Hilfsliganden, abhängig. Während etwa $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in seiner thermischen Stabilität den Komplexen vom Typ $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OR})\text{R}']$ [$\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$] nicht gerade um Größenordnungen nachsteht, so zersetzt sich die korrespondierende Chrom-Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ im festen Zustand schon bei Raumtemperatur⁵². Überdies konnte kürzlich über das Carbin-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CCH}_3^+\text{BCl}_4^-$ auch der Dimethylcarben-Komplex $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ in Substanz dargestellt werden⁵¹, in dem die Carbensubstituenten keinerlei Bindungsstabilisierung durch induktive oder mesomere Effekte mehr zulassen. Obwohl über die Zersetzungstemperatur dieser Verbindung bisher keine definierten Angaben gemacht wurden, gehört sie nicht zu den besonders instabilen Komplexverbindungen.

Der ursprüngliche Anlaß für erneute Aktivitäten auf dem bis dahin weitgehend gescheiterten Gebiet der Komplexchemie aliphatischer Diazoverbindungen entsprang der Vorstellung, ein neues, universell anwendbares Syntheseverfahren für Übergangsmetall—Carben-Komplexe zu entwickeln, wobei naturgemäß und der aktuellen Thematik entsprechend den heteroatomfreien Carbenen ein besonderes Interesse beizumessen war. Ein weiterer, übergreifender Aspekt betraf die Rolle von Diazoalkanen in der metallorganischen Chemie ganz allgemein.

Das angestrebte Verfahren ist formal durch den Austausch eines 2-Elektronen-Liganden eines Komplexsubstrats gegen ein ebenfalls als 2-Elektronen-Ligand fungierendes Carben charakterisiert. Als Standardsysteme boten sich deswegen Cyantren, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, sowie sein Methylderivat $(\eta\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ an. Für beide Verbindungen liegen seit den grundlegenden Untersuchungen von *STROHMEIER*⁵³ und *HERBERHOLD*^{54, 55} über die glatt verlaufende Carbonylsubstitution durch CO-analoge Liganden wie Tetrahydrofuran, Phosphine, Olefine⁵⁵ sowie ähnliche Systeme besonders umfangreiche Erfahrungen vor. Benzoyldiphenyldiazomethan^{56, 56} und Diphenyldiazomethan⁵⁸ brachten

wegen ihrer leichten Zugänglichkeit sowie der geringen Neigung zu unkontrollierter Zersetzung günstige Voraussetzungen als potentielle Carben-Vorläufer mit.

3. PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

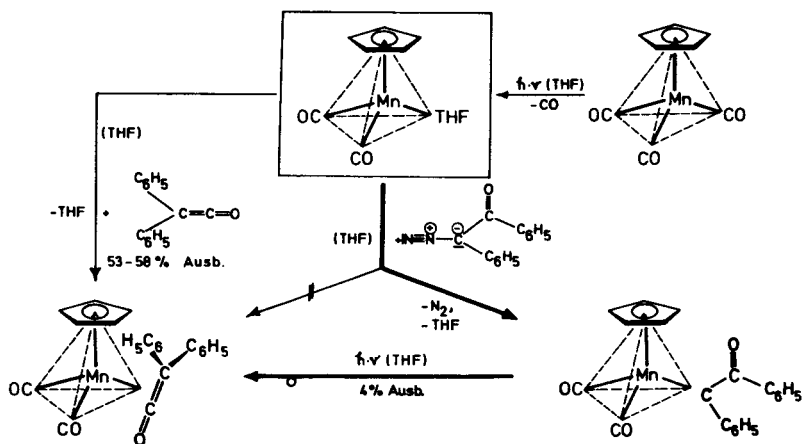
3.1 CARBEN-KOMPLEXE AUS BENZOYLPHENYLDIAZOMETHAN

Löst man auf Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)-mangan, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$, bzw. Dicarboxyl(η -methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan, $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$, überschüssiges Benzoylphenyldiazomethan ("Azibenzil") mehrere Stunden bei Raumtemperatur einwirken, so lassen sich nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Rohprodukte luftstabile, smaragdgrüne Kristalle isolieren, die als Benzoylphenylcarben-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}[\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]\text{C}_6\text{H}_5\}$ bzw. $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}[\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]\text{C}_6\text{H}_5\}$ charakterisiert werden konnten^{16, 57}: Die Bildung der beiden Carben-Komplexe ist umso überraschender, als die WOLFF-Umlagerung der aliphatischen Diazoketone in der Regel so rasch verläuft, daß die als reaktive Primärfragmente* auftretenden Ketocarbene nur unter eng begrenzten Voraussetzungen abgefangen werden können^{6, 16, 58}. Während z.B. photolytisch durch Stickstoffabspaltung aus ortho-Chinondiaziden erzeugte Carbene durch 1.3-dipolare Cycloadditionen vor dem Schicksal ihrer intramolekularen Umordnung bewahrt werden können⁵⁹, sind direkte Abfangreaktionen von Phenylbenzoylcarben bisher nicht gelungen⁵⁹.

Bemerkenswerterweise führt die Reaktion von Azibenzil mit den substitutionslabilen Mangan—THF-Komplexen nicht zu Koordinationsverbindungen des Diphenylketens. Dies bedeutet, daß die WOLFF-Umlagerung des Diazoketons nach ihrem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Stickstoffeliminierung quan-

* Über die Rolle der im Gleichgewicht mit dem Ketocarben stehenden Oxiren-Zwischenstufe bei der photochemischen WOLFF-Umlagerung vgl. l.c. 16.

titativ gestoppt wird. Das im Übergangsmetall-Komplex gewissermaßen konservierte Ketocarben kann allerdings nachträglich der intramolekularen Umlagerung zugeführt werden: Einstrahlung

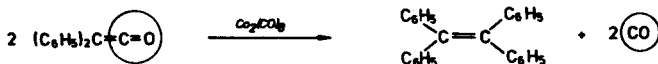


von ultraviolettem Licht ergibt in THF-Lösung die konstitutionsisomeren π -Diphenylketen-Komplexe $(\eta-C_6H_5)_2Mn(CO)_2[(C_6H_5)_2C=C=O]$ bzw. $(\eta-CH_3C_5H_4)_2Mn(CO)_2[(C_6H_5)_2C=C=O]$ ⁵⁷. Die Ausbeuten sind mit 3-5 % gering, da die Ketene-Komplexe ihrerseits lichtempfindlich sind und sich unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen größtenteils irreversibel zersetzen.

3.2 DIE DIPHENYLKETEN-KOMPLEXE $(\eta-RC_5H_4)_2Mn(CO)_2[(C_6H_5)_2C=C=O]$

Um zu beweisen, daß es sich bei den Umsetzungsprodukten von Azibenzil mit den Mangan-Komplexen $(\eta-RC_5H_4)_2Mn(CO)_2THF$ [R = H, CH₃] nicht doch um die Diphenylketen-Komplexe $(\eta-RC_5H_4)_2Mn(CO)_2[(C_6H_5)_2C=C=O]$ handelt, mußte deren unabhängige Synthese angestrebt werden. Ausgehend von Diphenylketen selbst erschien dies anfangs wenig erfolgversprechend, denn die bisher bekannt-

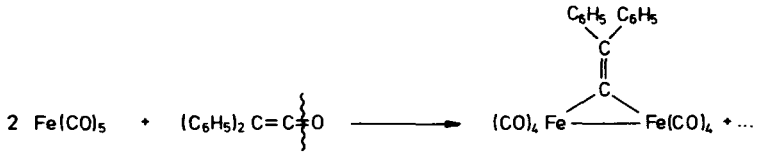
ten Reaktionen von Ketenen mit Übergangsmetall-Komplexen verlaufen hauptsächlich unter *DESOXYDATION* und/oder *DECARBONYLIERUNG* des Heterokumulens und ergeben meist mehrkernige metallhaltige Verbindungen. Beteiligt sich die Metallkomponente am Reaktionsgeschehen nur katalytisch — was in der Mehrzahl der bisher dokumentierten Fälle vorkommt —, so treten naturgemäß nur organische Produkte auf, die sich von Carbenen bzw. Vinylidenen ableiten. Gute Beispiele hierfür sind die Ni(CO)₄-katalysierten Reaktionen von Diphenylcyclopropenon mit Ketenen, die in Ausbeuten >80 % zu {1:1}-Cycloaddukten, den Cyclopenten-1.2-dionen, führen⁶⁰. Auf die decarbonylierende Wirkung von Carbonylmetall-Komplexen gegenüber Ketenen machten zuerst japanische Autoren aufmerksam⁶¹: Danach wird Diphenylketen in Gegenwart katalytischer Mengen von Octacarbonyldicobalt in hohen Ausbeuten in Tetraphenylethylen übergeführt. Die primäre Bildung instabiler Diphenylcarben-Cobalt-Spezies, deren Carben-Liganden bei der Ablösung vom Metall dimerisieren, bot eine plausible Erklärung für das Endprodukt.



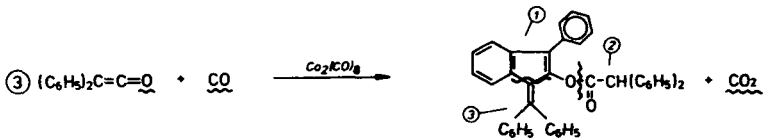
Die Isolierung carbenoider Zwischenstufen gelang mit $[\mu\text{-Cl-Rh}(\text{CO})_2]_2$: Die ursprünglich als Diphenylcarben-Rhodium-Derivate formulierten, thermisch ziemlich beständigen Produkte⁷² erwiesen sich später als μ -Diphenylmethylen-Komplexe⁷³.

Als Beispiel für die Desoxygenierung von Ketenen unter dem Einfluß von Übergangsmetall-Substraten sei eine Arbeit von *MILLS* und *REDHOUSE*^{62,63} zitiert, in der die Isolierung eines röntgenstrukturanalytisch identifizierten Diphenylvinyliden-

Komplexes aus der Photoreaktion von Pentacarbonylisen und Diphenylketen berichtet wird:



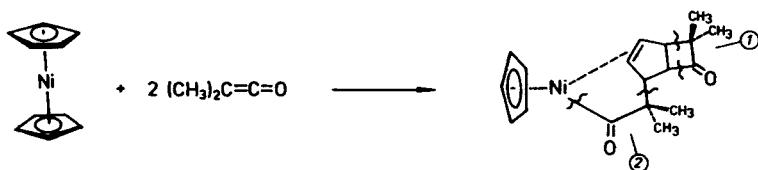
Die Kohlendioxid-Bildung bei derartigen Reaktionen wurde auch bei der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Druckcarbonylierung von Diphenylketen beobachtet⁶⁴. Hierbei wird aus drei Formeleinheiten Keten zu 60 % 1-Diphenylmethylen-2-diphenylacetoxy-3-phenylinden aufgebaut, für dessen Bildung ein intermediär auftretender Diphenylvinyliden-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}]\text{Co}_n(\text{CO})_m$ verantwortlich gemacht wird⁶⁴.



Auch bei der Umsetzung von Dimethylketen mit Octacarbonyldicobalt bildet sich Kohlendioxid; daneben konnten zwei dreikernige Cobalt-Cluster vom $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Typ isoliert werden⁶⁵.

Ihr Auftreten schreibt man wiederum einem instabilen komplexierten (Dimethyl-)Vinyliden zu⁶⁵.

Eine unübersichtlich verlaufende Addition zweier Dimethylketen-Moleküle an Nickelocen wurde von SARTO und Mitarbeitern beobachtet⁶⁶. Das röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte Reaktionsprodukt⁶⁷ kann zwar *in brutto* als Ergebnis zweier Ketten-Additionsschritte formal erklärt werden, die Herleitung eines plausiblen mechanistischen Vorschlags ist jedoch schwierig.



Mit Vanadocen und Dicarboxyl-bis(η -cyclopentadienyl)titan bildet Diphenylketen Additions- bzw. Substitutionsprodukte der Zusammensetzung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ ⁶⁸, die jedoch ihrer endgültigen Strukturaufklärung noch entgegensehen. Auch die Existenz der labilen Addukte " $(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O})\text{CuX}\cdot 2\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}\cdot\text{P}(\text{OR})_3$ " ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$)⁷⁰ ist fragwürdig.

Als Diphenylplatincylopropenon-Komplex wurde das Umsetzungsprodukt $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ aus π -Ethylen-bis(triphenylphosphin)platin und Diphenylketen beschrieben⁶⁹. Von dieser Ausnahme abgesehen, wird die Komplexchemie der Ketene von der Desoxygenierung und Decarbonylierung beherrscht. Auch

andere Heterokumulene bewiesen ein prinzipiell gleichartiges Verhalten, das bei den homologen Isocyanaten $R-N=C=O$ besonders ausgeprägt in Erscheinung tritt^{70,71}.

Im Gegensatz zu den geschilderten Beispielen war es mit den THF-Komplexen $(\eta-C_5H_5)_2Mn(CO)_2 \cdot THF$ möglich, die ersten beiden Vertreter von Übergangsmetall—Carbonyl-Komplexen zu synthetisieren, in denen die Struktureinheit des Diphenylketens erhalten ist: Bei der Reaktion zwischen den aus $(\eta-C_5H_5)_2Mn(CO)_2$ bzw. $(\eta-CH_3C_5H_4)_2Mn(CO)_2$ photochemisch erzeugten Ether-Komplexen und Diphenylketen im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur bilden sich in hohen Ausbeuten Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan bzw. Dicarbonyl(η -methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan⁷⁵ (vgl. Formelbild auf Seite 19). Die Zusammensetzung der monomeren, diamagnetischen Komplexe wurde durch Elementaranalysen sowie mithilfe spektroskopischer Methoden gesichert. Die gelben, kristallinen Verbindungen sind im festen Zustand luftstabil und zersetzen sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 90 bzw. 93 °C.

Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen zwei nahezu gleichintensive Banden im Valenzschwingungsbereich metallgebundener terminaler Carbonylgruppen auf. Die Aufhebung der kumulativen Konjugation innerhalb der Keten-Gruppierung als Folge der Komplexbildung bewirkt eine langwellige Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingungsfrequenz $\nu(C=C)C=O$, die für freies Diphenylketen bei 2093/cm [n-Hexan] erscheint. Die Massenspektren [T_Q 100, T_E 75 bzw. 85 °C] weisen auf zwei synchron ablaufende Fragmentierungsprozesse hin: Neben der Abspaltung des Diphenylketen-Liganden vom Molekül-Ion beobachtet man auch die schrittweise Eliminierung von insgesamt drei CO-Gruppen; eine von ihnen wird aus dem komplexgebundenen Keten entfernt, vermutlich unter Bildung eines Diphenylcarben—Metall-Fragments. Im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von $(\eta-C_5H_5)_2Mn(CO)_2[(C_6H_5)_2C=C=O]$ erscheint neben dem scharfen Singulett für das Spinsystem der Protonen des zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Ringes die etwas breitere Absorption der Phenylprotonen. Das im Vergleich zur unsubstituierten Stamm-

Tab. 1. Charakteristische Infrarot-Daten der Diphenylketen-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^a$

R	$\nu(\text{M}=\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen		$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen
H	1999 sst (A ₁)	1946 sst (B ₁)	1787 m,br
CH ₃	1996 sst (A ₁)	1943 sst (B ₁)	1750 m,br
zum Vergleich:			
	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3^{77}$:		
	2026 sst (A ₁)	1935 sst (E)	-

^a n-Hexan.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Diphenylketen-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^a$

R	$\tau\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$	$\tau\text{C}_6\text{H}_5$	τCH_3
H	¹ 5.45 (1)	\approx ² 2.8 (2)	-
CH ₃	¹ 5.67 (4) ^b	\approx ² 2.7 (10)	8.07 (3)
zum Vergleich:			
	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3^{77}$:		
	¹ 5.04	-	-

^a [D₆]Aceton. ^b Pseudosingulett.

verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$, signifikant nach höherem Feld verschobene C_5H_5 -Signal spricht für die Übertragung von Ladungsdichte im Sinne Keten \rightarrow Metall⁷⁷. Diese Beobachtung macht eine Bindung des Ketens über die Carbonylfunktion an das Mangan-Atom wegen der hohen Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms unwahrscheinlich (Tab. 2).

Für die Formulierung der neuen Verbindungen als π -Olefin-Komplexe spricht auch das Reaktionsverhalten: Während die Cycloaddition von Cyclopentadien an freies Diphenylketen in siedendem Hexan nach 2 h vollständig ist⁷⁶, reagieren die beiden Keten-Komplexe unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. Mit Triphenylphosphin läßt sich hingegen der Keten-Ligand in Petrolether bei 60 °C unter Bildung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ⁷⁸ abspalten (10 h). Bei der Druckreaktion von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ mit Ethylen (55 atm, 80 °C, 12 h) in Benzol wird Diphenylketen gegen das Olefin ausgetauscht; es entsteht mit 21 % Ausbeute $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\pi\text{-C}_2\text{H}_4]$ ⁷⁹.

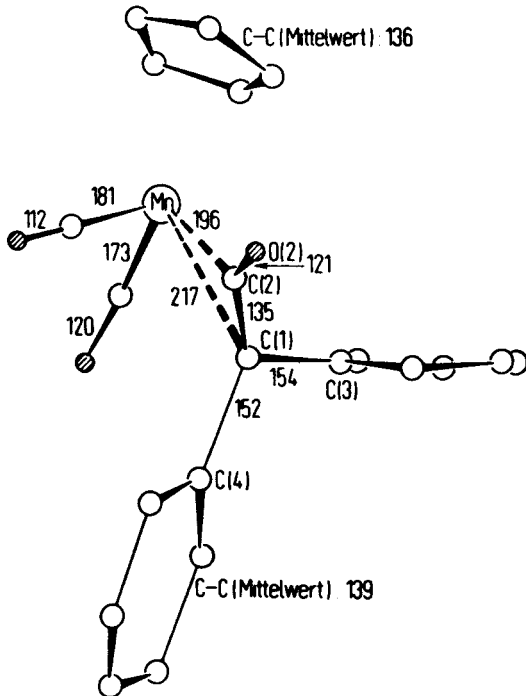
3.3 KRISTALLSTRUKTURANALYSEN DER KONSTITUTIONSISOMEREN KOMPLEXE ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂L (L= C₁₀H₁₀O= DIPHENYLKETEN BZW. BENZOYLPHENYL-CARBEN)

Um die Richtigkeit der spektroskopisch abgeleiteten Strukturvorschläge für die isomeren Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Diphenylketen) bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Benzoylphenylcarben) zu beweisen, wurden von den beiden hervorragend kristallisierenden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^{80,81}. Das Benzoylphenylcarben-Derivat stellt dabei den ersten röntgenographisch untersuchten Carben-Komplex ohne Heteroatom am Carben-Kohlenstoff dar. Der Diphenylketen-Komplex bot eine ausgezeichnete Möglichkeit, erste Strukturparameter eines metallkoordinierten Ketens verfügbar zu machen. Er gehört jetzt zu den wenigen Heterokumulene-Metall-Derivaten, für die Strukturdaten bekannt sind.

3.3.1 Molekülstruktur von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Diphenylketen).
 Out-of-plane-Deformation des komplexierten Hetero-
 kumulens

Die Struktur wurde auf der Basis von 686 unabhängigen, von Null verschiedenen Reflexdaten (Mo-K α -Strahlung; Mikrodensitometertechnik) unter Zuhilfenahme der Schweratommethode gelöst und bis zu einem konventionellen R-Wert 0.083 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Kristalldaten: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$, rel. Molekülmasse 370.3; dunkelgelbe monokline Kristalle; $a = 678(2)$, $b = 1397(2)$, $c = 1863(2)$ pm, $\beta = 99.55^\circ$, $d_{\text{rD}} = 1.40 \text{ gcm}^{-3}$, $d_{\text{ber}} = 1.41 \text{ gcm}^{-3}$ für $Z = 4$; Raumgruppe $P2_1/c$



Die folgenden Strukturdaten sind für komplexgebundenes Diphenylketen in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ charakteristisch:

1. Das Heterokumulen-Gerüst ist im Komplex nicht mehr linear ($\angle\text{C1,C2,O2} = 145^\circ$). Dabei fällt auf, daß diese Liganddeformation aus der von C1,C2,C3 und C4 aufgespannten Ebene heraus erfolgt ist; der Diederwinkel mit der Ebene C1,C2 und O2 beträgt 89° . Diese Abwinkelung ist eindeutig eine Folge der olefinartigen π -Koordination des Ketens, denn metallorganische σ -Ketenyl-Systeme der Art $\text{L}_x\text{M}-\text{C}(\text{R})=\text{C}=\text{O}$ {R= p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; M= W; $\text{L}_x = [\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$, CO, $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ } sind linear⁸¹.

2. Der C1—C2-Abstand ist mit 135(2) pm nicht nur typisch für eine C=C-Doppelbindung, sondern auch größer als in freien Ketenen (z.B. Dimethylketen⁸³: 127.1 pm). Dagegen beeinflusst die Metallkoordination des Liganden dessen C=O-Bindungslänge nicht signifikant (Dimethylketen⁸³: 117.9 pm; Komplex: 121(2) pm). Im η^2 -Ketenylsystem der Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}=\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3]$ ist die Länge der komplexierten Doppelbindung (130(4) pm) mit dem von uns gefundenen Wert vergleichbar⁸².

3. Die Abstände der beiden C-Atome C1 und C2 vom Metallatom sind deutlich voneinander verschieden (217(2) bzw. 196(2) pm), was durch sterische Wechselwirkungen eines der beiden Phenylringe mit den Metall—Carbonyl-Gruppen erzwungen werden könnte. Andererseits stimmt der Mn—C1-Abstand gut mit den für "echte" Mn—C(π -Olefin)-Systeme wie $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Norbornadien) (217 pm)⁸⁴ oder $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Methylvinylketen) (214.9 - 217.5 pm)⁸⁵ gefundenen Werte überein, während Mn—C2 vergleichsweise sehr kurz ist.

Die beträchtliche Abweichung des Liganden von der Linearität legt eine alternative Formulierung als "Metalla-Cyclopropanon"-Systeme (A) nahe, wie dies von BECK für den Platin-Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ vorgeschlagen worden ist⁶³, obgleich andererseits der sehr kurze C=C-Abstand eher dagegen spricht. Auch die Substituierbarkeit des Ketenliganden gegen Triphenylphosphin oder Ethylen⁷⁵ sollte man für eine Struktur (A) mit zwei $\sigma\text{-M}-\text{C}$ -Bindungen weniger er-

warten als für die olefin-analoge Koordinationsart (B). Die beiden Modelle stellen Grenzfälle der Strukturbeschreibung



ungesättigter Ligandensysteme in Metallkomplexen dar.

Insgesamt ähnelt die Geometrie des koordinierten Ketens sehr derjenigen von Kohlendioxid und Kohlendisulfid oder von Allen-Systemen, die in ihren Komplexen ebenfalls abgewinkelt sind⁸⁶⁻⁸⁸. Die Bindungsverhältnisse wurden dabei anhand der Geometrie eines angeregten Zustands des entsprechenden freien Moleküls interpretiert. Es gibt jedoch keinen angeregten Zustand, in dem Keten sowohl out-of-plane deformiert ist als auch gleichzeitig einen kurzen C=C-Abstand aufweist: Der niedrigste angeregte Zustand ${}^3A'$ (3A_1) mit out-of-plane-Deformation für Keten besitzt einen extrem langen C—C-Abstand (154 pm) sowie einen stark verkürzten C,C,O-Winkel (123°)⁸⁹. Die Interpretation der Übergangsmetall—Keten-Bindung scheint auf dieser Basis somit nicht möglich zu sein.

Die Metallkoordination des Heterokumulens verändert auch dessen ${}^{13}\text{C}$ -Parameter in auffallender Weise (Tab. 3): Die Resonanz des terminalen C1 erfährt eine Hochfeldverschiebung um ca. 50 ppm, während das Carbonyl-C-Atom entschirmt wird und mit seiner Resonanzlage in den Bereich der Metall—Carbonyl-Gruppen fällt. Betrachtet man das komplexierte Diphenylketen formal als zweizähligen Liganden, so wird die Struktur analogie mit den zuerst von BRUNNER⁹² beschriebenen quadratisch-pyramidalen asymmetrischen Komplexen vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L}')$ deutlich (M= Mo, W; L—L': N—N', N—C- und C—S-Chelatliganden). Die chirale Umgebung der Zentral-

Tab. 3. ^{13}C -Parameter von freiem und komplexgebundenem Diphenylketen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^a$

	δC^1	δC^2	$\delta(\text{M}-)\text{CO}$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$	δCH_3	C_1	$\delta\text{C}_6\text{H}_5$ C_o, m, p
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (= L)	47.0 ^{90,91}	201.3 ^{90,91}	-	-	-	131.4	129.9 128.3 126.9
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$	-4.1	237.5	238.0	89.0		141.8	129.4 128.8 126.3
$(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}^b$	-5.1	236.4	238.5	89.6(CH) ^c	12.7	142.8	129.6 129.1 126.3
							105.6(CCH ₃) ^c

^aGerät JOEL JNM-PS-100; Meßtemperatur +27 °C; ca. 1M-Lösungen in CDCl_3

^bIn $[\text{D}_6]\text{Aceton}$

^cIn CD_2Cl_2 : 89.4 und 89.3 (CH) bzw. 105.4 (CCH₃)

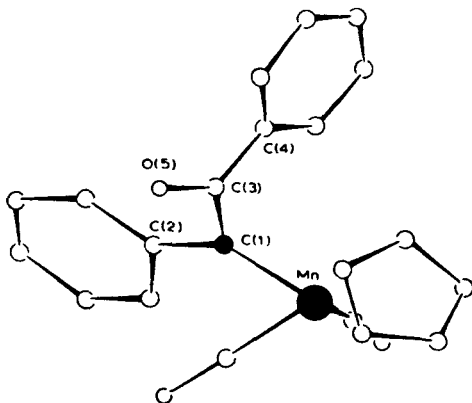
metalle in den beiden Keten-Komplexen sollte sich z.B. kernresonanzspektroskopisch nachweisen lassen. Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen aber zwischen $-55\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur für die beiden terminalen $\text{M}-\text{CO}$ -Gruppen jeweils nur ein Signal auf. Ebenso besitzen die beiden Phenylgruppen identische ^{13}C -Resonanzen für einander entsprechende Ringpositionen. Am methylsubstituierten Derivat wird der aufgrund der Molekülasymmetrie zu erwartende Diastereotopie-Effekt der α - sowie β -Positionen des C_5 -Ringes nicht beobachtet. Hieraus folgt, daß sich die enantiomeren Formen der Diphenylketen-Komplexe über symmetrische Übergangszustände rasch auf der NMR-Skala ineinander umwandeln. Der nicht-dissoziative Charakter dieser Umwandlung ist daran erkennbar, daß der Diphenylketen-Ligand unter den Bedingungen des NMR-Experiments nicht mit (4-Methylphenyl)(phenyl)keten austauscht.

3.3.2 Molekülstruktur von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Benzoylphenylcarben})$

Die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall—Carben-Komplexen, in denen der Carben-Kohlenstoff zumindest einen Heterosubstituenten X trägt, werden von starken π -Wechselwirkungen zwischen C(Carben) und X geprägt^{8,9,10,11,12}. Hieraus ergab sich die interessante Fragestellung nach der möglichen Modifizierung der Molekülparameter für den Fall, daß der Carben-Ligand keine Heterosubstituenten mehr trägt. Die von REDHOUSE³³ röntgenstrukturanalytisch ermittelte Geometrie von (Benzoylphenylcarben)(dicarbonyl)(η -cyclopentadienyl)-mangan läßt sich folgendermaßen charakterisieren:

1. Der $\text{Mn}-\text{C1}$ -Abstand ist mit $188(2)\text{ pm}$ kürzer als die bisher bestimmten $\text{Mn}-\text{C}(\text{Carben})$ -Bindungslängen, die für $\text{Mn}_2(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ ³⁴ $195(5)\text{ pm}$ und für das komplexe Carbeniat-Anion $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}^-]$ ³⁵ $196(2)\text{ pm}$ betragen. Die Differenz bewegt sich allerdings am Rande der statistischen Signifikanz. Der geschätzte $\text{Mn}-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungsabstand von 215 pm ³⁵ verdeutlicht die beträchtliche Verkürzung der Metall—Carben-Bindung in den drei genannten Beispielen.

2. Der Phenylsubstituent C(Carben)—Phenyl ist praktisch coplanar mit dem durch C1,C2,C3 und Mn definierten Carben-System; der Diederwinkel beträgt 4.7° . Diese Anordnung schafft die Voraussetzung für eine nahezu ideale Wechselwirkung zwischen dem Ring- π -System und dem p_z -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms, denn die Überlappung beider Orbital-Systeme nimmt nur mit dem Cosinus des Interplanarwinkels ab. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die mögliche Mesomeriestabilisierung noch 99.6 % vom Maximalbetrag annehmen kann! In $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{101}$ sind die Phenyl-Ringe zu ca. 42° gegen das Carben-C-Orbital verdrillt, was immer noch eine 74%-Überlappung zuläßt. Die Größe des Interplanarwinkels stellt somit ein ungleich besseres Kriterium für π -Wechselwirkung dar als etwa der C(Carben)—C(Phenyl)-Abstand, der im vorliegenden Fall 147(2) pm beträgt und dem für eine $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—C}(\text{sp}^2)$ -Bindung allgemein ak-



zeptierten Wert von 148 pm ziemlich nahekommt. Die Abstände C1—C3 und C3—C4 betragen 149(3) pm. Die C(Carben)—Phenyl-Bindungslängen wurden für $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ zu 145(2) bzw.

151(2) pm ermittelt¹⁰¹.

3. Die Ebenen C1,C2,C3,Mn und C1,C3,C4,O5 stehen nahezu senkrecht aufeinander (Interplanarwinkel 86.8°), was eine Wechselwirkung zwischen der Benzoylgruppe und dem Carben-C-Atom nicht mehr zuläßt.

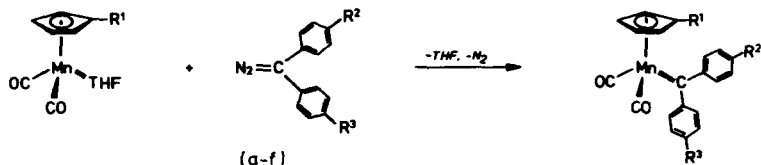
Kristalldaten: C₂₁H₁₅MnO₃, rel.Molekülmasse 370.3; rote, monokline Kristalle; a = 711(20), b = 1087(20), c = 2194(20) pm, β = 93.5(2)°, d_x = 1.41 gcm⁻³, d_{ber} = 1.45 gcm⁻³ für Z = 4; Raumgruppe P2₁/n. R = 8.5 %.

Aus den Strukturdaten folgt, daß eine Mesomeriestabilisierung des Carbens durch das 6π-Elektronensystem der direkt an das Carben-C-Atom gebundenen Phenylgruppe aufgrund des sehr kleinen Interplanarwinkels möglich ist, röntgenographisch aber in einer etwaigen Verkürzung der betreffenden Bindungslänge nicht nachgewiesen werden kann. Ein derartiger Nachweis anhand von Bindungslängen dürfte auch in der Zukunft an anderen nicht-heteroatomstabilisierten Carben-Komplexen wegen der bekannten Invarianz der C(sp²)—C(sp²)-Abstände nicht möglich sein.

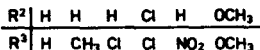
3.4 REAKTIONEN MIT DIPHENYLDIAZOMETHAN UND SEINEN DERIVATEN

Die Mangan—THF-Komplexe (η-RC₅H₅)Mn(CO)₂THF [R = H, CH₃] reagieren mit Diphenyldiazomethan (a) und seinen *para*-substituierten Derivaten (b-f) bei Raumtemperatur in THF-Lösung unter langsamer Stickstoffentwicklung, die meist nach 24 h beendet ist. Aus den Rohprodukten isoliert man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Carben-Komplexe (η-R¹C₅H₅)Mn[C(p-R²C₆H₄)(p-R³C₆H₄)](CO)₂, die bei Tieftemperatur-Kristallisation in Form luftstabiler, metallisch glänzender, grüner Kristalle analysenrein anfallen [R²/R³ = H/H, H/CH₃, H/Cl, Cl/Cl, H/NO₂, OCH₃/OCH₃]⁵⁷. Als Nebenprodukte isoliert man in allen untersuchten Fällen die entsprechen-

den symmetrischen Azine, deren Bildung als Angriff eines intermediär freigesetzten Carben-Fragments auf unveränderte Diazoverbindung erklärt wird⁶. Um das intermediär auftretende Carben an einer schnellen Weiterreaktion zu organischen Folgeprodukten zu hindern, nutzten wir den Befund, daß Schwermetalle die reaktiven Carbene stabilisieren^{9,6}. Der Zusatz von Kupferpulver bewirkt tatsächlich eine beträchtliche Ausbeutesteigerung für die neuen Carben-Komplexe (Tab. 51). An diesem Effekt ist auch eine Katalysatorfunktion beteiligt: Kupfer induziert die Stickstoffeliminierung aus den Diazokomponenten^{9,6}, was Verkürzung der effektiven Reaktionszeit bedeutet. Die eingesetzten Mangan-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ sind nämlich thermisch nicht sonderlich stabil, sondern zersetzen sich irreversibel, wenn ihnen nach ihrer Bildung aus den Stammmcarbonylen $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$, nicht alsbald geeignete Reaktionspartner zugeführt werden^{5,5}.



$R^1 = \text{H, CH}_3$



Infrarot-Spektren

Da die CO-Valenzschwingungen in Metallkomplexen besonders empfindlich auf die Veränderung der Ladungsdichte am Zentralmetall ansprechen, eignen sich die ν CO-Frequenzen sowie die Valenzkraftkonstanten k gut zur Abschätzung der durch neue Liganden im Vergleich zum Bezugsliganden Kohlenmonoxid hervorgerufenen Veränderungen im Komplex⁷⁷. Tab. 4 enthält die ν CO-Frequenzen, die unkorrigierten Valenzkraftkonstanten k ⁷⁷ und die CO/CO-Wechselwirkungskonstanten k_i ⁷⁷ der Carben-Komplexe $(\eta-R^1C_5H_4)Mn(CO)_2[C(p-R^2C_6H_4)(p-R^3C_6H_4)]$ sowie der unsubstituierten Carbonyle $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ⁹⁸ und $(\eta-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ ⁹⁸. Während der schwache +I-Effekt einer $p-CH_3$ -Gruppe keinen Einfluß auf die ν CO-Frequenzen hat, setzt sich der von den $p-Cl$ - und $p-NO_2$ -Substituenten verursachte Elektronenabzug vom Carben-Kohlenstoffatom auch auf das Zentralmetall fort und führt zu einer Erhöhung der ν CO-Frequenzen sowie der zugehörigen Valenzkraftkonstanten k . Dagegen bleiben die k_i -Werte nahezu unverändert. Die Einführung von $p-OCH_3$ -Gruppen in die Phenylreste zieht als Folge der erhöhten Elektronendichte am Mangan eine deutliche niederfrequente Verschiebung der ν CO-Frequenzen nach sich; gleichzeitig werden die C=O-Bindungen geschwächt. Wie ein Vergleich mit den CO-Verbindungen $(\eta-RC_5H_4)Mn(CO)_3$ ergibt, sind die Carben-Liganden insgesamt bessere σ -Donatoren und schlechtere π -Akzeptoren als Kohlenmonoxid. Andererseits sind sie vergleichbar gute π -Akzeptoren wie Methoxyphenylcarben^{99,102}, Dimethylcarben⁵¹ und Methylphenylcarben⁵¹.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 5) machen die gleichen Zusammenhänge wie die IR-Spektren sichtbar: Da mit abnehmender Elektronendichte am Zentralmetall die abschirmende Wirkung des Manganatoms auf die C₅H₅-Protonen ebenfalls abnimmt, verschiebt sich deren Absorptionssignal nach tieferem Feld, wenn der Carben-Ligand elektronenziehende Substituenten trägt. Aus dem gleichen Grund beobachtet man eine

Tab. 4. VCO-Frequenzen und Kraftkonstanten k sowie k_i der Carben-Komplexe $(\eta\text{-R}^1\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{p-R}^2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{p-R}^3\text{C}_6\text{H}_4)]$ sowie isostruktureller Vergleichsverbindungen^a

R ¹	R ²	R ³	VCO-Frequenzen		Kraftkonstanten ^b	
			A ₁	B ₁	k	k _i
H	H	H	1977	1919	15.33	0.45
H	H	CH ₃	1976	1920	15.36	0.47
H	Cl	Cl	1985	1927	15.46	0.46
H	H	NO ₂	1988	1930	15.50	0.46
CH ₃	H	H	1976	1915	15.29	0.48
CH ₃	H	CH ₃	1975	1915	15.28	0.47
CH ₃	H	Cl	1978	1918	15.33	0.47
CH ₃	Cl	Cl	1981	1921	15.38	0.48
CH ₃	H	NO ₂	1986	1927	15.47	0.47
CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	1968	1909	15.18	0.46
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2]^{51}$			1974	1910		
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^{51}$			1980	1918		
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^{182}$			1960	1897		

^aIn *n*-Hexan-Lösung; alle VCO-Frequenzen sind sehr stark und gleichintensiv.

^bKraftkonstanten in *m*dyn/Å.

Zum Vergleich: $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3^{98}$: 2035 (A₁), 1953 (E)
 $k = 15.84$, $k_i = 0.44$

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3^{98}$: 2030 (A₁), 1946 (E)
 $k = 15.74$, $k_i = 0.45$

Tab. 5. ¹NMR-Parameter der Carben-Komplexe (η-R¹C₅H₅)Mn(CO)₂[C(p-R²C₆H₄)(p-R³C₆H₄)]^a

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	τC ₅ H ₅	τC ₄ H ₄ ^b	τCH ₃ C ₅ H ₅	τCH ₃ (Carbenligand)	τPhenyl
H	H	H	H	15.12 (5)	-	-	-	m2.7-3.2 (10)
H	H	CH ₃	CH ₃	15.06 (5)	-	-	17.70 (3)	m2.7-3.3 (9)
H	Cl	Cl	Cl	15.00 (5)	-	-	-	m2.85 ^c (8)
H	H	NO ₂	NO ₂	14.97 (5)	-	-	-	m2.6-3.1(7) u. m1.87 ^c (2)
CH ₃	H	H	H	-	15.25 (4)	18.18 (3)	-	m2.6-3.2 (10)
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-	15.23 (4)	18.20 (3)	17.74 (3)	m2.6-3.5 (9)
CH ₃	H	Cl	Cl	-	15.20 (4)	18.20 (3)	-	m2.90 ^c (9)
CH ₃	Cl	Cl	Cl	-	15.15 (4)	18.15 (3)	-	m2.85 ^c (8)
CH ₃	H	NO ₂	NO ₂	-	15.10 (4)	18.10 (3)	-	m2.6-3.1 (7) u. m1.85 ^c (2)
CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	-	15.27 (4)	18.18 (3)	16.18 (3)	m3.08 ^c (8)
(η-C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂				15.04	-	-	-	-
(η-CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₂				-	15.27 (4)	18.05 (3)	-	-

^aIn [D₆]Aceton. ^bDie Signale erscheinen als Pseudosingulets. ^cZentrum eines Multipletts.

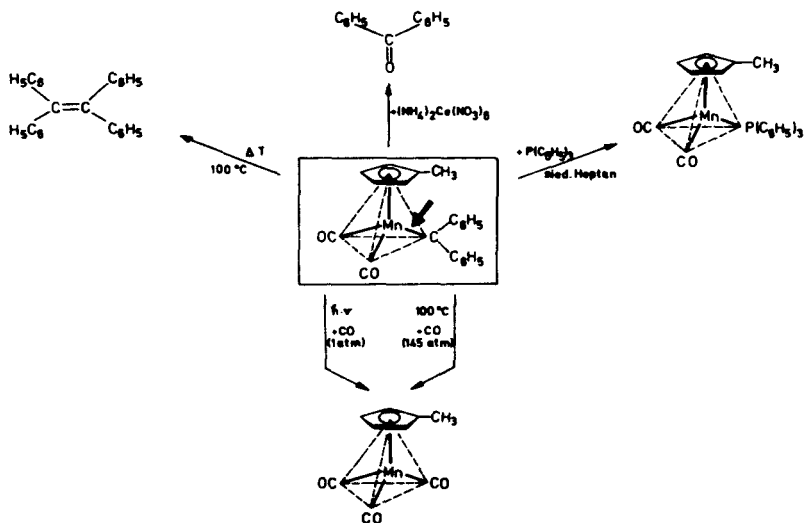
entsprechende Verschiebung der C_5H_6 -Signale, während die elektronenspendenden $p-OCH_3$ -Gruppen zu einer Hochfeldverschiebung führen.

3.5 ABSPALTUNG DES CARBEN-LIGANDEN

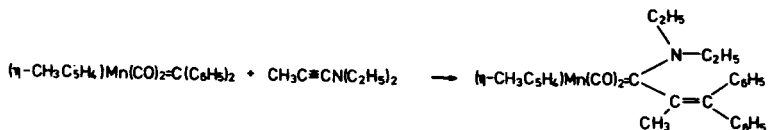
Am Beispiel von (Diphenylcarben)(dicarbonyl)(η -methylcyclopentadienyl)mangan wurden einige Reaktionen durchgeführt, in denen die Bindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Zentralmetall aufgespalten wird:

□ *Triphenylphosphin* wird in siedendem n-Heptan gegen den Carben-Liganden unter Bildung von $(\eta-CH_3C_5H_5)_2Mn(CO)_2[P(C_6H_5)_3]^{78}$ ausgetauscht.

□ *Kohlenmonoxid* vermag weder photolytisch bei Atmosphärendruck noch unter thermischen Hochdruckbedingungen das Diphenylcarben zum (komplexgebundenen) Diphenylketen zu carbonylieren. Es kann nur $(\eta-CH_3C_5H_5)_2Mn(CO)_3$ isoliert werden.



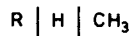
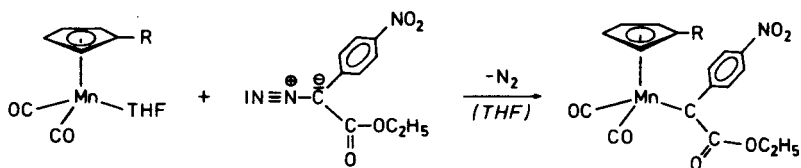
- Mit Ammoniumcer(IV)-nitrat tritt eine für Carben-Komplexe typische Reaktion ein¹⁰³: Der organische Ligand wird vom Zentralmetall unter Bildung von Benzophenon oxidativ abgelöst.
- Thermolyse bei 100 °C führt zur Abspaltung und Dimerisierung des Carben-Liganden. Tetraphenylethylen wurde unter denselben Bedingungen auch aus (Diphenylcarben)pentacarbonylwolfram erhalten¹⁰⁴.
- Insertion von 1-Diethylaminopropin in die Mn—C(Carben)-Bindung: Über eine weitere, unter Spaltung der Mn—C(Carben)-Bindung verlaufende Reaktion berichteten kürzlich DÖTZ und PRUSKIL¹⁰⁵: (Diphenylcarben)(dicarbonyl)(η -methylcyclopentadienyl)mangan reagiert mit 1-Diethylaminopropin in siedendem n-Hexan ebenso wie die analogen Methoxymethyl- bzw. Methoxyphenylcarben-Derivate (η -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂[C(OCH₃)R] [R= CH₃, C₆H₅] unter formaler Insertion des Alkins in die Metall—Carben-Bindung. Der dabei in 52 % Ausbeute entstehende Styrylcarben-Komplex kann auf andere Weise nicht dargestellt werden, so daß diese spezielle Variante der Carben-Umwandlung präparativ nützlich werden könnte.



3.6 METALLKOORDINATION VON ETHOXYCARBONYL(4-NITROPHENYL)CARBEN

Das neue Verfahren zur Synthese von Übergangsmetall—Carben-Komplexen ließ sich auch auf den einfach zugänglichen (4-Nitrophenyl)diazoessigsäure-ethylester anwenden¹⁰⁵. Dabei war

die mit Hilfe anderer Methoden nicht realisierbare Komplexstabilisierung eines Carbens möglich, dessen zentrales sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom eine Estergruppe trägt:



[Ethoxycarbonyl(4-nitrophenyl)carben]dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- bzw. -(η -methylcyclopentadienyl)mangan stellen fahlgrüne, mäßig luftstabile Schuppen dar, die sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 106 bzw. 117 °C schlagartig zersetzen. In polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Aceton gelöst sind sie sehr oxidationsempfindlich.

Die Verbindungen wurden anhand der analytischen Daten, der Infrarot-, $^1\text{H-NMR}$ - sowie der Massenspektren charakterisiert. Der lokalen Symmetrie C_{2v} entsprechend weisen die Komplexe jeweils zwei intensive Banden im Valenzschwingungsbereich metallkoordinierter terminaler Carbonylgruppen auf (R= H: 2005 sst und 1940 sst; R= CH₃: 2001 sst und 1935 sst [CHCl₃]). Aus dem Vergleich der Frequenzlage der kurzwelligen A_1 -Absorption mit denen der Stammverbindungen (η -C₅H₅)Mn(CO)₂ bzw. (η -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂, resultiert annähernde Übereinstimmung des σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnisses des Carbenester-Liganden und einer Carbonylgruppe. Fast unverändert gegenüber der freien Diazoverbindung treten die Valenzschwingungen der Esterfunktion bei 1685 st bzw. 1681/cm st (KBr) auf. Infolge ihrer geringen

Flüchtigkeit können von den beiden Carben-Komplexen Massenspektren nur unter relativ starker thermischer Beanspruchung aufgenommen werden, was dann zu teilweiser Zersetzung führt. So tritt in den Spektren selbst von mehrfach nachgereinigten Präparaten neben den charakteristischen Peaks für die Carben-Komplexe stets der Molekülpeak von (4-Nitrophenyl)-essigsäure-ethylester ($m/e = 209$) auf, dessen Bildungsweise bisher ungeklärt ist (Tab. 6).

Tabelle 6. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]$ und $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^{\text{a}}$

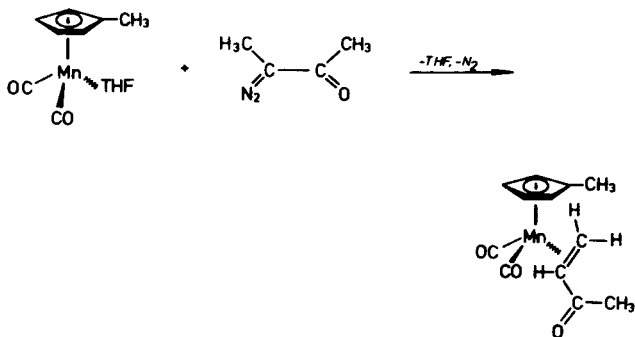
	$\tau\text{C}_5\text{H}_5$	$\tau\text{C}_5\text{H}_4$	$\tau\text{CH}_3(\text{Ester})$	$\tau\text{CH}_3(\text{Ring})$	τCH_2	$\tau\text{C}_6\text{H}_4$
R=H	$^14.97(5)$	-	$^38.70(3)$	-	$^45.76(2)$	$^{\#}2.23(4)$
R=CH ₃	-	$^{\#}5.42(4)$	$^38.50(3)$	$^19.07(3)$	$^46.07(2)$	$^{\#}2.62(4)$

^aIn CDCl_3 gg. ext.-TMS (12 % in CDCl_3)

3.7 BILDUNG EINES π -OLEFIN-KOMPLEXES AUS 3-DIAZO-2-BUTANON

Ersetzt man die beiden Phenyl-Gruppen von Benzoylphenyldiazomethan durch Methyl-Reste, so gelangt man zum 3-Diazo-2-butanon ("Acetylmethyldiazomethan"). Wirkt dieses unter denselben Bedingungen wie die zuvor beschriebenen Homologen auf den THF-Komplex $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ein, so entwickelt sich wiederum Stickstoff. Die Reaktion liefert aber nicht den erwarteten Acetylmethylcarben-Komplex $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{CRR}']$ [R= CH₃, R'= C(=O)CH₃], sondern vielmehr eine konstitutionsisomere Koordinationsverbindung, in der 3-Butanon(2) (Methylvinylketon) über seine olefinische Doppelbindung an das Zentralmetall gebunden ist. Die Bildung des α,β -ungesättigten Ketons ist auf eine Wasserstoff-Wanderung innerhalb des Carben-Fragments $[\text{C}(\text{CH}_3)[\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$ zurückzuführen, die bei geeig-

net substituierten α -Diazoketonen häufig beobachtet wird^{3,6,168}. Im vorliegenden Fall dürfte dieser Prozeß nicht am freien Carben, sondern eher an dessen Metallkomplex ablaufen: FISCHER und HELD erhielten nämlich beim Versuch die Pentacarbonyl[alkyl(phenyl)carben]wolfram-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{CH}_2\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ [R= H, CH=CH₂, n-C₃H₇] nach dem Schema $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5] \rightarrow (\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]^- \rightarrow (\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{CH}_2\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ zu synthetisieren, ebenfalls nur die konstitutionsisomeren π -Olefin-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}(\text{HRC}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$, deren Bildung aus einem H-Transfer innerhalb des Liganden resultiert¹⁶⁹.



Zusammensetzung und Struktur des Vinylketon—Mangan-Komplexes wurden elementaranalytisch sowie mithilfe spektroskopischer Methoden ermittelt: Das IR-Spektrum [n-Hexan] weist im Frequenzbereich terminaler Carbonyl-Gruppen zwei gleichintensive Valenzschwingungsbanden bei 1980 und 1920/cm auf, was Monosubstitution von $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ hinreichend belegt. Die Keto-Gruppe des Liganden ruft eine schwache Absorption bei 1678/cm hervor. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Aceton) fallen die Resonanzen der C₅H₄-Protonen in ein scharfes Signal bei

$\tau = 5.37$ ppm zusammen; die Protonen der ringgebundenen Methyl-Gruppe absorbieren bei $\tau = 8.05$ ppm, die der Methyl-Gruppe des Olefin-Liganden bei $\tau = 7.95$ ppm. Die Signale der Olefin-Protonen ergeben Multipletts zwischen $\tau = 7.0 - 7.8$ ppm. Auch das Massenspektrum bestätigt die Formel $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}$ (Tab. 55). Präparative Bedeutung dürfte der Darstellung von π -Olefin-Komplexen aus Diazoalkanen nicht zukommen, denn auch der beschriebene Komplex ist einfacher aus $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ in direkter Reaktion photochemisch zugänglich¹⁷⁰.

4. PRÄPARATIVE EINORDNUNG DER DIAZO-METHODE ZUR SYNTHESE VON ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXEN

Die enorme Aktivität auf dem Gebiet der Übergangsmetall—Carben-Komplexe führte zur Entwicklung zahlreicher Darstellungsmethoden, die sich im wesentlichen auf vier Syntheseprinzipien zurückführen lassen (vgl.⁸⁻¹²):

1. Aufbau des Carben-Liganden am Metallsubstrat durch Umfunktionalisierung einer bereits bestehenden Metall—Kohlenstoff-Bindung

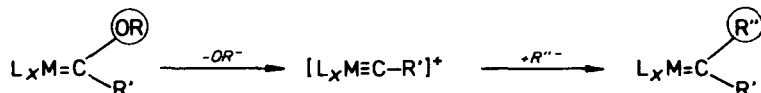
Dieses Verfahren läßt sich auf Metall—Carbonyl-, —Thiocarbonyl-¹⁰⁶, —Isonitril-, —Imidoyl-, —Carbamoyl-, —Schwefelkohlenstoff-¹⁰⁷, —Acetyl- und —Alkyl-Systeme anwenden. Gemessen an der Zahl bisher synthetisierter Verbindungen nimmt die von FISCHER und seiner Schule entdeckte und ausgebaute Methode der Umwandlung einer (Metall—) Carbonyl-Gruppe in eine Carben-Funktion die dominierende Rolle ein. Das naheliegende Verfahren der Deprotonierung von σ -Alkyl-Komplexen wird seit vielen Jahren angestrebt, führt aber im Zuge der bevorzugten β -Eliminierung gewöhnlich zu π -Olefin-Komplexen*. Erst SCHROCK konnte mit der

*Eine Ausnahme ist der stabile kationische Benzocyclobutadienyliden—Eisen-Komplex $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{C}_6\text{H}_6\}$, der keine β -Eliminierung erleidet¹⁰⁸.

Synthese eines ersten stabilen, einkernigen CH_2 -Komplexes mit Tantal als Zentralmetall dieser Methode zu einem überzeugenden Erfolg verhelfen^{109, 110}.

2. Substituenten-Austausch am (Metall—)Carben-System

Dieser Weg wurde für die bereits zitierte Darstellung von Diarylcarben-Komplexen von Chrom⁵² und Wolfram^{50, 101} aus den (Alkoxy)arylcarben-Systemen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{C}_6\text{H}_5]$ durch Umsetzung mit Lithiumaryl-Verbindungen und nachfolgende saure Solvolyse beschrieben. Auch die Homologisierung von Carben-Liganden gehört im weiteren Sinne dazu^{104, 510}. Eine noch größere Anwendungsbreite dürfte das noch relativ neue Carben/Carbin/Carben-Verfahren



gewinnen, das die Synthese anderweitig bisher nicht zugänglicher Diarylcarben-Komplexe sowie längerkettiger Alkoxywie auch z.B. im Phenylring substituierter Aryloxycarben-Komplexe erlaubt¹¹⁴⁻¹¹⁶. Auch Pseudohalogen-substituierte Carben-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}]$ [M= Mn, Re; X= CN, SCN] konnten neuerdings auf diese Weise erhalten werden¹¹⁷.

3. Die Carben-Übertragung $\text{L}_x\text{M}-\text{CRR}' \rightarrow \text{L}_x\text{M}'-\text{CRR}'$ scheint eine nützliche Ergänzung für die Synthese derjenigen Verbindungen zu sein, in denen die zugrundeliegenden Carbonyle $\text{M}'(\text{CO})_x$ den Primärschritt der konventionellen FISCHER-Carben-Synthese nicht überstehen. Beschrieben wurde diese Methode sowohl in der thermischen als auch in der photochemischen Variante^{9, 137}. Die Carben-Transfer-Reaktion ist auch für den Aufbau von μ -Methylen-Komplexen geeignet^{9, 137}.

4. Die Einführung eines Carben-Liganden in ein Metallsubstrat aus geeigneten organischen Carben-Vorstufen konnte bisher auf elektronenreiche Olefine¹¹³, elektronenreiche geminale Dichloride, C-Halogenamine, Imidazolium-Salze, Formamidiniumchloride¹¹² und Thiocarbonate¹¹¹ mit wechselndem Erfolg angewendet werden.

Die in dieser Arbeit beschriebene Diazo-Methode gehört dem letzten Syntheseprinzip zu. Sie greift auf die *a priori* naheliegendste Möglichkeit zur Synthese von Übergangsmetall—Carben-Komplexen zurück, indem sie den intakten Carben-Liganden von einer aliphatischen Diazoverbindung auf ein Komplexfragment überträgt. Am Beispiel der Mangan—Tetrahydrofuran-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ [R= H, CH₃] konnte dieses sehr frühzeitig diskutierte Verfahren²⁰ erstmals im präparativen Maßstab realisiert werden^{10,57,105}. Eng verwandt hiermit ist die Synthese von Übergangsmetall—Methylen-Komplexen, die sich durch brückengebundene Carben-Funktionen auszeichnen; hierüber wird im folgenden Kapitel berichtet.

Es darf jedoch bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht übersehen werden, daß die Diazo-Methode zur Synthese von Carben-Komplexen insbesondere deswegen einer gewissen Beschränkung unterliegt, als Diazoalkane eine bunte Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten zulassen. Wie sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit herausstellen wird, verschafft gerade dieser Umstand den aliphatischen Diazoverbindungen ein breit gefächertes synthetisches Potential in der metallorganischen Chemie.

2. Kapitel

SYNTHESEN VON ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXEN

Seit der Entdeckung des ersten stabilen Übergangsmetall—Carben-Komplexes durch FISCHER und MAASBÖL¹¹⁸ im Jahre 1964 wurden Hunderte von weiteren Vertretern dieser faszinierenden, in der modernen metallorganischen Chemie eine Schlüsselfunktion ausübenden Verbindungsklasse nach verschiedenen Methoden dargestellt. Umso überraschender ist der noch immer verhältnismäßig geringe Bekanntheitsgrad von Carben-Systemen, die mit ihrem zentralen Kohlenstoffatom nicht nur an ein Metallatom gebunden sind, sondern zwei Komplexfragmente miteinander verbrücken. Durch Verwendung aliphatischer Diazoverbindungen konnten wir eine Serie sehr stabiler μ -Methylen-Komplexe vom Typ $[L_xM]_2CRR'$ in der Reihe der Mangan-, Cobalt- und Rhodium-Carbonyle synthetisieren, unter denen sich auch die ersten Beispiele verbrückter CH_2 -Komplexe befinden¹¹⁹⁻¹²². Im Verlaufe dieser Arbeiten entdeckten wir auch in einigen *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoffen die Fähigkeit zur Bildung von einfachen μ -Methylen- bzw. μ -Methyliden—Metall-Derivaten^{120, 122}.

1. ALLGEMEINE ANMERKUNGEN ZUR NOMENKLATUR VON CRR'- und CR-SYSTEMEN

Eine Nomenklatur für Metallkomplexe mit Carbenen, $[CRR']$, als Liganden wurde naturgemäß erst nach der erfolgreichen Synthese erster Vertreter dieser Substanzklasse aktuell¹¹⁸. Da hierbei ein komplexiertes Carben zumindest ein charakteristisches Strukturmerkmal bildet, führte FISCHER die inzwischen allgemein akzeptierte Carben-Nomenklatur ein. Sinngemäß wurden die vor wenigen Jahren im gleichen Arbeitskreis entdeckten metallkoordinierten Carbene, $L_xM\equiv C-R$, als Carbin-Komplexe bezeichnet^{123, 110}. Da die Nomenklatur-Regeln der IUPAC die CRR'- sowie CR-Komplexe noch nicht ausdrücklich erfassen, erscheint an dieser Stelle eine Anmerkung zum Problem einer rationellen und einheitlichen Benennung dieser Stoffklassen angebracht.

1.1 KOMPLEXE MIT CRR'-LIGANDEN.

a) Bei Koordination eines Carbens an ein Metallfragment unter Bildung monomerer Spezies der Art $L_xM=CRR'$ kommt dem Carben-Kohlenstoffatom aufgrund der Ergebnisse zahlreicher Röntgenstrukturanalysen an Derivaten mit den verschiedensten Übergangsmetallen sowie R- und R'-Liganden sp^2 -Charakter zu^{8-12, 124}.

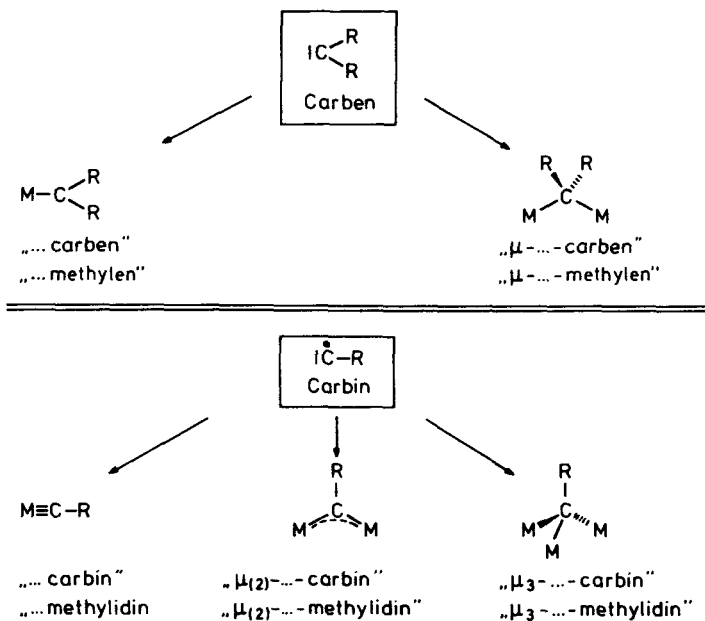
b) In der verbrückten Form $L_xM-CRR'-ML_x$ ist das an zwei Metalle gebundene ursprüngliche Carben-C-Atom annähernd sp^3 -hybridisiert^{120, 122, 125}.

Die IUPAC-Nomenklatur¹²⁶ geht bei der Benennung metallorganischer Komplexverbindungen* von der Konstitution des Liganden aus, der für alle Koordinationsarten seinen Stammmamen beibehält. Danach ist z.B. Kohlenmonoxid grundsätzlich ein "Carbonyl"-Ligand ohne Rücksicht auf terminalen ("carbonyl") oder brückenbildenden Charakter (" μ -carbonyl" bzw. " μ_3 -carbonyl") [Regel 7.323]. Somit sind etwa die Hybridisierung des Haftatoms oder die Art oder gar "Stärke" der Bindungen zu einem oder mehreren Metallen keine Nomenklatur-Kriterien. Was die CRR'-Liganden betrifft, so sind sie als zweiwertige Kohlenstoffradikale $|CRR'$, die sich von einwertigen acyclischen Kohlenwasserstoff-Radikalen durch Abzug eines Wasserstoffatoms ableiten, als "...alkyliden"-Derivate zu bezeichnen; für das unsubstituierte $|CH_2$ -Radikal wird der Name "Methylen" beibehalten [Regel A 4.1]. $|CH(CH_3)$ ist danach "Ethyliden", während $|C(CO_2CH_3)_2$ "Bis(methoxycarbonyl)methylen" ist¹²⁷.

Nach dieser Konzeption sollten alle CRR'-Liganden in Metallkomplexen den Stammmamen "...-methylen" bzw. "...alkyliden" erhalten, wobei die Koordinationsart durch die μ -Nomenklatur bereits eindeutig festgelegt ist [Regeln 7.611 und 7.612]¹²⁶. Angesichts der im Vergleich zu $L_xM-CRR'-ML_x$ -Komplexen viel größeren Zahl bisher bekannter $L_xM=CRR'$ -Verbindungen (für die sich die Carben-Nomenklatur eingebürgert hat) und um

*Der allgemeinen Gepflogenheit entsprechend, verwenden wir die Bezeichnungen "metallorganische Komplexverbindungen", "Metallkomplexe" und "Koordinationsverbindungen" synonym.

einer endgültigen IUPAC-Regelung nicht vorzugreifen, verwenden wir im folgenden die "...-carben"- und "...-methylen"-Bezeichnungen für alle Koordinationsarten synonym.



1.2 KOMPLEXE MIT CR-LIGANDEN

Die gleichen Argumente sind auf das Nomenklaturproblem der Carbin-Komplexe anwendbar: $\dot{\text{C}}-\text{R}$ -Radikale können im Zuge ihrer Komplexierung drei prinzipiell verschiedene Strukturtypen ausbilden:

a) Ist das Carbin (Methylidin) über sein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom an ein Metallzentrum koordiniert, so kommt es zum Aufbau einer Struktur $L_x\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}$, für die eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung charakteristisch ist^{10, 123, 410}.

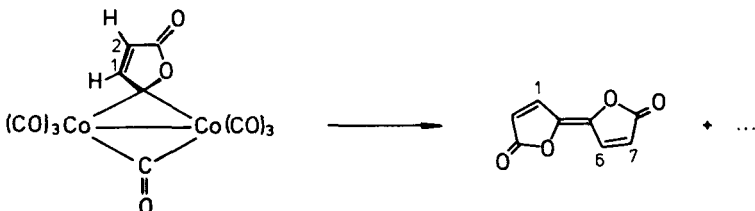
b) Wirkt ein Fragment C—R als einfacher Brückenligand, so muß es in einer Struktur $L_xM-C(R)-ML_x$ zwei Metallatome über ein annähernd sp^2 -hybridisiertes μ -C-Atom miteinander verknüpfen.

c) Bei einer in $[L_xM]_3C-R$ vorliegenden Koordination an drei Metallatome befindet sich das (nahezu) sp^3 -hybridisierte koordinativ gesättigte Kohlenstoffatom in (verzerrt) tetraedrischer Umgebung.

Während vom dreikernigen Strukturtyp $[L_xM]_3C-R$, insbesondere in der Chemie der Cobaltcarbonyle^{128, 113}, seit etwa 20 Jahren zahlreiche Beispiele als " μ_3 -Alkylidin-Komplexe" bekannt sind, wurden die dem einkernigen Typ $L_xM\equiv C-R$ zugehörigen Verbindungen in Analogie zu Carben-Komplexen sowie aufgrund der an Alkin erinnernden $M\equiv C$ -Dreifachbindung als Carbin-Komplexe bezeichnet. FISCHER versteht darunter "Verbindungen, bei denen (1) ein Carbin-Molekül (CR) als Ligand an ein Metall gebunden ist, (2) das Carbinkohlenstoffatom weitgehendst sp -hybridisiert ist und (3) die Bindung zwischen Metall und Carbin-Kohlenstoff Dreifachbindungscharakter besitzt oder zumindest wesentlich kürzer als eine Doppelbindung ist" (Zitat aus l.c.¹¹⁰, Seite 72). Diese Definition beschränkt die "Carbin"-Nomenklatur auf einkernige Komplexe $L_xM\equiv C-R$. Nach der IUPAC-Nomenklatur wären dagegen alle Kohlenstoffradikale $\dot{C}-R$ durch das Suffix "-methylidin" (z.B. "-phenylmethylidin" für $L_xM\equiv CC_6H_5$ bzw. " μ -phenylmethylidin" für $L_xM-C(C_6H_5)-ML_x$ sowie " μ_3 -phenylmethylidin" für $[L_xM]_3CC_6H_5$) zu charakterisieren [Regel A 4 in Verbindung mit Regel 7.61]. Die konsequente Anwendung eines rationalen Nomenklatorsystems auf alle Arten koordinierter $\dot{C}-R$ -Spezies ist insofern schwierig, als bereits eine vergleichbare Anzahl von $L_xM\equiv C-R$ - und $[L_xM]_3C-R$ -Verbindungen als "Carbin-" bzw. " μ_3 -Methylidin-Komplexe" in die Literatur eingegangen sind. Wir verwenden daher beide Begriffe wiederum synonym. Wenig sinnvoll für den Strukturtyp $[L_xM]_3C-R$ ist jedenfalls die in einem Einzelbeispiel verwendete Bezeichnung "Metalloccarben-Komplex"¹²⁹, vor allem weil sie das Auffinden von CR-Komplexverbindungen in der Literatur unnötig erschwert.

2. BISHER BEKANNTE μ -METHYLEN—ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

Ein cyclischer Heteromethylen—Cobalt-Komplex, offenbar der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, konnte bereits Ende der Sechziger Jahre in geringen Mengen aus dem Dreikomponentensystem $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ (70 °C/190 atm CO-Druck) isoliert werden. Sein Strukturcharakteristikum ist ein methylenartig verbrückter, planarer γ -Butyrolacton-Ligand mit sp^3 -hybridisiertem Methylen-C-Atom¹³⁰⁻¹³². Verbindungen dieser Art sind für die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Bildung von Bisfuranidion aus

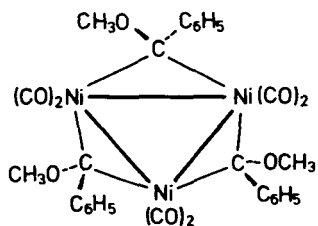


Acetylen und Kohlenmonoxid verantwortlich, das sich unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in Ausbeuten bis zu 70 % vorwiegend in seiner *trans*-Form bildet¹³³⁻¹³⁶. Unter Verwendung von substituierten Alkinen konnte kürzlich anhand einer detaillierten Produktanalyse nachgewiesen werden, daß sich der Aufbau der entsprechenden Bislactone in der Koordinationssphäre der Metallzentren durch konsequente Acetylen/Kohlenmonoxid-Addition vollzieht und nicht über die freien Carbene verläuft⁵⁰⁵. Verwendet man nämlich Methylacetylen, so treten nicht nur die isomeren 2.6-Dimethyl-bisfuranidione auf, sondern auch die 2.7-disubstituierten Derivate, deren Bildung aus den stereochemisch einheitlichen μ -Methylen-Komplexen [CH_2 , an der C_1 -Position] mit der Annahme einer Carben-Dimerisierung nicht vereinbar ist.

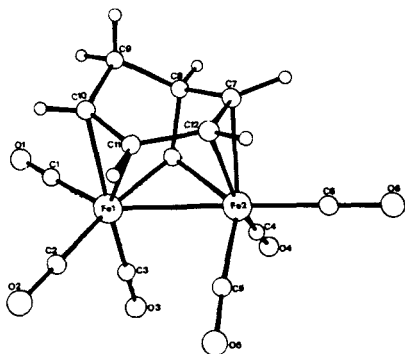
Die katalytische Hydrierung der unsubstituierten μ -Methylen-Verbindung $\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_7]$ führt unter Ablösung des Brückenliganden zu einem Gemisch aus γ -Butyrolacton und Buttersäure⁵⁰⁶. Eine Reihe substituiertes metallorganischer Lactone desselben Strukturtyps ist auch durch Druckcarbonylierung der

η^2 -Acetylen-Komplexen $(R^1C\equiv CR^2)[Co_2(CO)_6]$ bei erhöhten Temperaturen in guten Ausbeuten zugänglich⁵⁰⁴.

Ein dreikerniger μ -(Methoxy)phenylmethylen-Komplex bildet sich durch Carben-Übertragung von $(\eta-C_6H_5)Mo(CO)(NO)[C(OCH_3)C_6H_5]$ auf Tetracarbonylnickel unter sehr milden Bedingungen (Rühren der Reaktanden in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur)¹³⁷. Aufgrund spektroskopischer Befunde wurde dem diamagnetischen, sehr luftempfindlichen Produkt eine Konstitution mit sechs terminalen Carbonyl-Gruppen und drei Carben-Brückenliganden zugeschrieben. Das Auftreten von insgesamt drei Protonen-Signalen für die Methyl-Gruppen deutet auf ein Isomeren-Gemisch hin.



Durch metallinduzierte Fragmentierung eines gespannten Kohlenwasserstoffs erhielten *AUMANN* und Mitarbeiter einen zweikernigen μ -Alkyliden-Eisen-Komplex⁵¹⁵. Der C_7H_8 -Ligand ist mit fünf Kohlenstoffatomen an das Metallcarbonyl-Skelett fixiert:

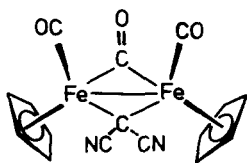


In 0.5 % Ausbeute konnte aus der Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{COLi})-\text{C}_6\text{H}_5$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ bei -78°C eine kristalline, zweier-nige Verbindung isoliert und als μ -Phenylmethylen-Komplex $\mu\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ erkannt werden¹³⁸. Ähnlich wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tritt sie in Form von zwei Konfigurationsisomeren auf, die miteinander in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht stehen: Während bei 23°C in n-Hexan-Lösung ausschließlich die Form mit terminalen CO-Gruppen vorliegt, nimmt der Anteil am zweifach carbonyl-verbrückten Isomer über Tetrahydrofuran zu KBr als Medium zu. Mit zunehmender Temperatur tritt in THF-Lösung eine Verschiebung zugunsten der unverbrückten Form ein. Kinetische Daten für dieses interessante Isomerie-System liegen nicht vor.

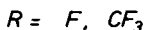
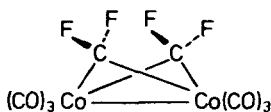
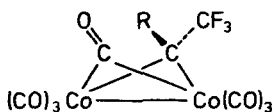


Einen Dicyanmethylen-Eisen-Komplex isolierte man in 0.6 % Ausbeute aus der Umsetzung von Dibrommalonsäuredinitril, $\text{Br}_2\text{C}(\text{CN})_2$, mit $\text{Na}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ bei Raumtemperatur. Aus der Lage der νCO -Frequenzen folgt, daß der π -Akzeptor-Charakter des Dicyanmethylen-Liganden wesentlich ausgeprägter als der eines CO-Liganden ist. Für die von den Autoren angenommene *cis*-Konfiguration der Cyclopentadienyl-Ringe liegt nach

unserer Auffassung kein hinreichender Beweis vor¹³⁹.

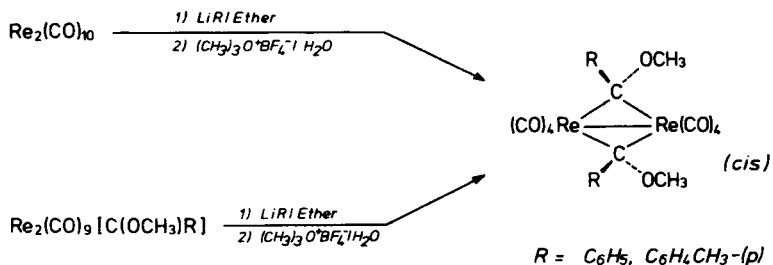


Dibromdifluormethan und (Tricarbonyl)nitrosylcobalt bilden in einer Photoreaktion geringe Mengen eines zweikernigen Carbonylcobalt-Derivates, dem aufgrund seiner Massen- sowie IR-Spektren eine zweifach verbrückte Difluormethylen-Struktur zugeschrieben wurde¹⁴⁰. Elementaranalytisch ist die Verbindung nicht charakterisiert. Tetrafluorethylen bzw. Bis(trifluormethyl)diazomethan bilden mit Octacarbonyldicobalt die Zweikernkomplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{CF}(\text{CF}_3)]^{141}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{CF}_3)_2]^{142, 143}$:

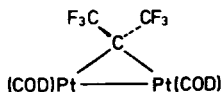


Komplexe des Rhodiums mit zwei Diphenylmethylene-Brücken wurden von *STREIB* und Mitarbeitern röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt⁷³. Zweikernige μ -(Methoxy)arylmethylen-Komplexe treten unter den Produkten der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Lithiumarylen LiR [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$] im Molverhältnis 1:2 und anschließender Alkylierung mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4/\text{H}_2\text{O}$ auf. Die Produkte bilden sich unter denselben Bedingungen auch aus dem Carben-Komplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$; hierbei ist die Anwendung von nur 1 Mol Lithiumaryl ausreichend¹²⁵. Aufgrund einer an $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OCH}_3)(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)]_2$ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse sind die beiden Methylenbrücken relativ zueinander

cis-orientiert. Der durch die Methylen-Kohlenstoffatome und die Metallzentren aufgespannte Vierring ist längs der Re—Re-Bindungsachse zu $9(2)^\circ$ abgewinkelt. Der Metall—Metall-Abstand ($281.0(3)$ pm) ist kürzer als eine "normale" Re—Re-Einfachbindung (z.B. 302 pm in $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$).



Angekündigt wurde ein Bis(trifluormethyl)methylen—Platin-Komplex $\mu\text{-C}(\text{CF}_3)_2[\text{Pt}(\text{COD})_2]$, der aus Bis[cyclooctadien(1,5)]-platin und Hexafluorpropen unter nicht näher spezifizierten Bedingungen entstehen soll^{144, 145}. Analytische und spektroskopische Daten wurde bisher nicht mitgeteilt.



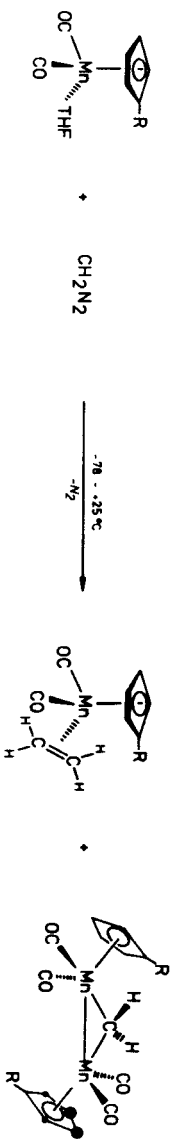
3. EINBAU VON METHYLEN IN MANGAN-KOMPLEXE

Die bei Temperaturen zwischen -85 und $+25$ °C durchgeführte Umsetzung von Diazomethan mit den Mangan—THF-Komplexen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$] ergibt ein Reaktionsgemisch, dessen säulenchromatographische Aufarbeitung jeweils die Isolierung zweier stickstofffreier, bei Raumtemperatur stabiler Koordinationsverbindungen erlaubt¹¹⁹ (vgl. das Formelschema auf der gegenüberliegenden Seite).

3.1 DIE METALLORGANISCHEN METHYLEN-DERIVATE

Bei Anwendung eines doppelten Überschusses an Komplexsubstrat gewinnt man als Hauptprodukt eine tiefbraune, kristalline Substanz mit grünem Metallglanz, die sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff innerhalb weniger Tage allmählich zersetzt. Gelöst in organischen Solventien (z.B. n-Hexan, Benzol, Diethylether) ist sie in Schutzgasatmosphäre begrenzt haltbar.

Aus den analytischen Daten sowie den Spektralbefunden leitet sich für die neuen Verbindungen ein Strukturvorschlag ab, wonach zwei Dicarboxyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)- bzw. -($\eta\text{-methylcyclopentadienyl}$)mangan-Einheiten über das aus Diazomethan freigesetzte Carben CH_2 miteinander verbrückt sind; die zusätzlich erforderliche Metall—Metall-Einfachbindung trägt dem experimentell festgestellten Diamagnetismus der (edelgaskonfigurierten) Verbindungen Rechnung. Nimmt man für das $\mu\text{-Methylen-Kohlenstoffatom}$ annähernde sp^3 -Hybridisierung an, so sind die beiden Stereoisomeren (A) und (B) möglich, in denen die zentrisch gebundenen, um ihre Bindungsachse zum Metall frei drehbaren $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ -Reste [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$] in Bezug auf die von den beiden Mangan- sowie dem Carben-C-Atom aufgespannten Ebene in *cis*- (A) oder *trans*-Orientierung (B) angeordnet sind. A ist strenggenommen eine *meso*-Form; das mit A diastereomere B tritt als Enantiomerenpaar auf (Abb. auf Seite 57).



<u>Molmenstris</u>		<u>Gas-Ausbe</u> (%)	<u>Produktverteilung</u>		
1	:	2	84	:	8
1	:	1	6	:	45
2	:	1	78	:	89

a) In den Massenspektren (Tab. 7) dokumentiert sich die teils schrittweise ($[M - n \cdot CO]^{\dagger}$ mit $n = 1-4$), teils synchron ($[M - 2 CO]^{\dagger}$; $[M - 2 CO - 2 CO]^{\dagger}$) ablaufende Eliminierung der vier metallgebundenen Carbonylgruppen, welcher die Wanderung einer der beiden (substituierten) Cyclopentadienyl-Reste an das benachbarte Metallatom unter gleichzeitiger Abspaltung von Mangan nachfolgt; diesen kombinierten Fragmentierungs/Umlagerungsschritt nach



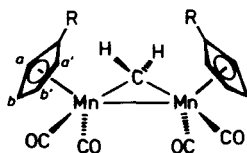
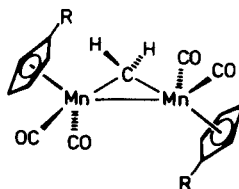
beweist das Auftreten eines ebenso breiten wie intensiven "metastabilen" Signals, das sich über mehrere Massenzahlen erstreckt.

Tab. 7. Auszug aus den Massenspektren der μ -Methylen-Mangan-Komplexe $\mu-CH_2[(\eta-RC_5H_4)Mn(CO)_2]_2$ [$R = H, CH_3$]

R = H ^a		R = CH ₃ ^b		R = H, CH ₃
m/e	rel.Int. (%)	m/e	rel.Int. (%)	Zuordnung
366	19	394	25	M ⁺
338	≈1	366	≈1	[M - CO] [†]
310	39	338	45	[M - 2 CO] [†]
282	≈3	310	≈1	[M - 3 CO] [†]
254	71	282	100	[M - 4 CO] [†]
199	100	227	95	"(RC ₅ H ₄) ₂ MnCH ₂ " [†]
185	5	213	10	(RC ₅ H ₄) ₂ Mn [†]
120	50	135	63	(RC ₅ H ₄)Mn [†]

^aT₀ 40, T_E 80 °C. ^bT₀ 40, T_E 50 °C. - Zusammenfassende Diskussion der Massenspektren von μ -Methylen-Komplexen unter Einbeziehung der Ergebnisse von K.K.MAYER vgl. l.c. 359.

b) In den Infrarot-Spektren zeigen sich die Carbonylgruppen durch jeweils zwei intensive und zwei schwache Banden im typischen νCO -Valenzschwingungsbereich oberhalb $1850/\text{cm}$ an (Tab. 8). Da sowohl das *cis*-Isomer (A) aufgrund seiner zur Punktgruppe C_s gehörigen Molekülsymmetrie als auch die *trans*-Anordnung (B) (Punktgruppe C_2) das Auftreten von vier infrarot-aktiven Carbonyl-Valenzschwingungen fordert, kann zwischen beiden Strukturmöglichkeiten IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden. Hinweise auf das Vorliegen eines aus A und B bestehenden Isomeren-Gemisches findet man in den Infrarot-Spektren nicht. Die Elektronenspektren (n-Hexan) weisen die für die Lösungsfarben der Komplexe verantwortlichen

(A): cis(B): trans

Absorptionsbanden bei 580 und 407 nm ($\epsilon = 1550$ bzw. $7270 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$) [$R = \text{H}$] bzw. bei 580 und 408 nm ($\epsilon = 1460$ bzw. $5730 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$) [$R = \text{CH}_3$] auf.

c) Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 9) bieten das für Komplexe vom Typ $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ übliche Bild mit den Signalen der Protonen des (substituierten) Cyclopentadienyl-Ringes. Zusätzlich erscheint ähnlich wie im Spektrum von $\mu\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ¹³⁰ bei tiefem Feld ein scharfes Singulett, das aufgrund seiner relativen Intensität den Protonen der μ -Methylen-Gruppe zuzuordnen ist. Da die CH_2 -Protonen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ($[\text{D}_6]$ Benzol, $[\text{D}]$ Chloroform, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulf-

Tab. 8. vCO-Valenzschwingungsfrequenzen der μ -Methylen-Komplexe μ -CH₂[(η -RC₃H₄)Mn(CO)₂]₂ und der π -Ethylen-Komplexe (η -RC₃H₄)Mn(CO)₂[π -C₂H₄]

Verbindung	vCO-Valenzschwingungsfrequenzen ^a				
μ -CH ₂ [(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂] ₂	1978 s	1949 sst	1919 sst	1902 s	
μ -CH ₂ [(η -CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₂] ₂	1973 s	1942 sst	1912 sst	1896 s	
(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄]		1975 sst	1916 sst		
(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄] ¹ 51		1976 sst	1917 sst		
(η -CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄]		1972 sst	1913 sst		

^a *n*-Hexan.

Tab. 9. ¹H-NMR-Daten der μ -Methylen-Komplexe μ -CH₂[(η -RC₃H₄)Mn(CO)₂]₂ und der π -Ethylen-Komplexe (η -RC₃H₄)Mn(CO)₂[π -C₂H₄]^a

Verbindung	τ CH ₂	τ CH ₂ =CH ₂	τ C ₅ H ₅	τ C ₅ H ₄	τ CH ₃
μ -CH ₂ [(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂] ₂	1.35 (f)	-	15.87 (5)	-	-
μ -CH ₂ [(η -CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₂] ₂	1.18 (f)	-	-	15.6 (4)	18.16 (3)
(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄]	-	17.98(4)	16.17 (5)	-	-
(η -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄] ^b , 150	-	17.63(4)	15.19 (5)	-	-
(η -CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₂ [π -C ₂ H ₄]	-	18.03(4)	-	16.22(4)	18.57 (3)

^a [D₆]Benzol.

^b [D₆]Dimethylether (Mess Temperatur -40 °C).

oxid, $[D_6]$ Aceton) im Temperaturbereich zwischen $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[D_6]$ -Aceton) und $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[D_6]$ Dimethylsulfoxid) stets nur ein NMR-Signal verursachen, räumen wir der *trans*-Struktur B mit ihren enantiotopen Methylenprotonen die größere Wahrscheinlichkeit ein, wenngleich eine zufällige Isochronie der diastereotopen Wasserstoffatome des Brückenliganden in der *cis*-Struktur (A) nicht vollständig auszuschließen ist.

d) Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.63 MHz; $+34\text{ }^{\circ}\text{C}$; $[D_6]$ Benzol; int.-TMS) der methylsubstituierten Verbindung erbringt stützende Argumente für den Strukturvorschlag:

□ Die Verbindung enthält eine metallkoordinierte CH_2 -Gruppe: Während im ^1H -breitbandentkoppelten PFT-Spektrum bei $\delta = 153.1\text{ ppm}$ ein Singulett erscheint, tritt bei off-resonance-Teilentkopplung ein Triplett an dessen Stelle. Der Betrag der chemischen Verschiebung liegt zwischen der für Diazomethan gefundenen Resonanz ($\delta = 23.1\text{ ppm}$ in CDCl_3 ,¹⁴⁶) und den für einzähnig komplexgebundene Carbene ermittelten hohen δ -Werten (z.B. $(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2]$: $\delta_{\text{Carben}} = 360.2\text{ ppm}$ in $[D_6]$ -Benzol, gg.-int.-TMS¹⁴⁷).

□ Die fünf Gerüstkohlenstoffatome des substituierten Cyclopentadienyl-Ringes treten bei voneinander verschiedenen Frequenzen in Resonanz ($\delta_{\text{Cyclopentadienyl}}$: 85.7, 86.5, 88.2, 89.9 und 102.0 ppm). Diesen Befund führen wir auf die Diastereotopie der Ring-Kohlenstoffatome a und a' bzw. b und b' in A wie auch B zurück, falls R≠H ist. Mit der asymmetrischen Umgebung der Zentralmetalle ist auch das Auftreten zweier ^{13}C -Carbonylresonanzen bei 233.0 und 237.0 ppm in Einklang sowie die auffallend breite Signalgruppe der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$. Die ^{13}C -Methylabsorption findet man zu $\delta = 12.9\text{ ppm}$ (Quartett im teilentkoppelten Spektrum).

Eine Röntgenstrukturanalyse erbrachte für den kristallinen Zustand die endgültige Entscheidung zugunsten der spektroskopisch wahrscheinlich gemachten *trans*-Konfiguration¹⁴⁸.

3.2 DIE π -ETHYLEN-KOMPLEXE $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\pi\text{-C}_2\text{H}_4]$

Neben den CH_2 -verbrückten Komplexen werden gelbe, ebenfalls diamagnetische Koordinationsverbindungen gebildet, die mit Hilfe der Elementaranalysen sowie der Infrarot- (Tab. 8) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 9) als die π -Ethylen-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\pi\text{-C}_2\text{H}_4]$ charakterisiert wurden [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$]. Obgleich das C_5H_5 -Derivat eine literaturbekannte, auf direktem Wege aus Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan photochemisch darstellbare Verbindung ist¹⁴, muß ihre Entstehung insofern aufmerksam zur Kenntnis genommen werden, als die thermische Zersetzung von Diazomethan nicht⁶ und die Übergangsmetallkatalysierte Zersetzung von Diazomethan nur selten³³,³⁴ zu Ethylen führt.

3.3 NOTIZ ÜBER EIN MÖGLICHES PRIMÄRPRODUKT

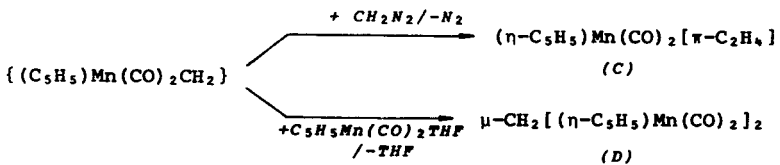
Da unter den Produkten der Umsetzung von Diazomethan mit den Tetrahydrofuran-Komplexen $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ die aufgrund der Ergebnisse mit Diphenyldiazomethan und seinen p -substituierten Derivaten zu erwartenden einkernigen Carben-Komplexe $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$] nicht auftraten, lag die Vermutung nahe, daß sich letztere im vorliegenden Reaktionssystem möglicherweise nur intermediär bilden. Für CH_2N_2 (A) / $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (B) untersuchten wir deshalb die Produktverteilung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\pi\text{-C}_2\text{H}_4]$ (C) / $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (D), was zu folgenden Ergebnissen führte:

a) Die *Gesamtausbeute* $\Sigma(\text{C})+(\text{D})$ liegt zwischen 78 und 84 % für die Molverhältnisse (A):(B) = 1:2 bzw. 2:1, ist aber sehr gering (6 %) bei Anwendung äquimolarer Mengen der beiden Reaktanden (vgl. die Reaktionsgleichung auf Seite 55).

b) Das *Produktverhältnis* (C):(D) beträgt bei Anwendung eines doppelten Überschusses an Diazomethan 92:8, d.h. der π -Ethylen-Komplex dominiert über das μ -Methylen-Derivat in auffällender

Weise. Umgekehrt tritt der π -Ethylen-Komplex hinter dem μ -Methylen-Komplex zurück (Produktverhältnis (C):(D)= 12:88), wenn das Metallsubstrat (B) im doppelten Überschuß angewendet wird.

Hieraus leitet sich die Vorstellung ab, daß sich intermediär der Methylen—Mangan-Komplex $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_2$ bildet. Findet dieser keinen Reaktionspartner, so fällt er beim Erwärmen des Reaktionssystems auf Raumtemperatur der Zersetzung anheim (Gesamtausbeute 6 % für das Molverhältnis (A):(B)= 1:1). Ist dagegen überschüssiges Diazomethan vorhanden, so kommt es vorwiegend zur Bildung des monomeren Ethylen-Derivates, während bei Anwesenheit des reaktiven Komplexsubstrats die Abreaktion der monomeren Carben-Spezies zum dimeren μ -Methylen-Komplex möglich ist:



Falls diese Interpretation richtig ist, so sollte auch in der Zukunft ein stabiler Komplex " $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_2$ " durch andere Methoden nicht synthetisierbar sein. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuche, diese Verbindung durch Chromatographie bei -20°C zu isolieren, ergaben lediglich die bereits beschriebenen π -Ethylen- und μ -Methylen-Komplexe.

4. NEUE μ -METHYLEN—COBALT-KOMPLEXE

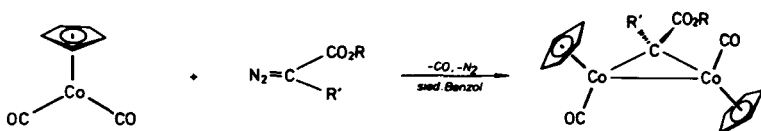
Als weitere Komplexkomponente für die Darstellung von Carben-Derivaten bot sich Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)cobalt, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, deshalb an, weil bekannt ist, daß für die Einführung von CRR'-Liganden in Metallcarbonyle nach der Diazomethode^{18, 57, 105, 119} die leichte Substituierbarkeit eines Zweielektronen-Liganden (z.B. THF, CO) eine wichtige Voraussetzung ist. Für $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ und sein Rhodium-Homologes hatten CO-Austauschexperimente¹⁵² sowie die kinetischen Daten der Carbonyl-Substitution durch Phosphine¹⁵³ den rasch verlaufenden Austausch einer der beiden Carbonylgruppen durch analoge Liganden nachweisen können.

4.1 KOMPLEXE VON TYP $\mu\text{-CRR}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]^{121}$

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)cobalt reagiert mit Diazoessigsäure-ethylester, Diazoessigsäure-tert.-butylester, Diazomalonsäure-dimethylester bzw. Diazomalonsäure-diethylester in siedendem Benzol unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und Stickstoff zu diamagnetischen, stickstofffreien Neutralverbindungen, denen aufgrund der Elementaranalysen sowie der osmometrischen Molmassebestimmungen die Summenformeln $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_6$ bzw. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{O}_6$ zukommen. Die IR-Spektren (Tab. 11) zeigen, daß die neuen Cobalt-Komplexe die aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ durch CO-Eliminierung gebildeten $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$ -Bausteine als Strukturelemente enthalten. Demzufolge sind sie als Zweikernkomplexe mit (Ethoxycarbonyl)carben, (tert.-Butoxycarbonyl)carben, Bis(methoxycarbonyl)carben bzw. Bis(ethoxycarbonyl)carben als Brückenliganden zu formulieren, womit auch die Massenspektren und die ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 12 bzw. 10) im Einklang sind. Eine zusätzliche Cobalt—Cobalt-Einfachbindung trägt jeweils dem NMR-spektroskopisch ausgewiesenen Diamagnetismus der Verbindungen Rechnung.

Die Zweikernkomplexe sind braune bis schwarze, kristalline, luftstabile, im festen Zustand bis mindestens 90 °C stabile Verbindungen, deren Lösungen in Benzol oder stärker polaren

Solventien (Diethylether, Methylenchlorid) schwach oxydationsempfindlich sind.



R'	H	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅
R	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅

Was den Bildungsmechanismus der μ -Methylen-Komplexe betrifft, so kommen zwei mögliche Primärschritte in die engere Wahl:
 a) Dissoziation von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ unter Bildung des extrem reaktiven Fragments $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$, dessen Existenz zumindest unter Photolysebedingungen ausgehend von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in Abwesenheit fremder Reaktionspartner als gesichert gilt¹⁵⁴⁻¹⁵⁶.
 b) Direkter nucleophiler Angriff der Diazoverbindungen

Tab.10. ¹³C-NMR-Parameter von $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2^a$

R	R'	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$	δ_{CH_2}	δ_{CH_3}	$\delta_{\text{CO}(\text{Ester})}$	$\delta_{\text{C}(\text{Carben})}$
C ₂ H ₅	H	87.15	59.86	14.88	183.53	102.10
C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	88.26	60.83	14.82	180.61	124.10

^aAufgenommen in CD₂Cl₂ bei +32 °C; breitbandentkoppelte Spektren. Zuordnung der C₅H₅-, CH₂- und CH₃-Signale durch off-resonance-Entkopplung.

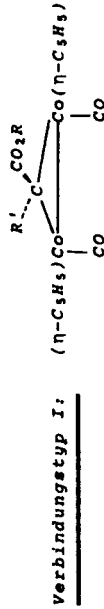
Tab. 11. Infrarot-Daten der μ -Methylen-Cobalt-Komplexe $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$
und $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}'\text{-}\mu\text{-(CO)}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$ ^a

Verbindungstyp	R	R'	V(M—)CO- bzw. VCO(Ester)- Frequenzen	Sonstige Absorptionen ^b
I	C ₂ H ₅	H	1955 sst 1670 st	VCH: 3120 ss, 3103 s, 2982 s, 2970 m 2942 s-m, 2897 s YCH(C ₅ H ₅): 852 m, 815 m(Sch) Ohne Zuordnung: 1260 m-st, 1258 m-st, 1116 st-ss, 1107 st-ss, 1038 m-st
I	tC ₄ H ₉	H	1987 sst 1956 sst 1672 st	VCH: 3110 s-m, 3082 ss, 2980 s(br), 2928 m, YCH(C ₅ H ₅): 1024 m, 977 m(br), 827 m, 818 m-st, 835 m Ohne Zuordnung: 1369 m, 1364 m, 1273 m(Sch), 1107 st-ss, 1061 m
I	CH ₃	CO ₂ CH ₃	1987 sst (ca. 1990 Sch) 1678 st	VCH: 3110 s, 2945 s YCH(C ₅ H ₅): 838 m, 828 st, 822 m-st, 1033 st(Sch)
I	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	1976 sst 1677 st	Ohne Zuordnung: 1440 m, 1428 m, 732 m VCH: 3087 s(Sch), 2970 m(Sch), 2925 s, 2885 ss YCH(C ₅ H ₅): 829 m, 819 st Ohne Zuordnung: 1180 st-ss, 1041 m-st, 1026 m

Tabelle II (Fortsetzung)

II	C_5H_8	H	1843 sst	1582 st 1552 sst 1528 st	VCH: 3118 s, 3084 s-m(Sch), 3005 s, 2978 s, ca. 2830 s
II	$t-C_4H_8$	H	1831 sst	1588 sst 1561 st 1525 st	VCH: 3079 s-m, 2969 s, 2921 s YCH(C_5H_8): 835 m, 825 s-m, 810 m, 757 m Ohne Zuordnung: 1412 m(Sch), 1386 sst, 1373 m-st(Sch), 1157 st, 984 m

^aBereich 4000 bis 600/cm. KBr-Preßlinge. ^bBanden mit geringerer Intensität als mittelstark (m) sind im Bereich 2000/cm nicht angegeben.



Tab. 12. ¹H-NMR-Daten der μ -Methylen-Cobalt-Komplexe μ -C(CO₂R)R'[(η -C₅H₅)Co(CO)]₂
und μ -C(CO₂R)R'- μ -(CO)₂[(η -C₅H₅)Co]₂

Verbindungstyp	R	R'	τ C ₅ C ₅	τ CH	τ CH ₂	τ CH ₃	Lösungsmittel
I	C ₂ H ₅	H	¹ 5.06(10)	¹ 3.61(1)	^h 5.91(2)	^h 8.71(3)	CDCl ₃
I	C ₂ H ₅	H	¹ 5.20(10)	¹ 3.13(1)	^h 5.70(2)	^h 8.63(3)	C ₆ D ₆
I	C ₂ H ₅	H	¹ 5.07(10)	¹ 3.57(1)	^h 5.97(2)	^h 8.73(3)	CD ₂ Cl ₂
I	tC ₄ H ₉	H	¹ 5.07(10)	¹ 3.53(1)	-	^h 8.57(9)	CD ₂ Cl ₂
I	CH ₃	CO ₂ CH ₃	¹ 5.17(5)	-	-	^h 6.38(3)	CDCl ₃
I	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	¹ 5.15(5)	-	^h 5.90(2)	^h 8.75(3)	CDCl ₃
II	C ₂ H ₅	H	¹ 5.10	¹ 7.97(1)	^h 6.33(2)	^h 9.00(3)	CD ₂ Cl ₂ ^a
II	tC ₄ H ₉	H	u. ¹ 5.18 (Ges.int.10)	¹ 8.02(1)	-	^h 8.86(9)	CD ₂ Cl ₂ ^a
			u. ¹ 5.17 (Ges.int.10)				

^a Mess Temperatur -15 °C, alle anderen Spektren +33 °C

Verbindungstyp vgl. Fußnoten zu Tabelle 11

auf das koordinativ ungesättigte $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$. - In beiden Fällen muß die Frage, in welchem Reaktionsschritt der Diazostickstoff freigegeben wird, offen bleiben.

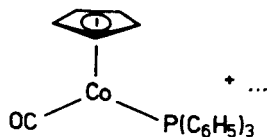
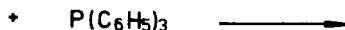
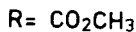
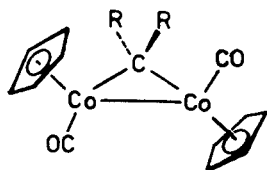
Für die Komplexe $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ gibt es ebenso wie für die strukturell verwandten Mangan- sowie Rhodium-Komplexe $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ [R= H, CH₃]¹¹⁹ bzw. $\mu\text{-CHR}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ [R= H, CH₃]^{120, 122} und $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ ¹²⁰ die Möglichkeit der *cis/trans*-Isomerie. Für die Mangan-Verbindungen waren die ¹H-NMR-Spektren als Indizien für das Vorliegen der *trans*-Formen herangezogen worden, was sich für den kristallinen Zustand röntgenstrukturanalytisch bestätigte. Gleiches gilt aufgrund einer Kristallstrukturbestimmung auch für μ -Methylen-bis(carbonyl- η -cyclopentadienylrhodium) (*Rh—Rh*)^{120, 122}. Aus sterischen Gründen dürften die μ -Bis(alkoxycarbonyl)methylen—Cobalt-Komplexe ebenfalls in *trans*-Stellung zueinander angeordnete Cyclopentadienyl-Gruppen aufweisen, während die μ -(Alkoxy-carbonyl)methylen—Cobalt-Komplexe wegen der stark unterschiedlichen Raumbeanspruchung ihrer Substituenten am Methylen-C-Atom durchaus in der *cis*-Form, möglicherweise auch als Isomerengemisch vorliegen könnten. Da spektroskopische Daten keine Lösung dieses Problems in eindeutiger Weise zulassen, wird an $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ derzeit eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt¹²⁷.

Spaltung der Dreiring-Struktur durch Triphenylphosphin

Die dreigliedrige Metallacyclus-Struktur der μ -Methylen-Komplexe $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ ist selbst in Gegenwart potentieller Liganden ziemlich stabil. So tritt mit überschüssigem Triphenylphosphin erst in siedendem Benzol und begleitet von extensiver Zersetzung der langsame Abbau des Zweikernsystems ein. Nach 30 h Reaktionsdauer ist die untersuch-

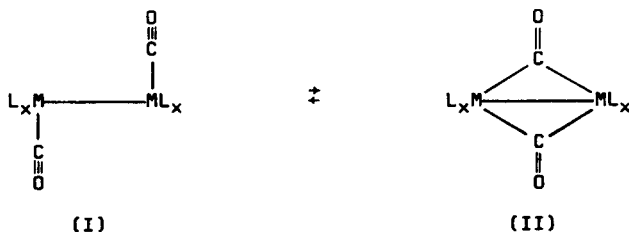
te Ausgangsverbindung $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ zu ca. 90 % (IR-spektroskopisch) in Folgeprodukte umgewandelt. Man isoliert das bekannte einkernige Phosphin-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ⁵¹⁶ in 24 % Ausbeute.

Die Stabilität von μ -Methylen—Metall-Systemen steht im bemerkenswerten Gegensatz zu vergleichbaren heterodinuklearen Verbindungen mit Dimethylarsenyliden-Brückenliganden: VAHRENKAMP und Mitarbeiter stellten fest, daß Phosphine bereits bei Raumtemperatur die Metall—Metall-Bindungen von $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{Co}(\text{CO})_3$, sowie einigen analogen Mangan-Verbindungen öffnen^{517, 518}, womit diese als Komplexe mit freien latenten Koordinationsstellen aufzufassen sind. In diesen Beispielen bleibt bei der Spaltung der Metall—Metall-Bindung die Brückenfunktion des $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Liganden erhalten. Dagegen konnten wir an den μ -Methylen—Cobalt-Komplexen nur den Abbau zum einkernigen Bruchstück nachweisen.



4.2 KOMPLEXE VOM TYP $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H-}\mu\text{-(CO)}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$ MIT
C,O-VERBRÜCKTEN CARBEN-LIGANDEN

In den beschriebenen Carbonylcobalt-Verbindungen der Art $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{-}[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{R}']\text{Co}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ ist ein Strukturtyp verifiziert, in dem zwei benachbarte Metallatome jeweils eine terminale Carbonylgruppe tragen. Von derartigen Systemen (I) weiß man, daß sie mit den konstitutionsisomeren Formen (II) im Gleichgewicht stehen können. Besonders gut untersucht sind diesbezüglich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹⁵⁹⁻¹⁶¹ und $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ¹⁶²⁻¹⁶⁴ sowie Isonitril-Derivate des letzteren¹⁶⁴. Die μ -Methylen-Cobalt-Komplexe liegen im festen Zustand wie auch in Lösung (Benzol, Methylenchlorid, Tetra-



hydrofuran) ausschließlich in der Form (I) mit terminalen Carbonyl-Liganden vor. Um möglicherweise auch die isomeren Verbindungen (II) mit Carbonyl-Brückenliganden zu erhalten, mußten die Komponenten unter möglichst milden Bedingungen miteinander zur Reaktion gebracht werden: Bestrahlt man $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Diazoessigsäure-ethylester bzw. Diazoessigsäure-tert.-butylester in Tetrahydrofuran mit dem pyrex-gefilterten Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe bei Temperaturen <-80 °C, so dominiert unter den Produkten zwar wiederum der bei der thermischen Umsetzung erhaltene braune μ -(Alkoxy-carbonyl)methylen-Komplex $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ (Typ A), doch kann bei sorgfältiger Aufarbeitung zusätzlich eine grüne Komplexverbindung (B) isoliert werden, die sich mit ihren elementaranalytischen und spektroskopischen Daten als Konstitutionsisomer von (A) ausweist.

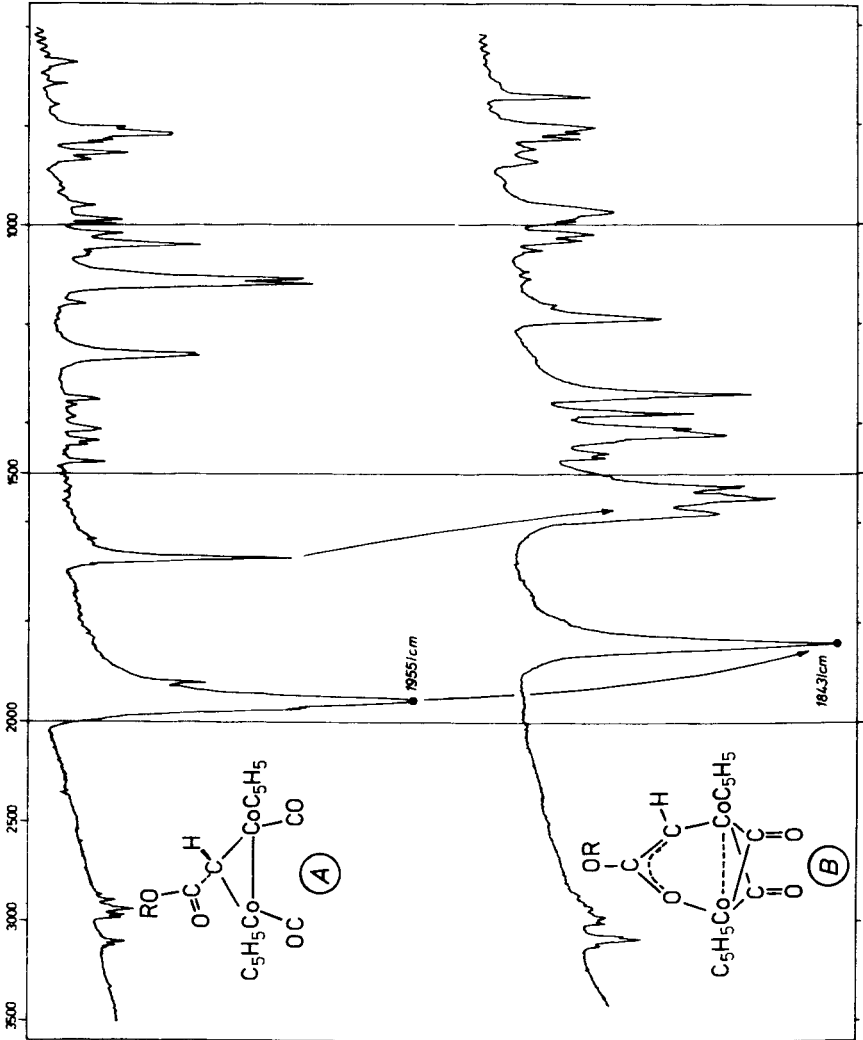
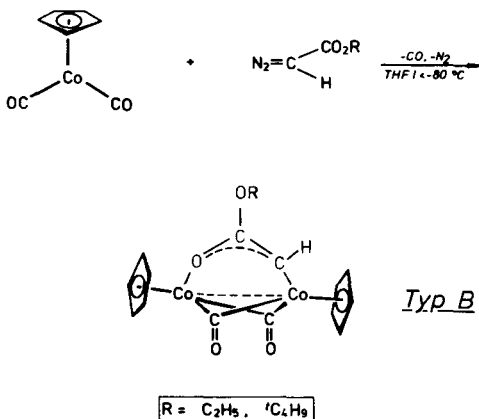


Abb. 1.
 IR-Spektren der
 beiden konsti-
 tutionsisomeren
 Cobalt-Komplexe
 vom Typ A bzw. B
 (R= Ethyl); KBr-
 Presslinge.



1. Die IR-Spektren korrespondierender Isomerenpaare [R = C₂H₅ bzw. ^tC₄H₉] unterscheiden sich im besonderen dadurch, daß die "Tieftemperaturprodukte" (B) keine Banden im Valenzschwingungsbereich terminaler (M—)CO-Gruppen mehr aufweisen, dafür aber eine für zweifach verbrückte Carbonyl-Liganden typische, intensive Bande um 1840/cm (Abb. 1 und Tab. 11). Ferner sind die νCO-Banden der Estergruppen im Vergleich zu (A) um etwa 100 Wellenzahlen niederfrequent verschoben, was mit der Annahme freier CO₂R-Funktionen nicht mehr vereinbar ist, sondern deren Komplexierung über den C=O-Baustein an ein Metallzentrum beweist. Eine vergleichbare σ-Koordination konnte auch an den in Kapitel 3 beschriebenen Carben-Additionsprodukten nachgewiesen werden^{1,2}.

2. Die ¹H-NMR-Spektren der Tieftemperaturformen (B) weisen im Gegensatz zu den Spektren der Konstitutionsisomeren (A) zwei gleichintensive Cyclopentadienyl-Signale auf. Dies muß als Indiz für das Vorliegen einer unsymmetrisch verbrückten Zweikern-Struktur gewertet werden. Es fällt ferner auf (vgl. Abb. 3), daß die Signale der CH-Protonen von (B) im Hoch-

feldbereich der Spektren erscheinen, während die entsprechenden $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H}$ -Protonen der μ -Methylen-Komplexe (A) stark entschirmt sind ($\Delta\nu = 264$ Hz [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$] bzw. 269 Hz [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$]; vgl. Tab. 12). Das $|\text{C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H}$ -Fragment kann mit seinem Carben-Kohlenstoffatom demzufolge nicht mehr an zwei Metalle gebunden sein. Mit Rücksicht auf den Darstellungsweg der Verbindungen verbleibt nur mehr die terminale, carbenartige Koordination $\text{M}-\text{C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H}$.

3. Die Massenspektren gleichen sich für die Konstitutionsisomeren (A) und (B) im Detail³⁵⁹. Dies ist jedoch nicht unbedingt von Bedeutung, denn die im folgenden beschriebene Isomerisierung (B)→(A) könnte auch im Dampfzustand stattfinden.

Aufgrund der spektroskopischen Daten besitzen die Tieftemperaturprodukte (B) zwei Carbonyl-Brückenliganden sowie eine μ -Alkoxy-carbonyl-carben-Gruppe, die über das Carben-Kohlenstoffatom und die Carbonyl-Funktion des Ester-Substituenten an die beiden Metallzentren fixiert ist. Dabei kann jedoch nicht entschieden werden, ob das O,C-System formal als 2- oder als 4-Elektronen-Ligand gegenüber dem Metallgerüst wirkt. Folglich kann auch keine Aussage über das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung gemacht werden, die für einen 2-Elektronen-Brückenliganden aus Gründen der Elektronenbilanz formuliert werden müßte. Ungeachtet dessen dürfte das Carben-System mesomeriestabilisiert sein. Da eine Metall-Metall-Bindung nicht mit Sicherheit vorliegt, verliert der ursprünglich angestrebte Vergleich mit den eingangs erwähnten (I)↔(II)-Gleichgewichten seine Existenzgrundlage.

Die Konstitution von (B) weist im übrigen Ähnlichkeiten mit den von FISCHER und Mitarbeitern beschriebenen Eisen-Verbindungen $\{(\text{CO})_3\text{Fe}[\mu\text{-C}(\text{R})\text{O}]\}_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$] auf, in denen ebenfalls bifunktionelle Carben-Brückenliganden nachgewiesen werden konnten^{166, 167, 597}.

4.2.1 Die irreversible Gerüstisomerisierung

Besondere Aufmerksamkeit erwecken die Verbindungen (B) wegen eines interessanten Isomerisierungsprozesses:

Wir beobachteten zuerst, daß die bei normaler Spektrometer-temperatur (+32 °C) aufgenommenen Lösungs-IR-Spektren zeitabhängige Veränderungen aufweisen. Hierbei ist die Verfolgung des Spektralbereichs zwischen ca. 2000 und 1800/cm besonders aufschlußreich: Sofort nach dem Auflösen der Substanz [R= C₂H₅] in Methylenchlorid registrierte Spektren weisen nur eine relativ breite, sehr intensive Bande bei 1827/cm auf. Bereits nach kaum einer Minute tritt bei 1971/cm eine scharfe Bande hervor, die sich, begleitet von einer Schulter bei 2003/cm, zusehends stärker ausbildet. Gleichzeitig nimmt die Intensität der 1827/cm-Bande ab, welche nach ca. 3 h vollständig verschwunden ist (stark ausgezogene Linie in Abb. 2). Währenddessen erscheint auch die anfangs nicht vorhandene, bei 1670/cm gelegene, scharfe Absorption der freien Ester-Funktion (ν CO(Ester)). Makroskopisch ist die Veränderung des Spektrums von einem Farbwechsel der Lösung von grün nach braun begleitet. Das gleiche Verhalten zeigt auch die tert.-Butyl-Verbindung.

Aus den Elementaranalysen der im präparativen Maßstab hergestellten Isomerisierungsprodukte sowie dem vollständigen Spektrenvergleich (IR, MS, ¹H-NMR) konnte deren Identität mit den Verbindungen μ -C(CO₂R)H[(η -C₅H₅)Co(CO)]₂ [R= C₂H₅, ¹³C₄H₉] bewiesen werden. Die Umkehrung des Isomerisierungsprozesses im Sinne (A)→(B) ist weder durch Abkühlen der Lösungen noch durch evt. Rückkristallisation der Startisomeren (B) aus Lösungen von (A) möglich. Die Isomerisierung läßt sich übrigens auch an KBr-Preßlingen beobachten, verläuft hier aber wesentlich langsamer als in Lösung: Innerhalb von 30 Tagen (Raumtemperatur) vollzieht sie sich zu etwa 50 %.

Aus dem Konstitutionsvergleich zusammengehörender Isomerenpaare folgt, daß die glatt verlaufende irreversible Isomerisierung (B)→(A) nicht wie in den auf Seite 69 angesprochenen Gleichgewichtssystemen (I)↔(II) nur auf das Metall—Carbonyl-Gerüst beschränkt bleibt, sondern eine Umstrukturierung des μ -Carben-Liganden einschließt.

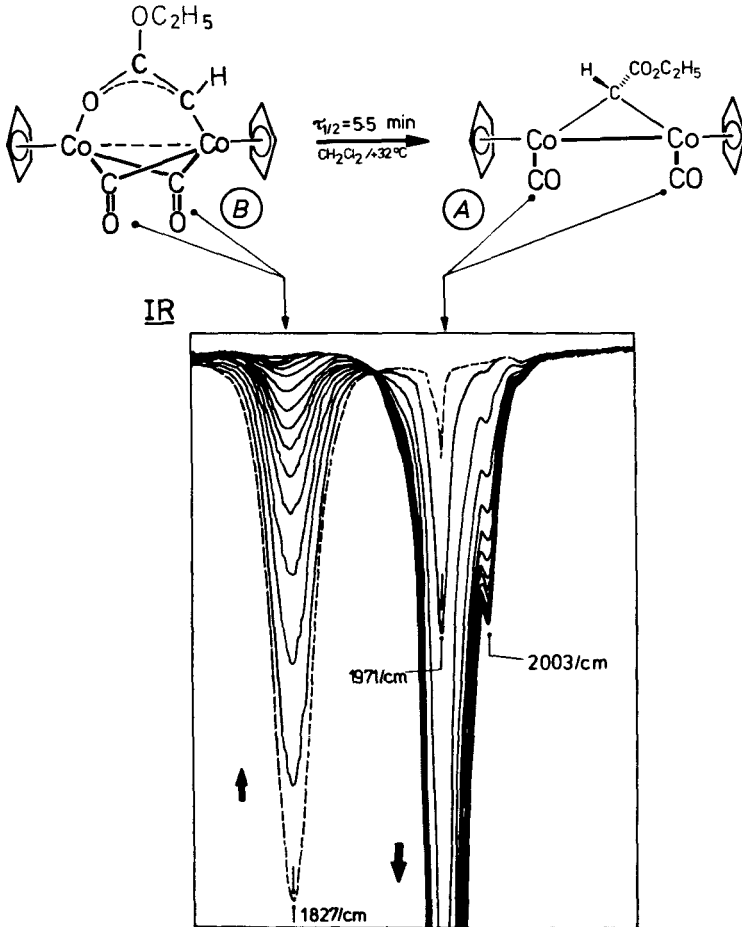


Abb. 2. Infrarot-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich während der Isomerisierung (B)→(A) [hier: R= Ethyl] in Methylencchlorid-Lösung bei $+32^\circ\text{C}$

4.2.2 Die Kinetik der Gerüstisomerisierung

Für die quantitative Erfassung der Isomerisierung (B)→(A) bieten sich zwei Methoden an, die sich einander ergänzen und verschiedene Teilprozesse sichtbar werden lassen:

Die Infrarotspektroskopie zeigt sowohl die Öffnung der Carbonyl-Brücken als auch die Dekomplexierung der Carben-Ester-Funktion an. Trotz ihres unbestreitbaren Vorteils des geringen Substanzbedarfs eignet sich diese Methode für umfangreichere kinetische Untersuchungen nicht besonders gut, insbesondere weil die planimetrische Auswertung zahlreicher Spektren sowohl zeitaufwendig als auch ziemlich ungenau ist. Hierauf hat auch *NOACK* hingewiesen, der in einigen günstigen gelegenen Fällen durch eine spezielle Arbeitstechnik¹⁶⁵ (I)↔(II)-Gleichgewichte infrarotspektroskopisch quantitativ bestimmen konnte.

Als wesentlich elegantere Methode zur Verfolgung des Isomerisierungsprozesses erwies sich die Kernresonanzspektroskopie. In Abb. 3 sind die in $[D_2]$ Methylenchlorid bei -15 bzw. +33 °C aufgenommenen 60-MHz-¹H-NMR-Spektren des Ethyl-Derivats vergleichend dargestellt. Da das Startisomer (B) [oben] bei Temperaturerhöhung ohne jegliche Zersetzung in (A) [unten] übergeführt wird, bot sich eine zeitabhängige Untersuchung der Isomerisierung auf diesem Wege an. Eine weitere Voraussetzung erbrachte der glückliche Umstand, daß die Separation der fraglichen Signalsätze mit 2.3 Hz noch groß genug ist (Abb. 4), um bei 50-Hz-sweep width an einem 60-MHz-Spektrometer (Varian T60-A) eine genaue Ermittlung der Intensitätsverhältnisse durch Integration zu erlauben.

Als Meßtemperatur kam für das Ethyl-Derivat der Bereich um +20 °C in Frage, während die *tert.*-Butyl-Verbindung wegen ihrer größeren kinetischen Stabilität bei etwa +30 °C die günstigste Umwandlungsgeschwindigkeit aufweist. In diesen Temperaturbereichen ist die Dauer einer Integration sehr gering im Verhältnis zur Isomerisierungsgeschwindigkeit,

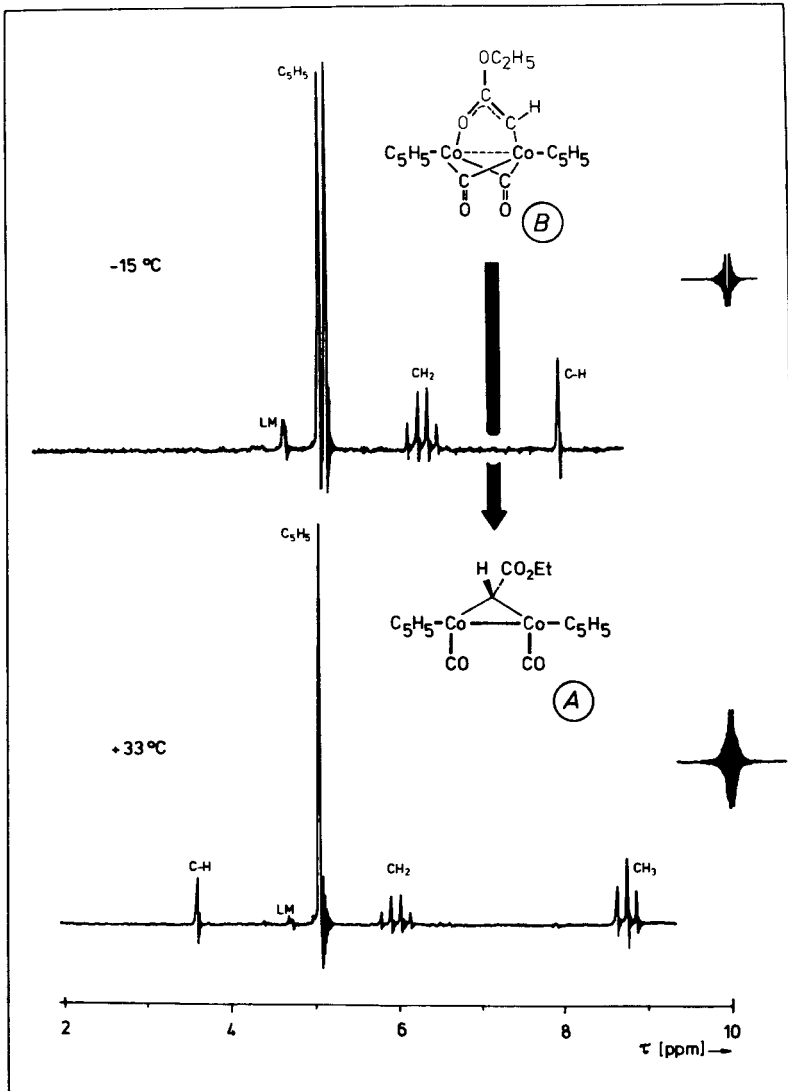
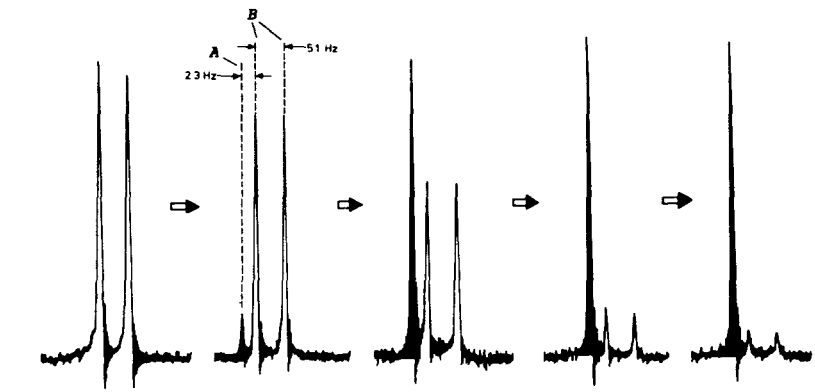


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der konstitutionsisomeren Cobalt-Komplexe (A) bzw. (B) [R= Ethyl] (in CD_2Cl_2)

und ferner kann innerhalb der ersten drei Halbwertszeiten eine ausreichende Anzahl von Flächenverhältnissen bequem ermittelt werden.

Abb. 4.

Veränderungen des C_5H_5 -Bereichs in den 1H -NMR-Spektren der Verbindungen (B), gezeigt am Beispiel $R = C_2H_5$, mit fortschreitender Isomerisierung (B) \rightarrow (A)



Durch Anwendung der NMR-Technik konnte die Umordnung des Carben-Brückensystems im Sinne (B) \rightarrow (A) folgendermaßen charakterisiert werden:

1. Der Isomerisierungsprozeß gehorcht einem Zeitgesetz 1.Ordnung. Für $R = C_2H_5$ ist dieser Sachverhalt im $[B/A+B]/t$ -Diagramm der Abbildung 5 anschaulich dargestellt (Ordinate logarithmisch).

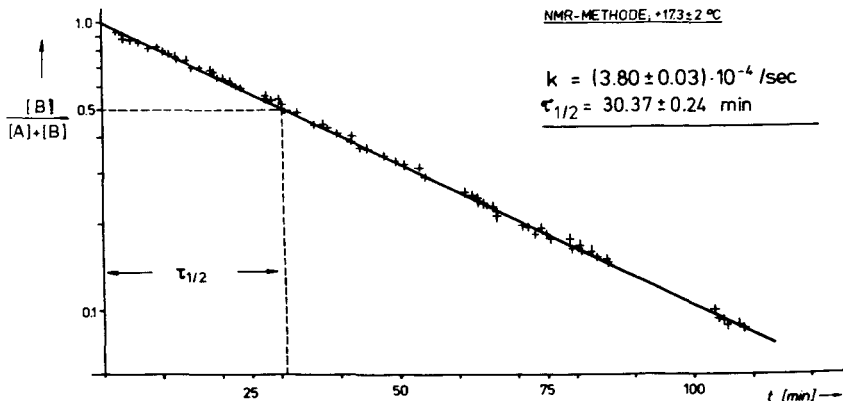
2. Zusatz von Triphenylphosphin, einem potentiellen Liganden, führt weder zu anderen Isomerisierungsprodukten noch beeinflusst er die Isomerisierungsgeschwindigkeiten. Die Gerüstumordnungsprozesse verlaufen somit intramolekular.

Trotz der einfachen Zeitabhängigkeit kann über die untersuchte Isomerisierung keine detaillierte Auskunft gegeben werden. So ist noch ungewiß, ob der Gesamtprozeß in mehreren

Schritten erfolgt oder ob die Öffnung der Carbonyl-Brücken und die Umordnung des Carben-Brückenliganden synchron verlaufen. Auch ein komplexer Reaktionsablauf, etwa im Sinne einer Folgereaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht, kann unter gewissen Voraussetzungen mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung enden, so daß bei der Interpretation der kinetischen Daten im vorliegenden Fall besondere Vorsicht geboten ist. Insbesondere sind keine vergleichbaren Isomerisierungsphänomene bekannt, die eine Hilfestellung bieten könnten. Unter der Annahme, daß die irreversible Umwandlung (B)→(A) im Zuge

Abb. 5.

¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Zeitabhängigkeit der Isomerisierung der Verbindung (B)-C₂H₅. Lösungsmittel CD₂Cl₂. Die Ordinate ist im log-Maßstab aufgetragen.



eines Synchronprozesses verläuft, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k direkt aus der $\log([B]/([A]+[B]))/t$ -Funktion entnommen; folglich unterliegen auch die ΔG^\ddagger -Werte dieser Einschränkung (Tab. 13). Berücksichtigt wurden nur die statistischen Fehler (vgl. Seite 231 f.), systematische Fehler blieben vorläufig ausgeklammert.

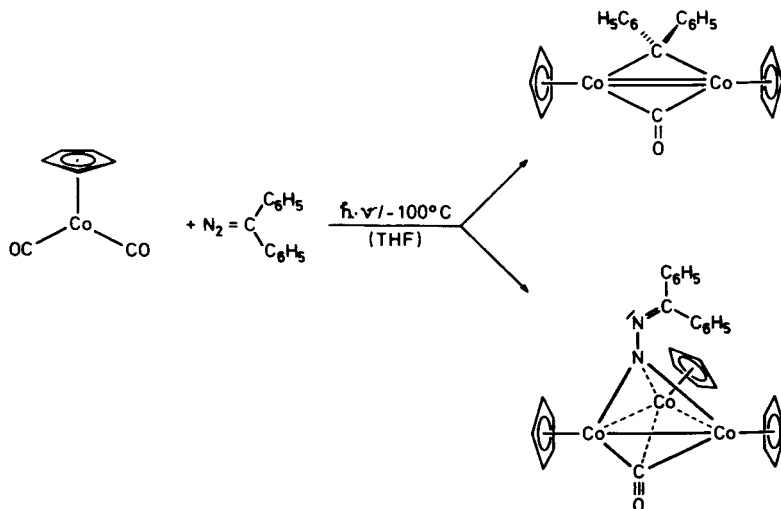
Tab. 13. Kinetische Daten der (B)+(A)-Isomerisierung (NMR-Methode)

R	T [°K]	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [min]	ΔG^\ddagger [kcal/grd·Mol]
C ₂ H ₅ ^a	290.5±2	3.80±0.03	30.37±0.24	21.54±0.20
^t C ₄ H ₉ ^b	302.5±2	5.19±0.23	22.26±0.99	22.26±0.23

^a 71 Integrationsverhältnisse. ^b 43 Integrationsverhältnisse. -
 Konzentrationen ca. 10⁻¹ molar; Lösungsmittel [D₂]Methylenchlorid.

4.3 KOMPLEXIERUNG VON DIPHENYLDIAZOMETHAN UND DIPHENYLMETHYLEN

Bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)cobalt, (η -C₅H₅)Co(CO)₂, konnten zum erstenmal gleichzeitig eine Diazoverbindung und das zugrundeliegende Methylen im Übergangsmetallkomplex stabilisiert werden: Während bei der thermischen Reaktion (siedendes Benzol) ausschließlich das Carben-Derivat μ -Carbonyl- μ -diphenylmethylen-bis(η -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co) gebildet wird (Ausb. 65 %), tritt bei der Tieftemperatur-Photolyse (-100 °C) in Tetrahydrofuran mit 11 % zusätzlich eine stickstoffhaltige, dreikernige Cobalt-Verbindung auf, die das unfragmentierte Diazomolekül als μ_3 (N,N,N)-Liganden enthält:



a) μ -Carbonyl- μ -diphenylmethylen-bis(η -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

Die Verbindung stellt eine extrem luftempfindliche, violette, mikrokristalline Substanz dar, die in allen gebräuchlichen or-

ganischen Solventien sehr gut löslich ist. Der Komplex zerfällt sich oberhalb von ca. 90 °C unter Schwarzfärbung. Einwirkung von Luftsauerstoff führt zu unlöslichen grünen Zerfallsprodukten.

Zusammensetzung und Konstitution der diamagnetischen Verbindung gehen aus den Elementaranalysen sowie den IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren hervor (Tab. 14 u.58). Die μ-Carbonyl-Gruppe weist sich im IR-Spektrum durch eine intensive Bande bei 1818/cm [n-Pentan] aus. Im Massenspektrometer wird aus dem Molekül-Ion erwartungsgemäß zuerst die CO-Gruppe eliminiert (Tab. 58). Die Edelgasregel fordert für die diamagnetische Komplexverbindung formal eine Cobalt—Cobalt-Doppelbindung. Damit ist das μ-Diphenylmethylen-Derivat als Struktur analogon des kürzlich beschriebenen zweikernigen Cobalt-Carbonyls (η-C₅H₅)Co[μ-CO]₂Co(η-C₅H₅)¹⁵⁶ (vgl.¹⁵⁵) aufzufassen.

Die Bildung der Verbindung mit nur einer brückengebundenen Carbonyl-Gruppe und fehlenden terminalen CO-Liganden steht in auffallendem Gegensatz zu den Komplexen μ-C(CO₂R)R¹-[(η-C₅H₅)Co(CO)]₂, die sich unter denselben Bedingungen aus Diazoester-Derivaten bilden. Es ist anzunehmen, daß μ-CO-μ-C(C₆H₅)₂[(η-C₅H₅)Co]₂ eher aus dem nicht faßbaren analogen μ-C(C₆H₅)₂[(η-C₅H₅)Co(CO)]₂ durch CO-Abspaltung als durch direkten CO/Carben-Austausch an dem im Reaktionssystem möglicherweise vorliegenden (η-C₅H₅)Co[μ-CO]₂Co(η-C₅H₅)¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ entsteht.

Tab.14. Spektroskopische Daten von μ-Carbonyl-μ-diphenylmethylen-bis(η-cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

IR: νCO: 1818 sst [n-Pentan]; γCH(C₅H₅): 819 st; γCH(C₆H₅): 700 st, 677 st [KBr]; νCH-Banden nicht gut aufgelöst

¹H-NMR: τC₅H₅: 5.26 (Singulett); τC₆H₅: ≈2.9 und ≈3.4 (Multipletts); Intensitätsverhältnis C₅H₅:C₆H₅ = 1:1 ([D₆]Aceton; Standard: int. CD₃C(=O)CD₂H = 7.95 ppm)
τC₅H₅: 5.94 (Singulett); τC₆H₅: ≈3.0 und ≈3.4 (Multipletts); (CDCl₃; int.-TMS)

b) μ_3 -Carbonyl- μ_3 -(diphenylmethylenhydrazido)(*N,N,N*)-cyclo-
tris(η -cyclopentadienylcobalt)(3Co—Co)

Die Zusammensetzung und Konstitution dieser Verbindung — einer schwarzen, mikrokristallinen, luftstabilen, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht, in Chloroform gut löslichen Substanz — folgen schlüssig aus der Totalanalyse sowie den Infrarot-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren: Das bandenarme IR-Spektrum [KBr] weist eine sehr intensive scharfe Bande bei 1695/cm auf, die der massenspektroskopisch nachgewiesenen Metall—Carbonyl-Gruppe zuzuordnen ist und für diese den dreifach verbrückten Koordinationstyp $(\text{Co}_3\text{--})\text{C}=\text{O}$ nachweist. Eine schwache Absorption bei 1531/cm wird der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet; weitere Banden geringer Intensität in diesem Bereich sind auf Gerüstschwingungen der C_6H_5 - und C_5H_5 -Aromaten zurückzuführen (1490, 1445, 1424/cm). Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall des Dreikern-Clusters im Massenspektrometer wird primär die Carbonyl-Gruppe eliminiert; im darauffolgenden Schritt wird unter Verlust eines Diphenylmethylenimin-Fragments die N—N-Bindung gespalten. Weitere

Tab. 15. Massenspektrum von μ_3 -Carbonyl- μ_3 -(diphenylmethylenhydrazido)(*N,N,N*)-cyclotris(η -cyclopentadienylcobalt)-(3Co—Co)^a

m/e	rel.Int. (%)	Zuordnung
594	35	M^{\dagger}
566	100	$[\text{M} - \text{CO}]^{\dagger}$
386	37	$[\text{M} - \text{CO} - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}]^{\dagger}$ $\equiv (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3\text{N}^{\dagger b}$
310	26	?
189	92	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{\dagger}$
124	28	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\dagger}$

^a T_E 240, T_Q 150 °C; Intensitäten isotopenkorrigiert. — "Metastabile" Peaks: m^* 539.3 (Zerfallsprozeß m/e 594 \sim m/e 566), 263.2 (566 \sim 386), 249.0 (386 \sim 310), 81.4 (189 \sim 124), 92.5 (386 \sim 189), 63.1 (566 \sim 189).

^b $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}$ stabilisiert sich vermutlich zum Nitrilium-Ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}\equiv\text{N--C}_6\text{H}_5^{\dagger}$ (K.K.MAYER, persönliche Mitteilung)

Informationen aus dem übersichtlichen Massenspektrum finden sich in Tab. 15. - Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]$ weist für die Cyclopentadienyl-Protonen nur ein scharfes Signal auf, dessen Form sich bis -75°C nicht verändert. Falls die drei Protonensätze nicht zufällig isochron sind, bedeutet dieser Befund die rasche Rotation oder Inversion der $\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung des komplexierten Hydrazido-Systems $\equiv\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Spinsysteme der Phenyl-Protonen treten in Form zweier bei $\tau = 2.3$ und $\tau = 2.5$ ppm zentrierter Multipletts in Resonanz. Ihre Gesamtintensität steht mit der des C_6H_5 -Signals im Verhältnis 2:3.

Aus der Elektronenbilanz folgt, daß der Hydrazido-Komplex als 4-Elektronen-Ligand gegenüber dem Co_3 -System fungiert. Dieselben Verhältnisse findet man in einer von PAUSON und Mitarbeiter beschriebenen Eisen-Verbindung der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\mu-\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ vor^{199,200} (vgl. Seite 119), die sich, ebenfalls unter photochemischen Bedingungen, aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Diphenyldiazomethan in geringer Menge bildet. Ein μ -Diphenylmethylen-Eisen-Komplex konnte dabei aber nicht isoliert werden.

5. METHYLEN-KOMPLEXE DES RHODIUMS. EIN WEITERES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXEN

Wie anhand eines typischen Beispiels gezeigt werden konnte (vgl. Seite 95), kann das mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ erarbeitete Verfahren zur Darstellung der μ -Methylen-Komplexe vom Typ $\mu\text{-CRR}'[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ erwartungsgemäß auch auf die homologe Rhodium-Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ übertragen werden¹²⁰. Gleichzeitig entdeckten wir für die Darstellung einfacher μ -Methylen—Rhodium-Spezies ein weiteres Verfahren, das von *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoffen ausgeht und eine breite Anwendbarkeit verspricht. Um den Werdegang dieser Synthese zu verdeutlichen, sei im folgenden kurz auf die Reaktion von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Stickstoffmonoxid⁵²⁵ bzw. *N*-Methyl- bzw. *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff^{180, 526} eingegangen*.

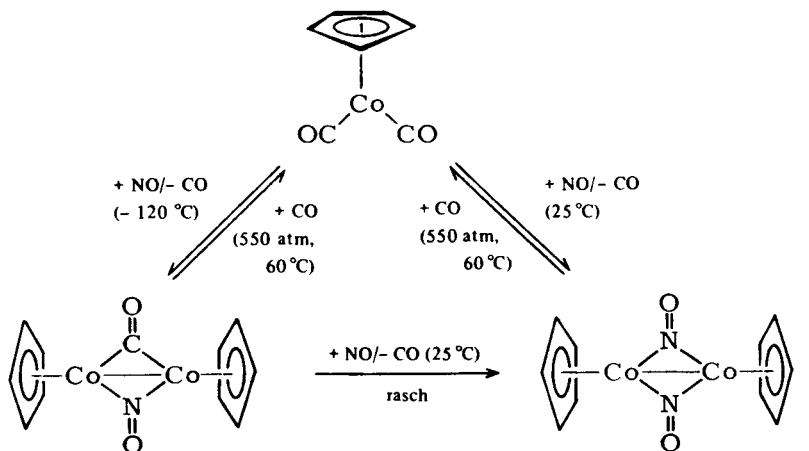
5.1 PARTIELLE NITROSIERUNG VON DICARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)-COBALT

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ reagiert bei Raumtemperatur mit Stickstoffmonoxid unter vollständiger CO-Substitution; außer dem stabilen zweikernigen Komplex $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-NO})_2]_2$ können keine weiteren Produkte isoliert werden⁵²⁵.

Durch drastische Erniedrigung der Reaktionstemperatur oder bei Verwendung organischer NO-Überträger gelang dagegen die partielle Nitrosylierung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ ⁵²⁶: μ -Carbonyl- μ -nitrosyl-bis(η -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)¹⁸¹ bildet sich rasch, wenn auf eine *n*-Pentan-Lösung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ NO-Gas bei -120°C kurzzeitig einwirkt. Mit überschüssigem NO setzt sich das Primärprodukt bei -120°C langsam, bei

*Unsere Arbeiten mit dieser Verbindungsklasse entsprangen der zufälligen Beobachtung, daß handelsüblicher Diazoessigsäure-ethylester (z. Synth., Merck) bei der Umsetzung mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ kleine Mengen von $\mu\text{-CO-}\mu\text{-NO}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$ ergibt. Die Vermutung, daß ein von der Herstellung des Diazoesters aus Glycin-ethylester-Hydrochlorid/ $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ herrührender, als Verunreinigung enthaltener Nitrosokörper

Raumtemperatur in wenigen Sekunden quantitativ zu dem von BRUNNER beschriebenen Dinitrosylkomplex um, woraus auf seine Rolle als Zwischenstufe bei der Synthese von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Co}(\mu\text{-NO})_2]_2$ zu schließen ist. Beide Verbindungen lassen sich unter Druck (550 atm, 60 °C, 3h in THF) zum einkernigen Ausgangskomplex carbonylieren.



paramagnetisch

ν_{NO} : 1543 cm^{-1} ;
 ν_{CO} : 1819 cm^{-1} (KBr)

diamagnetisch

ν_{NO} : 1585,
 1525 cm^{-1} (KBr)

N-Methyl- sowie *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff ergeben, selbst bei Anwendung im doppelten Überschuß, mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in siedendem Benzol ausschließlich das partiell nitrosylierte Produkt. Dieser große Reaktivitätsunterschied im Vergleich zu NO läßt für die beiden Nitrosoharnstoffderivate präparati-

als NO-Überträger wirkt, bestätigte sich bei der Verwendung einfacher *N*-Nitrosoharnstoff-Derivate.

ve Bedeutung als sehr milde Nitrosylierungsagentien für Metallcarbonyle erwarten. Sie sind leicht zugänglich und thermisch relativ stabil (Fp/Zers. >100 °C). Dies gilt zwar auch für das in der Komplexchemie in ähnlicher Weise benutzte *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid, dessen Anwendung im vorliegenden Fall jedoch nur zu Gemischen der schwer trennbaren Komplexe $\mu\text{-CO-}\mu\text{-NO}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$ [X= C, N] führt.

Aufgrund seiner Zusammensetzung besitzt das partiell nitrosylierte Produkt einen Paramagnetismus ($1.86 \mu_B^{181}$), den wir auch ESR-spektroskopisch nachweisen konnten. Das in Benzollösung bei $+20$ °C auftretende 15-Linien-System (Abb. 6; $a_{\text{Co}}=47.4$, $a_{\text{N}} \leq 14$ Oe; g-Faktor 2.0539) beweist die gleichmäßige Ladungsverteilung über beide Cobalt-Atome ($I=7/2$); hielt sich das ungepaarte Elektron wie etwa im μ -Peroxo-bis(pentammincobalt)-Ion^{182,183} bevorzugt an den Brückenliganden auf, so sollte a_{Co} wesentlich kleiner sein (vgl. hierzu l.c.¹⁸⁰).

Zur Absicherung des zuerst von MÜLLER und SCHNITT¹⁸¹ gemachten Strukturvorschlages führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch¹⁸⁰. Danach besteht das Molekül aus einem Paar von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Einheiten, die durch die zwei Brückenliganden CO bzw. NO unter Bildung eines vollständig planaren viergliedrigen Ringes miteinander verknüpft werden. Die beiden Sauerstoff-

Kristalldaten: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NO}_2$, rel. Molekülmasse 306.1; schwarze triklone Kristalle; $a = 787.8(5)$, $b = 612.1(1)$, $c = 1208.0(4)$ pm, $\alpha = \gamma = 90.00$, $\beta = 105.46(2)^\circ$, $V = 561.49 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{röntg}} = 1.81(2) \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{ber}} = 1.819 \text{ g cm}^{-3}$; 1444 unabhängige, von Null verschiedene Reflexdaten (MoK α -Strahlung); Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$; $R_{\text{F}} = 4.9$ %

atome liegen in der Ebene. Die Normalen der (parallelen) Cyclopentadienylringe schließen mit der Normale des Co,C,Co,N-Systems Winkel von ziemlich genau 90 °C. Schreibt man den C_5H_5 -Gruppen je eine Koordinationsstelle zu, so sind die beiden Cobaltatome (verzerrt) trigonal planar konfiguriert; die C-Co-N-

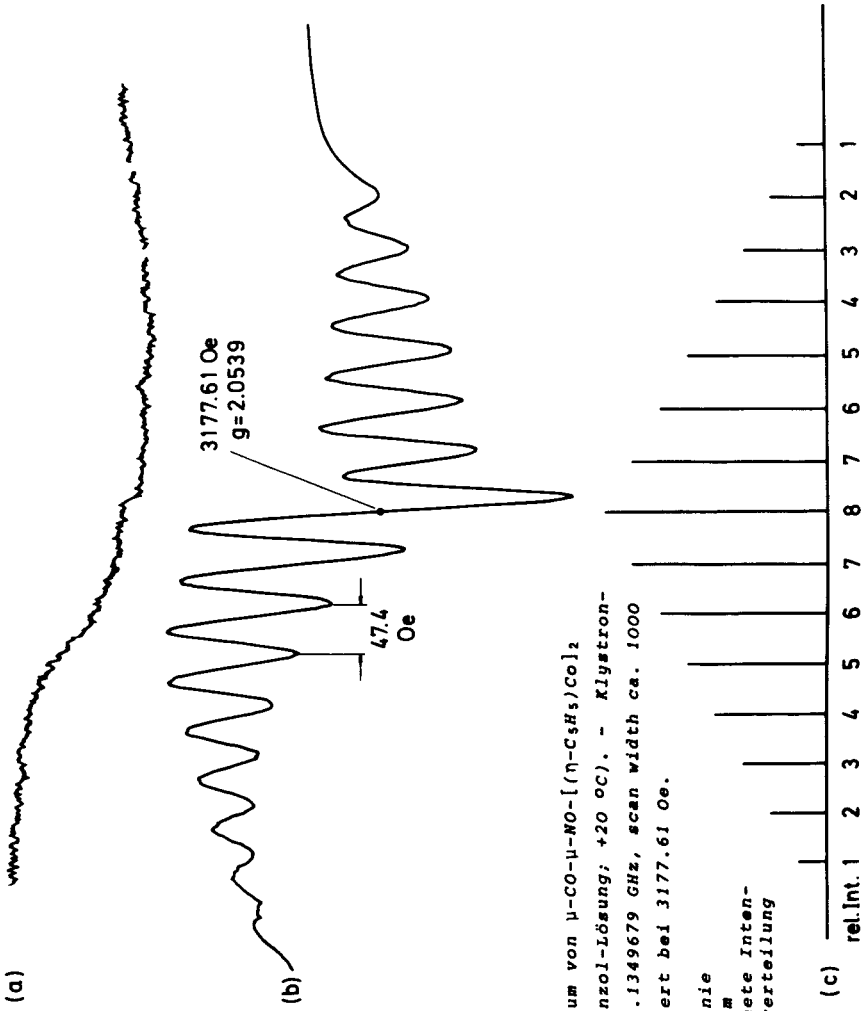


Abb. 6.

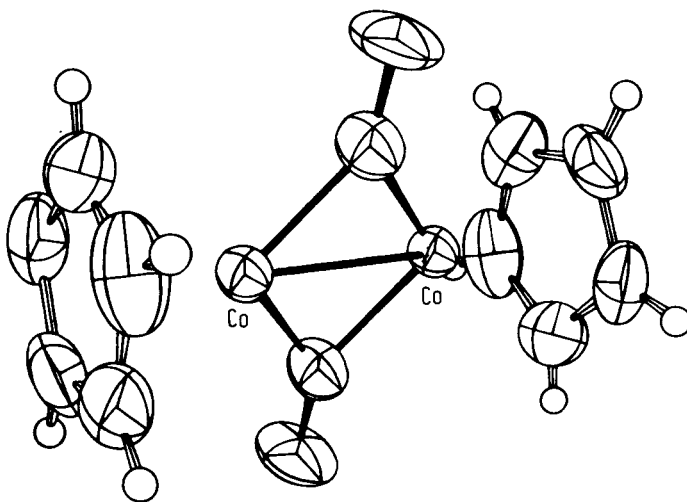
ESR-Spektrum von $\mu\text{-CO-}\mu\text{-NO-}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$
 (0.05 M Benzol-Lösung; +20 OC). - Klystron-
 Frequenz 9.1349679 GHz, scan width ca. 1000
 Oe, zentriert bei 3177.61 Oe.

a) Grundlinie

b) Spektrum

c) Berechnete Intensitätsverteilung

Winkel betragen 99° . Das von BRUNNER⁵²⁵ beschriebene Dinitrosyl-Derivat $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$ ist exakt isostrukturell mit dem hier beschriebenen μ -Carbonyl- μ -nitrosyl-Komplex¹⁸⁰.



Bindungslängen [pm]

Co—Co	237.0(1)
Co—N } Co—C }	182.9(4)
Co—C1	210.3(5)
Co—C2	207.1(7)
Co—C3	209.3(7)
Co—C4	208.4(8)
Co—C5	208.9(5)
N—O } C—O }	120.0(5)

Winkel [$^\circ$]

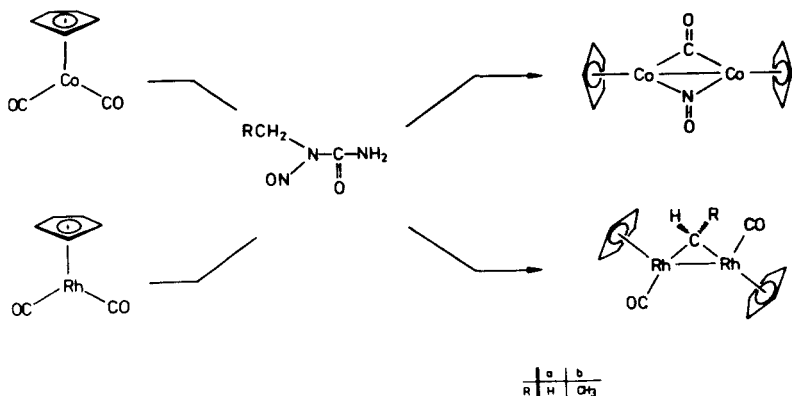
N—Co—C	99.3(2)
Co—N—Co } Co—C—Co }	80.7(2)
Co—N—O } Co—C—O }	139.7(10)

Eine vergleichende Gegenüberstellung der für Verbindungen vom allgemeinen Typ $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X=O})(\mu\text{-Y=O})\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ bekannt-

ten Strukturdaten führte zur Erkenntnis, daß die EAN-Regel als Kriterium für die Voraussage von Strukturdetails, wie etwa der Bindungsordnung oder gar der Bindungslänge, zumindest für diesen Strukturtyp [M= Fe, Co, Ni; X, Y= C, N] unzuverlässig ist. Eine ausführliche Diskussion dieses Problems findet sich mit dem zugehörigen Tabellenmaterial in der Originalabhandlung¹⁰⁰.

5.2 μ -METHYLEN- und μ -ETHYLIDEN-BIS[CARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)RHODIUM](Rh—Rh)

Setzt man $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ unter denselben Bedingungen wie $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit *N*-Methyl- bzw. *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff um, so entstehen keine Nitrosylierungsprodukte. An ihrer Stelle isoliert man in sehr guter bzw. mäßiger Ausbeute stickstofffreie Komplexverbindungen. Die zumindest im kristallinen Zustand luftstabilen, roten, diamagnetischen Zweikernkomplexe konnten aufgrund ihrer Totalanalysen, der Massen- (Abb. 7), Infrarot- (Tab. 16) sowie ¹H-NMR-Spektren (Tab. 17) als μ -Methylen-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)rhodium](Rh—Rh) bzw. μ -Ethyliden-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)rhodium](Rh—Rh) identifiziert werden¹²⁰.



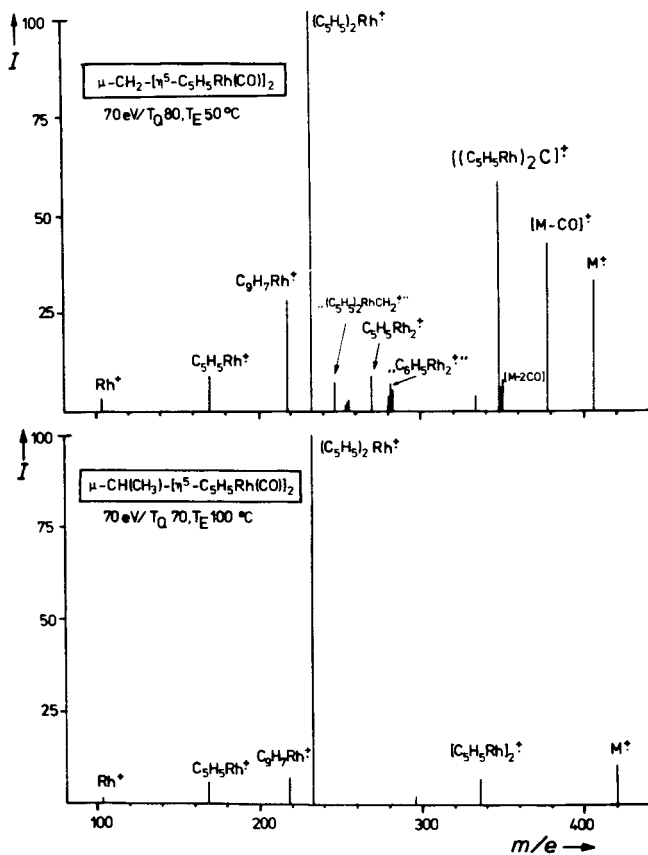


Abb. 7. Massenspektren (70 eV) der μ -Methylen- bzw. μ -Ethyliden-Rhodium-Komplexe

Aufgrund der Spinkopplung mit beiden Rhodium-Kernen erscheint im 90-MHz-Spektrum der μ -CH₂-Verbindung ([D₆]Aceton) für die chemisch äquivalenten Sätze der C₅H₅-Protonen ein Triplett; die Kopplungskonstante beträgt 0.31 Hz und ähnelt damit den für andere C₅H₅-Rh-Systeme gefundenen Werten (z.B. 0.4 Hz für μ -S(CH₃)₂[(μ -C₅H₅)Rh(CH₃)₂]₂¹⁸⁴). Die Methylenprotonen ergeben ein symmetrisches, bei $\tau = 2.93$ ppm zentriertes Vier-Linien-System, dessen Erscheinungsform dem A₂-Teil eines A₂X₂-Systems entspricht (A: Wasserstoff, X: Rhodium, Kernspin 1/2). Die CH₂-Rh-Kopplung beträgt 0.55 Hz. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen^{119,138} an CH₂-Komplexen des Mangans bzw. Eisens sind auch im vorliegenden Fall die Protonen der Methylen-Brücke stark entschirmt. Im Gegensatz hierzu finden sich die Signale metallgebundener Methyl-Gruppen auf der Hochfeldseite der Spektren¹⁸⁵.

Wie aufgrund ihrer Strukturen zu erwarten, haben die Massenspektren der μ -Methylen-Komplexe (Abb. 7) ein sehr einfaches Aussehen. Sowohl in den 12-eV- als auch in den 70-eV-Spektren verursacht das stabile Bis(cyclopentadienyl)rhodium-Fragment den Basispeak. Abspaltung von freiem Methylen kann nicht nachgewiesen werden (vgl.¹⁵⁹).

Die überraschende Bildung einer CH₂-Metall-Spezies aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff veranlaßte uns, die Quelle für den Methylen-Wasserstoff aufzuspüren, da man *a priori* nicht ausschließen konnte, daß es das schlichte Ergebnis einer Carbonyl-Reduktion von μ -CO[(η -C₅H₅)Rh(CO)]₂ ist, welches sich in siedendem Benzol aus dem monomeren (η -C₅H₅)Rh(CO)₂ bildet. In diesem Zusammenhang fanden wir, daß das zweikernige Carbonyl μ -CO[(η -C₅H₅)Rh(CO)]₂ ein noch besseres Ausgangsmaterial für die Darstellung der μ -Methylen-Komplexe als das ursprünglich verwendete (η -C₅H₅)Rh(CO)₂ ist.

Unter Verwendung von μ -CO[(η -C₅H₅)Rh(CO)]₂ führten wir die folgenden Experimente durch:

a) Perdeuterobenzol wurde anstelle von Benzol als Solvens

Tab. 16. Auszug aus den Infrarot-Spektren der μ -Methylen-Rhodium-Komplexe μ -CRR'¹[(η -C₅H₅)Rh(CO)]₂

R	R'	(M-)CO-Frequenzen	Weitere Banden ^d
H	H ^a	1984 sst	
H	H ^b	1950 sst(br)	VCH ₂ : 2903 s, 2963 s YCH(C ₅ H ₅): 800 m(Sch), 787 m Ohne Zuordnung: 1434 s-m, 1411 s-m, 1347 s-m, 1015 s-m, 986 s-m, 777 m
H	CH ₃ ^a	1970 sst	
H	CH ₃ ^b	1948 sst(br)	VCH,CH ₃ : 2965 ss-s, 2900 s, 2837 ss-s YCH(C ₅ H ₅): 800 st(Sch), 782 st Ohne Zuordnung: 1437 m, 1411 s-m, 1357 s-m, 1344 s-m, 1286 m, 1056 m, 1015 st, 987 m
	CO ₂ C ₂ H ₅	1991 sst	VCO ₂ C ₂ H ₅ : 1676 m(Sch)
	CO ₂ C ₂ H ₅ ^b	1972 sst (1980 Sch)	VCO ₂ C ₂ H ₅ : 1678 st YCH(C ₅ H ₅): 811 m-st(Sch) Ohne Zuordnung: 1178 sst, 1093 m, 1038 m-st(Sch), 1010 m, 991 m, 867 m, 811 m

^an-Pentane-Lösung. ^bKBr-Preßling. ^cMethylenchlorid. ^dZwischen 2000 und 600/cm sind nur Banden mit Intensitäten größer als schwach bis mittelstark (s-m) angegeben.

verwendet. Das Produkt enthielt kein $\mu\text{-CD}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (IR und MS).

b) Der Einsatz von *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff[ND₂] führte ebensowenig zum Deuterierungsprodukt (IR und MS).

c) Versucht man, den Rhodium-Komplex mit gebräuchlichen Reduktionsmitteln wie Hydrazinhydrat oder Natriumborant zur Reaktion zu bringen, so tritt weitgehende Zersetzung der Komplexkomponente ein. Ein Methylen-Derivat konnte nicht aufgefunden werden.

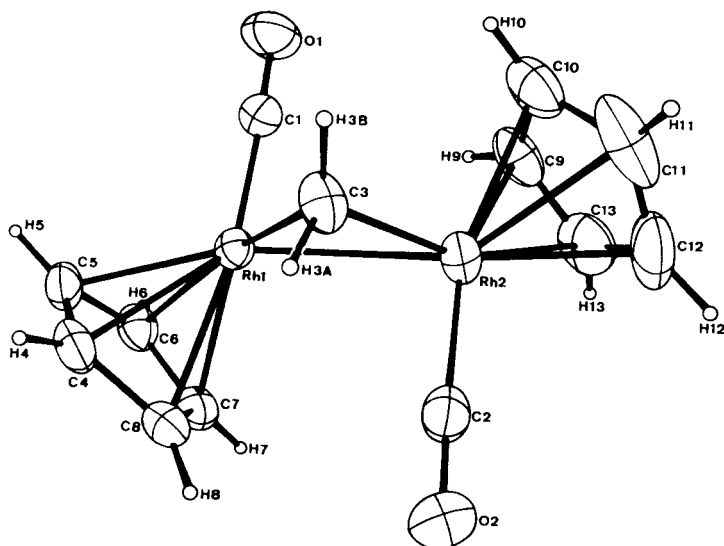
d) Die Experimente a)-c) reduzieren die Möglichkeit wasserstoffhaltiger Gruppen auf den Methyl-Substituenten des Harnstoffsubstrats. Da dieser nur mühsam deuterierbar ist, zogen wir die Verwendung des homologen *N*-Ethyl-Derivats vor, das schließlich den μ -Ethyliden-Rhodium-Komplex ergab und somit den Beweis erbrachte, daß tatsächlich nicht nur der Wasserstoff, sondern eine Methylen-Funktion auf den Metallkomplex übertragen wird.

Zum Mechanismus der Reaktionen darf vermutet werden, daß sie durch einen Alkyl-Transfer vom Harnstoffderivat entweder auf $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ oder das sehr reaktive $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})$ -Fragment eröffnet werden. Beide Spezies sind bei der Dissoziation der zweikernigen Ausgangsverbindung in siedendem Benzol zu erwarten. Es ist nämlich bekannt, daß $\mu\text{-CO}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Rh}(\text{CO})_2]$ bereits bei Raumtemperatur in Toluol-Lösung mit ^{13}CO reagiert und innerhalb von zwei Tagen zu 80 % ^{13}CO im Zuge einer Austauschreaktion inkorporiert¹⁰⁹. Als nächster Schritt müßte sich dann eine α -Wasserstoff-Eliminierung anschließen, die aufgrund neuerer Arbeiten^{109,106,107} energetisch nicht so anspruchsvoll zu sein scheint als man bisher allgemein annahm. Hingewiesen sei hier auch auf eine massenspektroskopische Arbeit, die auf eine reversible α -Wasserstoff-Abstraktion an den Methylgruppen von $\text{CH}_3\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{CH}_3\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ aufmerksam macht¹⁰⁸.

An $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ bestimmten wir erstmals die Strukturdaten einer metallorganischen Komplexverbindung mit brückengebundener Methylen(CH₂)-Gruppe^{120,122}. Das Carben-C-Atom

befindet sich ebenso wie die beiden Rhodium-Atome in verzerrt tetraedrischer Umgebung. Die *trans*-Anordnung der zentrisch gebundenen, zueinander nahezu parallelen Cyclopentadienylringe bedingt gleiche Konfigurationen an den chiralen Metallzentren.

Kristalldaten: $C_{13}H_{12}O_2Rh_2$; rel. Molekülmasse 406.1; orange-rote triklin Kristalle; $a = 803.42(5)$, $b = 909.98(6)$, $c = 938.81(2)$ pm, $\alpha = 74.402(3)$, $\beta = 81.923(3)$, $\gamma = 82.685(6)^\circ$, $v = 651.6 \text{ \AA}^3$; 2718 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\max} = 55^\circ$), MoK α -Strahlung; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$; $R_F = 3.8 \%$



Bindungslängen [pm]

Rh1—Rh2	266.5 (1)
Rh1—C1	183.1 (4)
Rh2—C2	183.3 (4)
Rh1—C3	202.9 (4)
Rh1—C ₅ H ₅	225.9 (30)
Rh2—C ₅ H ₅	225.6 (22)

Winkel [°]

Rh1—C3—Rh2	81.7 (1)
Rh1—C1—O1	178.2 (4)
Rh2—C2—O2	176.0 (4)

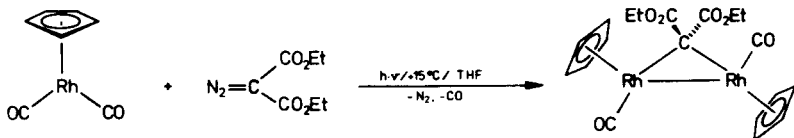
Torsionswinkel [°]

C1, Rh1, Rh2, C2	-176.90
------------------	---------

Ein Vergleich mit den Ergebnissen einer von MILLS und NICE an $\mu\text{-CO}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse¹⁰⁹ macht deutlich, daß der Austausch einer Carbonyl-Brückenfunktion gegen eine Methylengruppe die Strukturparameter des Moleküls nur außerordentlich geringfügig verändert¹²⁰. Mit einiger Vorsicht darf daher angenommen werden, daß sich in der Zukunft zumindest dann stabile μ -Methylen-Übergangsmetallkomplexe synthetisieren lassen, wenn die zugrundeliegenden μ -Carbonyl-Systeme ebenfalls stabil sind.

5.3 μ -BIS(ETHOXYCARBONYLMETHYLEN)-BIS[CARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)RHODIUM](Rh—Rh)

Unter den wenigen Nitrosoharnstoff-Derivaten, die nicht ohne weiteres zugänglich sind, befindet sich auch die mögliche Vorstufe für den Bis(ethoxycarbonyl)methylen-Liganden. Für die Synthese von μ -Bis(ethoxycarbonyl)methylen-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)rhodium](Rh—Rh) mußte daher wieder auf die ältere Diazomethode^{10, 57, 105, 119} zurückgegriffen werden. Hierbei erbrachte die photochemische Variante die höheren Ausbeuten im Vergleich zur thermischen Reaktionsführung. Die Verbindung ist wiederum kristallin, orangerot und weder im festen Zustand noch in Lösung (Methylenchlorid) luftempfindlich¹²⁰.



Die IR- und ¹H-NMR-Daten dieser Verbindung finden sich in den Tabellen 16 und 17.

6. VERSUCHE MIT DICARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)IRIDIUM

Nachdem (η -C₅H₅)Co(CO)₂ und (η -C₅H₅)Rh(CO)₂ einerseits bei der Umsetzung mit *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoffen sehr unterschiedlich reagiert hatten, mit Diazoester-Derivaten aber andererseits Komplexe desselben Strukturtyps entstanden waren, stellte sich die Frage nach dem Reaktionsverhalten der homologen Iridium-Verbindung (η -C₅H₅)Ir(CO)₂. Die Chemie dieser Verbin-

Tab.17. ¹H-NMR-Daten der μ -Methylen—Rhodium-Komplexe
 μ -CRR'[(η -C₅H₅)Rh(CO)]₂

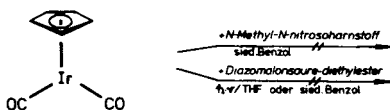
R	R'	τ C ₅ H ₅	τ CH/CH ₂	τ CH ₃	τ CO ₂ CH ₂ CH ₃
H	H ^{a, b}	34.52(5)	2.93(1)	-	-
H	CH ₃ ^b	24.57(10)	1.32(1)	27.47(3)	-
CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	14.86(5)	-	-	5.97(2) und 8.78(3) ^c

^a90-MHz-Spektrum. ^b[D₆]Aceton. ^c[D₂]Methylenchlorid.

dung ist — hauptsächlich wegen des hohen Preises! — noch kaum untersucht. Die wenigen bisher bekannten Reaktionen deuten darauf hin, daß die mit den Cobalt- und Rhodium-Verbindungen gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf das Iridium-Analogon übertragen werden dürfen. Während etwa (η -C₅H₅)Co(CO)₂ und (η -C₅H₅)Rh(CO)₂ bei photochemischer und/oder thermischer Behandlung zu den mehrkernigen Carbonylen [(η -C₅H₅)Co(CO)]₃⁵¹¹ bzw. (η -C₅H₅)₂Rh₂(CO)₃³⁶⁵ sowie den beiden Isomeren von [(η -C₅H₅)Rh(CO)]₃^{370, 371} aggregieren, ergibt (η -C₅H₅)Ir(CO)₂ selbst bei zweitägigem Kochen in Benzol keine Spur eines dimeren oder trimeren Produkts. Indessen isoliert man nach UV-Bestrahlung der Benzol-Lösung (15 °C/ 8 h) zu 6.3 % die Verbindung μ -C₆H₆(1.2)-[(η -C₅H₅)Ir(CO)]₂, die durch doppelte oxidative Addition von Benzol an die Komplexzentren gebildet wird; sie ist andererseits in der Chemie der entsprechenden Cobalt-

und Rhodium-Derivate nicht bekannt⁵⁰³. Letztere lassen sich in einer Photoreaktion mit *photo*-2-Pyron in die Sandwich-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4)$ [R= Co⁵¹², Rh⁵¹³] überführen, während $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ nicht mit dem Substrat reagiert⁵⁰³.

Diese Beispiele mögen genügen, um die unvorhersehbare Reaktionsvielfalt innerhalb der Cobalt-Triade zu verdeutlichen. Damit war es auch nicht überraschend, daß $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ weder mit *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff noch mit Diazomalonsäure-diethylester unter den für die Cobalt- und Rhodium-Verbindungen angewandten Versuchsbedingungen eine Reaktion zeigt. In allen

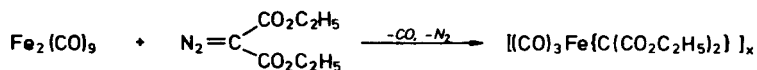


Fällen konnte neben wenig Zersetzungsprodukten die unveränderte Carbonylverbindung analysenrein zurückgewonnen werden. Drastischere Behandlung, z.B. 48stdg. Rückflußkochen mit *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff in Toluol, erhöhte den Anteil unlöslicher, schwarzbrauner Zersetzungsprodukte, ohne eine definierte Komplexverbindung zu erbringen. Die im Vergleich zu den beiden niederen Homologen deutlich stärkeren Metall—Carbonyl-Bindungen scheinen die Reaktivität von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)iridium entscheidend einzuschränken⁵¹⁴.

7. UMSETZUNG VON ENNEACARBONYLDIEISEN MIT DIAZOMALONSÄURE-DIETHYLESTER

Enneacarbonyldieisen reagiert mit Diazomalonsäure-diethylester in Tetrahydrofuran-Suspension bei Raumtemperatur unter zügiger Gasentwicklung. Neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoliert man in 44 % Ausbeute ein benzollösliches, gelbes Produkt, das zwar unter N_2 -Schutz

im festen Zustand stabil ist (Zers. $\approx 160^\circ\text{C}$), sich aber in Lösung allmählich zersetzt. Insbesondere die Einwirkung polarer Solventien (Tetrahydrofuran, Aceton, Methylenchlorid) führt zur raschen Abscheidung gelbbrauner, unlöslicher Zersetzungsprodukte. Eine Konstitutionsaufklärung schlug daher fehl.



Das Infrarot-Spektrum [KBr] läßt $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen vermuten, und die Elementaranalysen (Fe, C, H, N) ergeben die empirische Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_7]_x$. Aufgrund des Syntheseweges und der Erfahrungen mit Mangan-, Cobalt- und Rhodium-Systemen könnte es sich um eine $[(\text{CO})_3\text{Fe}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ -Spezies unbekannter Molekülgröße handeln. Falls dieser Vorschlag zutrifft, bleibt immer noch unklar, ob das Carben-Fragment als Brückenligand fungiert oder möglicherweise über seine Sauerstoffatome an das Metall koordiniert ist. Das Vorliegen eines Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester-Komplexes — formal aus einer Dimerisierung der Bis(ethoxycarbonyl)carben-Fragmente denkbar — kann aufgrund der Beobachtung, daß das Olefin mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter denselben Bedingungen nur Zersetzungsprodukte liefert, ausgeschlossen werden.

3. Kapitel

METALLORGANISCHE CARBEN-ADDITIONEN

In der Chemie von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)cobalt nimmt die unter Kohlenmonoxid-Eliminierung verlaufende oxydative Addition eine wohldokumentierte Sonderstellung ein^{190, 191}. Die Gründe hierfür gehen letztlich auf die niedrige Koordinationszahl des Metallatoms zurück, die genügend Raum für nucleophile Angriffe am Molekülzentrum bietet. Auch die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Reaktionen von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ gehorchen diesem Prinzip, das den Metallatomen letztlich zu tetraedrischer Koordination verhilft.

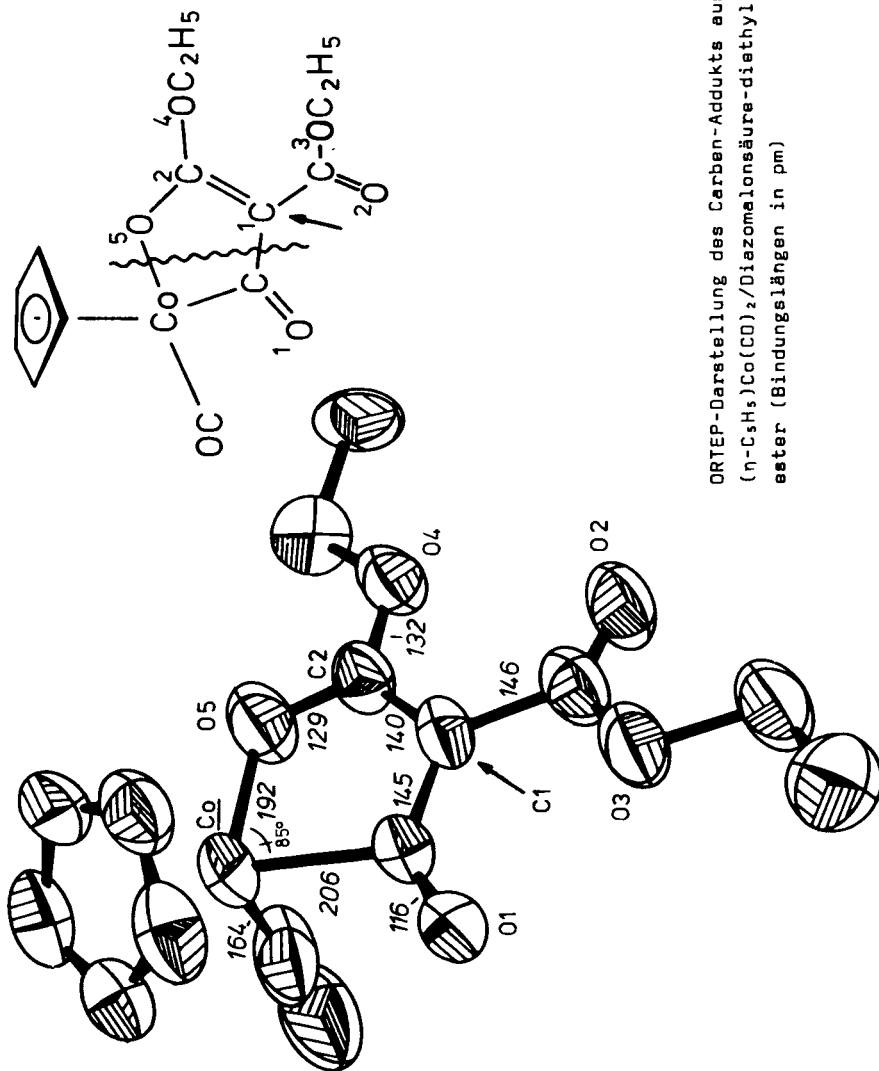
Während die aliphatischen Diazoester sowie Diphenyldiazomethan mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ unter thermischen Bedingungen glatt in zweikernige μ -Methylen-Cobalt-Komplexe überführbar sind¹²¹, lassen sich bei photochemischer Reaktionsführung und unter Verwendung von Diazomalonsäure-dimethylester bzw. Diazomalonsäure-diethylester auch einkernige Derivate synthetisieren: Die in Ausbeuten um 60 % entstehenden grünen, kristallinen, mäßig luftstabilen, in stark polaren organischen Solventien gut löslichen diamagnetischen Komplexverbindungen besitzen nach Totalanalyse und osmometrischen Molekülmassebestimmungen die Summenformeln $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CoO}_6$ bzw. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CoO}_6$. Da die Massenspektren keine Molekül-Ionen nachweisen und die IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 18) nur den Strukturtyp $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{L}$ sicher anzeigen, über die Konstitution der Liganden L aber keine schlüssige Aussage erbringen, führten wir am Ethyl-Derivat eine Kristallstrukturanalyse durch¹⁹². Das Vorliegen einer fünfgliedrigen Metallacyclus-Struk-

Kristalldaten: Grüne monokline Kristalle; $a = 1124.6(4)$, $b = 799.7(5)$, $c = 1900.8(6)$ pm, $\beta = 119.50(2)^\circ$; Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}-\text{C}_2^5$; $Z = 4$; 1393 unabhängige, von Null verschiedene Reflexdaten (MoK α -Strahlung); $R = 7.4$ %

Tab. 18. Spektroskopische Daten der Carben-Additionsprodukte aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ /Diazomalonsäure-dimethylester [$\text{R} = \text{CH}_3$] bzw. Diazomalonsäure-diethylester [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$]

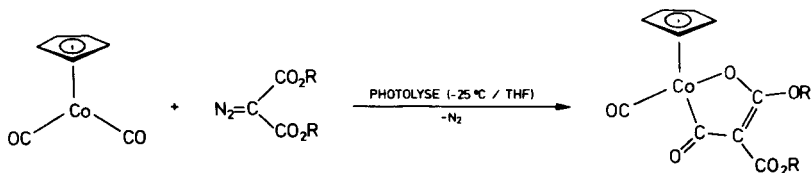
	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅
<u>IR [VCO]</u>	2052 sst; 1720 st, 1690 st-ssst(sch,br) [CH ₂ Cl ₂]	2042 sst; 1720 st(sch), 1680 st(sch,br) [CH ₂ Cl ₂]
<u>¹H-NMR</u>	2032 sst; 1694 sst, 1683 sst(sch) [KBr] τC ₅ H ₅ : 14.75 (5); τCH ₃ : 16.25 (3) und 16.38 (3) [CD ₂ Cl ₂]	2043 sst; 1712 sst(sch) [KBr] τC ₅ H ₅ : 14.83 (5); τCH ₂ : 5.86 (4); τCH ₃ : 8.76 und 9.78 (Ges.-Int. 6) [CDCl ₃] (90-MHz-FT-Spektrum)
<u>¹³C-NMR^a</u>	δC ₅ H ₅ : 92.61; δCH ₃ : 50.63; (M—)CO: =200.0; übrige C: 161.50, 183.79, 205.63 und 214.08	δC ₅ H ₅ : 92.61; δCH ₂ : 63.04 und 59.21; δCH ₃ : 14.69; (M—)CO: =200.5; übrige C: 161.05, 183.60 und 205.43

^a "Übrige C" nicht eindeutig zuzuordnen.



ORTEP-Darstellung des Carben-Addukts aus
 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ /Diazomalonsäure-diäthyl-
 ester (Bindungslängen in pm)

tur beweist, daß die Reaktion



unter der ungewöhnlichen 1.3-Addition des Bis(alkoxycarbonyl)-carben-Fragments $[\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2]$ $[\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5]$ an das Metallsubstrat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ verläuft. Unter Koordination eines Carbonyl-Sauerstoffatoms des Carben-Bausteins an das Metall und Umwandlung einer $\text{M}-\text{CO}$ -Gruppe in eine M -Acyl-Funktion erhöht sich die Koordinationszahl des Metallzentrums, das sich schließlich in verzerrt tetraedrischer Umgebung befindet. $\{2+3\}$ -Carbenadditionen dieser Art haben unseres Wissens in der metallorganischen Chemie kein Vorbild.

Die beiden Verbindungen sind zwar im festen Zustand und bei Raumtemperatur auch in Lösung stabil, verändern sich aber in siedendem Benzol in auffälliger Weise: Unter Farbänderung der Lösungen von grün nach braun bilden sich die beschriebenen μ -Methylen-Komplexe $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})_2\{(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}_2$ $[\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5]$. Die Umwandlungen verlaufen bei Zusatz von 1 Mol $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ quantitativ, ohne Hilfsreagenz liegen die Ausbeuten immerhin noch bei 47 %. Über den Ablauf dieser merkwürdigen Umlagerung sind vorerst keine Informationen zugänglich, doch folgt aus der Natur der Ausgangssubstanzen und der Produkte, daß eine tiefgreifende Strukturumordnung stattgefunden haben muß.

4. Kapitel

METALLOORGANISCHE DIAZOALKANE. KOMPLEXIERUNG VON ALKOXYCARBONYLCARBINEN ALS BRÜCKENLIGANDEN IN METALLCARBONYL-SYSTEMEN

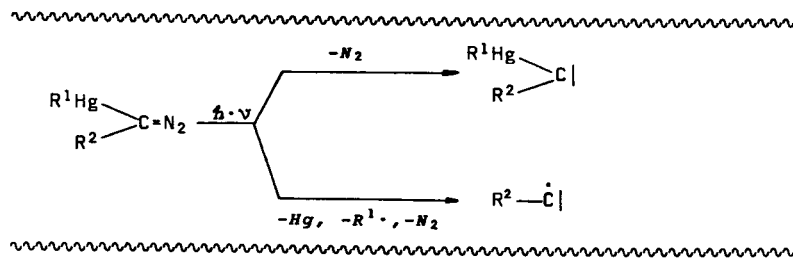
Obwohl bereits *BUCHNER* vor über 80 Jahren das Bis(ethoxycarbonyl- α -diazomethyl)quecksilber, $\text{Hg}[\text{C}(=\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ ³⁸⁴, als erste metallhaltige Diazoverbindung durch Einwirkung von Quecksilberoxid auf Diazoessigsäure-ethylester in quantitativer Ausbeute synthetisieren und in seiner Konstitution richtig formulieren konnte, hatten die Metalldiazalkane an den enormen Fortschritten auf dem Gebiet der präparativen Diazalkan-Chemie jahrzehntelang keinen Anteil. Lediglich Diazomethyl-lithium³⁸⁵ und -natrium³⁸⁶ sind seit längerer Zeit bekannt, ihr explosiver Charakter verhinderte allerdings ihre gründliche Erforschung. Auch Bis(diazomethyl)quecksilber wurde postuliert³⁸⁷, doch ist seine Existenz noch immer umstritten. Während der letzten zehn Jahre bemühten sich insbesondere *REGITZ* und *SCHÖLLKOPF* mit ihren Arbeitsgruppen um die Synthese und die Chemie metallierter Diazalkane. Dabei erkannte man, daß sich vor allem die Lithium-, Silber-, Quecksilber-, Germanium- und Zinn-Derivate als wertvolle Zwischenprodukte für die Synthesen homologer Diazalkane eignen. Einen zusammenfassenden Bericht hierüber gibt *REGITZ* in einem neueren Übersichtsartikel³⁸⁸.

Beachtliche Erfolge auf dem Gebiet der metallorganischen Diazalkane verzeichnen auch *LORBERTH* und Mitarbeiter. Anhand einfacher und universell anwendbarer Syntheseverfahren konnten sie die leichte Zugänglichkeit sowohl einfach als auch doppelt metallierter Verbindungen vom Typ $(\text{L}_x\text{M})(\text{R})\text{C}=\text{N}_2$ bzw. $(\text{L}_x\text{M})_2\text{C}=\text{N}_2$ mehrfach überzeugend unter Beweis stellen³⁸⁹⁻³⁹⁵. Auf der reichhaltigen Palette der nahezu hundert neuen α -Heterodiazalkane verdienen die einfachen Vertreter Bis(dimethylthallium)diazomethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{C}=\text{N}_2$ ³⁹⁶, Bis(methylquecksilber)diazomethan, $[(\text{CH}_3\text{Hg})]_2\text{C}=\text{N}_2$ ³⁹⁷, und Trimethylsilyldiazomethan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{N}_2$ ³⁹⁸, erhöhte Aufmerksamkeit. *SEYFERTH* und *FLOOD* steuerten das Bis(trimethylsilyl)diazomethan, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{N}_2$ ³⁹⁹, bei. Die meisten in letzter Zeit

bekannt gewordenen Verbindungen sind thermisch erheblich stabiler als ursprünglich angenommen, und nur relativ selten trifft man auf ein ausgesprochen explosives Metallodiazalkan, wie etwa das Disilber-diazomethan, $\text{Ag}_2\text{C}=\text{N}_2$ ⁴⁰⁰.

Neben der Synthese derartiger Verbindungen führten auch deren Reaktionen zu reizvollen Aspekten. So erbrachte eine systematische Untersuchung der 1.3-dipolaren Cycloaddition metallorganischer Diazomoleküle $\text{L}_n\text{HgC}(=\text{N}_2)\text{R}$ an Acetylendicarbonsäure-dimethylester neuartige Quecksilberdipyrazole⁴⁰¹. Weitere Untersuchungen bieten sich aufgrund der vielseitigen Reaktivität der "klassischen" Diazoalkane an und dürften in naher Zukunft zu interessanten Entwicklungen führen.

Auch als Vorstufen für Heterocarbene gewinnen die α -metallierten Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe in jüngster Zeit immer größere Bedeutung⁴⁰²⁻⁴⁰⁶. Darüberhinaus wurde für Diazo-Quecksilber-Derivate vereinzelt auch die intermediäre Bildung der zugrundeliegenden Carbene postuliert⁴⁰⁵⁻⁴⁰⁹. Die Darstellung der ersten Übergangsmetall-Komplexe mit Dreifachbindungen zwischen sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen und



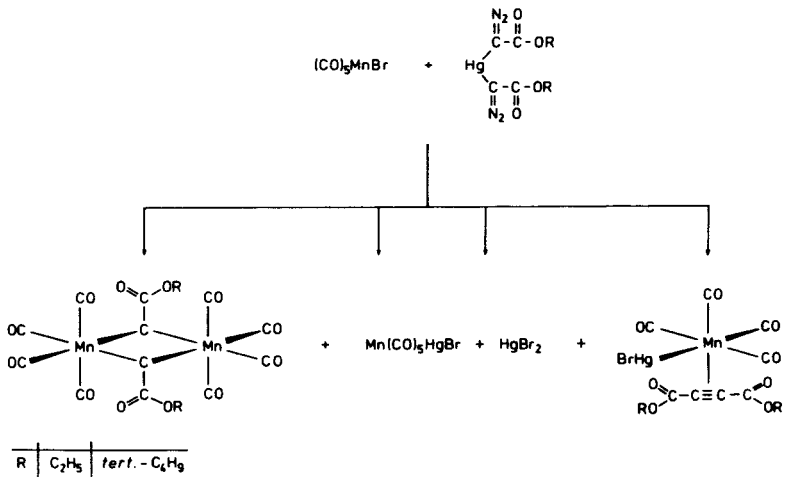
verschiedenen Zentralmetallen eröffnete eine neue Arbeitsrichtung der metallorganischen Chemie, die umso attraktiver erscheint, als sie eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten zum genaueren Studium der Chemie des formal einbindigen Kohlenstoffs anbietet^{10,410}.

Im Rahmen der eigenen Arbeiten befaßten wir uns mit der *BUCHNERS*chen Diazo-Verbindung $\text{Hg}[\text{C}(=\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$. In Gegenwart

einer geeigneten Komplexverbindung erwarteten wir die Bildung eines Metallderivates des ihm zugrundeliegenden Ethoxycarbonylcarbins. Da Carbine formal als 3-Elektronen-Liganden fungieren, mußte auf die Substitution eines elektronisch äquivalenten Ligandensatzes abgezielt werden. Unsere Wahl traf das Bromopentacarbonylmangan, $(\text{CO})_5\text{MnBr}$, in dem sich sowohl die Halogenfunktion als auch Carbonylgruppen gegen andere Ligandsysteme ohne weiteres austauschen lassen.

1. UMSETZUNGEN MIT BROMO-PENTACARBONYLMANGAN^{11,12}

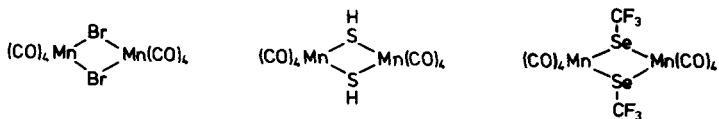
Die in siedendem Diethylether ablaufende Reaktion zwischen Bromopentacarbonylmangan und Bis(ethoxycarbonyl- α -diazomethyl)-quecksilber bzw. Bis(tert.-butoxycarbonyl- α -diazomethyl)-quecksilber führt jeweils zu vier isolierbaren Produkten: Es entstehen die Zweikernkomplexe " $[(\text{CO})_4\text{MnC}(\text{COOR})_2]_2$ ", Pentacarbonyl(bromomercurio)mangan, Quecksilber(II)-bromid und die π -Acetylendicarbonsäure-dialkylester Komplexe der Zusammensetzung $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(\text{ROOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR})$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. *tert.*- C_4H_9].



1.1 CARBIN-VERBRÜCKTE CARBONYLMANGAN-KOMPLEXE*

Die im festen Zustand luftstabilen blaßgelben Neutralverbindungen gehören aufgrund der Elementaranalysen sowie der im folgenden zu diskutierenden spektroskopischen Daten einem Strukturtyp zu, bei dem zwei Tetracarbonylmangan-Fragmente über zwei Ethoxycarbonyl- bzw. tert.-Butoxycarbonylcarbin-Liganden symmetrisch verbrückt sind.

Mit der Formulierung als inversionssymmetrische Zweikernkomplexe stehen die Infrarot-Spektren im Einklang: Der gruppentheoretischen Voraussage für ein Molekülmodell der Punktgruppe D_{2h} entsprechend weisen die Spektren beider Verbindungen jeweils vier Banden im Bereich der νCO -Schwingungen auf (Tab. 19). Darüberhinaus macht ein Vergleich mit den strukturell bereits anderweitig abgesicherten Komplexen $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2^{14,15}$, $[(\text{CO})_4\text{MnSH}]_2^{17}$ und $[(\text{CO})_4\text{MnSeCF}_3]_2^{16,18}$ eine gute Übereinstimmung der Infrarot-Spektren hinsichtlich der Frequenzlagen sowie der Intensitäten der CO-Valenzschwingungen deutlich (Tab. 19). Ausgehend von dieser Analogie ist für die Methylidinverbrückten Komplexe eine der Stammverbindung $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$ entsprechende Geometrie zu postulieren. Unter Zugrundelegung der Röntgenstrukturdaten von $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2^{20}$ bedeutet dies, daß



die acht CO-Gruppen die äußeren Ecken zweier über eine Kante verknüpfter, nahezu regulärer Oktaeder besetzen, während die beiden näherungsweise sp^2 -hybridisierten Carbin-Kohlenstoffatome die den beiden Polyedern gemeinsamen Ecken einnehmen.

Hiermit ist auch das Aussehen der Raman-Spektren des Ethyl-Derivates $[(\text{CO})_4\text{MnCCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ vereinbar: Die zahlenmäßig vor-

*Zur Carbin/Methylidin-Nomenklatur vgl. die Ausführungen auf Seite 45 ff.

ausberechneten vier CO-Valenzschwingungsbanden (Festkörper) liegen bei 2090 sst (B_{2g}), 1999 sst (B_{1g}), 1954 m ($A_g\{a\}$) und 1935/cm m ($A_g\{b\}$). Sie koinzidieren nicht mit infrarot-aktiven Absorptionen, womit das aus der Zentrosymmetrie des D_{2h} -Modells ableitbare Alternativverbot erfüllt und ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen koordinierter Carbine vorhanden ist.

Aufgrund der analytisch ermittelten Summenformeln muß allerdings noch eine weitere Strukturmöglichkeit prinzipiell erwogen werden: Sie basiert auf der Vorstellung, daß die beiden Carbin-Einheiten zum entsprechenden Acetylen-Derivat dimerisiert sein könnten, um in dieser Form eine Brücke zwischen den beiden Mangan-Atomen auszubilden. Überträgt man in diesem Zusammenhang die über formal entsprechende, von Octacarbonyldicobalt abgeleitete Alkin-Komplexe $Co_2(CO)_8(RC\equiv CR)$ bekannten Strukturdaten auf den hier zu diskutierenden Fall, so würde für die beiden Mangan-Komplexe eine lokale Molekülsymmetrie C_{2v} resultieren^{13, 21, 22}. Die dann zu erwartende Anzahl von CO-Valenzschwingungsbanden (IR-aktiv: 7; Raman-aktiv: 5) widerspricht indessen den Spektralbefunden, welche gleichzeitig die Alternativstruktur koordinierter Acetylendicarbonsäuredialkylester $Mn_2(CO)_8(RC\equiv CR)$ [$R = CO_2C_2H_5$ bzw. CO_2 -tert.- C_4H_9] ausschließen.

Als zusätzliches, wenngleich keinesfalls beweiskräftiges Argument für den Strukturvorschlag kann die annähernde Dipollosigkeit herangezogen werden ($\mu = 0.18 \pm 0.5$ Debye für das Ethyl-Derivat, Cyclohexan; +25 °C), für deren Interpretation sich die hochsymmetrische Ladungsverteilung im zentrosymmetrischen Molekül anbietet.

Im Vergleich zu den IR- und Raman-Spektren ist die Aussagekraft der 1H -NMR-Spektren wesentlich geringer (Tab. 20). Eine kernresonanzspektroskopisch eventuell faßbare sterische Behinderung der bei Normaltemperatur offenbar gewährleisteten freien Rotation der Estergruppen um die C—C-Bindungsachsen konnte durch Temperaturniedrigung der Meßlösung (CH_2Cl_2) bis -70 °C nicht beobachtet werden.

Die Massenspektren erbringen schließlich eine unabhängige Be-

Tab. 19. Charakteristische Infrarot-Daten der μ -Methylidin-Komplexe sowie einiger isostruktureller Komplexe vom Typ $[(CO)_4MnL]_2$

Verbindung	VCO-Frequenzen			$\nu(CO_2R)$ -Frequenzen ^c		
	B _{3u} (a)	B _{1u}	B _{3u} (b)	B _{2u}		
$[(CO)_4MnCCO_2C_2H_5]_2$ ^a	2076 m	2004 sst	1993 st-sst	1956 sst	1558 m,	1542 s-m
$[(CO)_4MnCCO_2C_2H_5]_2$ ^c	2079 st	1990 sst(Sch)	1980 sst	1934 sst		
$[(CO)_4MnCCO_2-t-C_4H_9]_2$ ^a	2075 m	2003 sst	1992 st-sst	1954 sst	1538 m	
$[(CO)_4MnBr]_2$ ^b	2098 m	2042 st	2008 st	1975 sst	-	
$[(CO)_4MnSH]_2$ ^d	2077 m	2018 sst	2004 sst	1972 sst	-	
$[(CO)_4MnSeCF_3]_2$ ^c	2100 st	2060 sst	2020 sst	1955 sst	-	

^aIn *n*-Hexan. ^bAls KBr-Pressling. ^dIn Tetrachlorkohlenstoff.

Tab. 20. ¹H-NMR-Daten der μ -Methylidin- und π -Acetylen-Komplexe (in CDCl₃)

Verbindung	τ CH ₂	τ CH ₃	τ C(CH ₃) ₃
	$[(CO)_4MnCCO_2C_2H_5]_2$	^b 5.63 (2)	^b 8.65 (3)
$[(CO)_4MnCCO_2-t-C_4H_9]_2$	-	-	¹ 8.52
$(CO)_4Mn(HgBr)(RO_2CC\equiv CCO_2R)$	^b 5.63(2) und ^b 5.67(2)	^b 8.60(3) und ^b 8.65(3)	- (R= C ₂ H ₅)
$(CO)_4Mn(HgBr)(RO_2CC\equiv CCO_2R)$	-	- (R= t-C ₄ H ₉):	¹ 8.42 ^a und ¹ 8.53 ^a

^aBeide Signale besitzen gleiche Intensität.

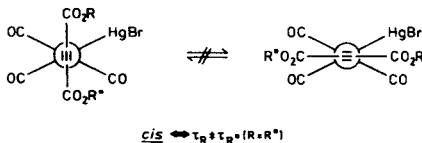
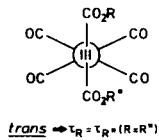
stätigung der Zusammensetzung. Typisch für das Fragmentierungsverhalten von Metallcarbonylen⁵⁰² werden zunächst die komplexgebundenen CO-Gruppen im wesentlichen schrittweise, vereinzelt aber auch synchron eliminiert. Beim Durchlaufen der Sequenz $[M - n \cdot CO]^{\ddagger}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, 8$) ist wie im Massenspektrum des strukturanalogen Carbonylbromids $[(CO)_4MnBr]_2^{+23}$ die Intensität des dem Fragment-Ion $[M - CO]^{\ddagger}$ zugehörigen Peaks vernachlässigbar klein. Dagegen rufen die carbonylfreien Bruchstücke Mn_2L_2 stets sehr intensive Signale in den Spektren hervor [$L = CCO_2R$ bzw. Br]. Die darauffolgende Fragmentierung führt zum Verlust der beiden Ester-Carbonylgruppen, dem sich ligandenspezifische Abspaltungen anschließen oder überlagern. Für eine denkbare thermische Dimerisierung der Carbin-Reste zum entsprechenden Alkin findet sich in den Massenspektren kein Hinweis, da die zugehörigen Molekül-Peaks (m/e 170 für $C_2H_5O_2CC \equiv CCO_2C_2H_5$; m/e 226 für $t-C_4H_9O_2CC \equiv CCO_2-t-C_4H_9$) nicht auftreten. Zusammen mit den für die Absicherung der angegebenen Übergänge notwendigen "metastabilen" Peaks sind in Tabelle 21 die charakteristischen Fragmente des massenspektroskopischen Zerfalls der beiden μ -Methylidin-Komplexe aufgeführt.

1.2 ALKIN-SUBSTITUIERTE CARBONYLMANGAN-KOMPLEXE

Neben den Zweikernkomplexen entstehen auch monomere Tetracarbonylmangan-Derivate vom Typ $(CO)_4Mn(HgBr)(ROCC \equiv CCOOR)$ [$R = C_2H_5$ bzw. $tert.-C_4H_9$]. Für die Struktur dieser Alkin-Komplexe kommen zwei, sich aus dem Substitutionstyp $M(L^1)_4(L^2)(L^3)$ ergebende Möglichkeiten in Frage: Die voneinander verschiedenen Liganden $L^2 = ROCC \equiv CCOOR$ und $L^3 = HgBr$ können im oktaedrischen Koordinationspolyeder entweder *cis*- oder *trans*-Positionen zueinander einnehmen. Eine eindeutige Alternativentscheidung erbringen bereits die Infrarot-Spektren (Tab. 22): Während die mit einer *trans*-Anordnung verknüpfte lokale Symmetrie D_{4h} zwei Banden im Valenzschwingungsbereich terminaler, metallgebundener Carbonylgruppen hervorrufen müßte, sind für das *cis*-Isomer (Punktgruppe C_{2v}) vier Absorptionen zu erwarten, die für beide Verbindungen gefunden werden. Im Einklang mit Ergeb-

nissen über die zahlreichen, infrarotspektroskopisch untersuchten Acetylenkomplexe mit anderen Zentralmetallen erscheinen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen um etwa $150/\text{cm}$ niedriger als in den nicht komplexierten Acetylendicarbonsäure-dialkylester-Liganden²⁴⁻²⁸.

Einen weiteren Beweis für die *cis*-Orientierung von L^2 und L^3 erbringen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen alle Protonensignale der freien Liganden verdoppelt auftreten (Tab. 20). Magnetische Nichtäquivalenz kann nämlich im vorliegenden System dann und nur dann auftreten, wenn die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sind: 1. L^2 und L^3 dürfen sich nicht in *trans*-Positionen gegenüberstehen, und 2. die Drehbarkeit des zum starren Liganden HgBr *cis*-ständigen π -Alkins um dessen Bindungsachse zum Zentralmetall muß auf der NMR-Zeitskala eingeschränkt sein:



Ein Zusammenfall der Signale kann bei Temperaturerhöhung der Probelösung ($[\text{D}_6]$ Toluol) bis etwa $+90^\circ\text{C}$ nicht festgestellt werden, was als Indiz für das starke π -Akzeptorvermögen der Acetylendicarbonsäureester-Liganden angesehen werden kann²⁷.

Für die Massenspektren der Alkin-Komplexe sind neben dem Auftreten der Molekül-Peaks bei m/e 618 bzw. m/e 675 (^{202}Hg) die Eliminierungsschritte $[\text{M} - n\cdot\text{CO}]^{\ddagger}$ ($n = 1-4$) charakteristisch.

Tab. 21. Massenspektren der μ -Methylidin-Komplexe $[(CO)_4Mn-\mu-CCO_2R]_2$ [R = C₂H₅, t-C₄H₉]

$[(CO)_4MnCCO_2C_2H_5]_2^a$		$[(CO)_4MnCCO_2-t-C_4H_9]_2^b$		Zuordnung
m/e rel. Int. (%) m*	Zerfallsprozess	m/e rel. Int. (%) m*	Zerfallsprozess	
504	69	560	43	M ⁺
448	8	398,2	504+448	[M - 2 CO] ⁺
420	29	393,8	448+420	[M - 3 CO] ⁺
		350,0	504+420	
392	62	365,9	420+392	[M - 4 CO] ⁺
364	100	338,0	392+364	[M - 5 CO] ⁺
336	15	310,2	364+336	[M - 6 CO] ⁺
308	79	282,3	336+308	[M - 7 CO] ⁺
		260,6	364+308	
280	81	254,5	308+280	[M - 8 CO] ⁺ = [M*] ⁺
252	41	226,8	280+252	[M* - CO] ⁺
224	4	199,1	252+224	[M* - 2 CO] ⁺
208	24	171,8	252+208	[M* - CO - CO ₂] ⁺
180	16	155,8	208+180	[M* - CO - CO ₂ - C ₂ H ₅] ⁺
55	20		55	Mn ⁺
			254,6	

^aT_E 120 °C, T_Q 40-60 °C. ^bT_E 130 °C, T_Q 40-60 °C.

Tab. 22. Charakteristische Infrarot-Daten von $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$, $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$
 $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$

Verbindung	VCO-Frequenzen			VCO ₂ R-Frequ. VC≡C-Frequ.		
$(\text{CO})_5\text{MnHgBr}^a$	2103 sst	2022 sst	2003 sst	1980 sst	-	-
$(\text{CO})_5\text{MnHgBr}^{a, b, c}$	2103 s	2026 sst	2000 sst	1975 sst	-	-
$(\text{CO})_5\text{MnHgBr}^b$	2108 sst	2020 sst			-	-
$(\text{CO})_5\text{MnHgBr}^{c, d, e}$	2110 sst	2017 sst			-	-
$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^d$						
	2091 m	2005 sst	1968 m(Sch)	1964 s-sst	1576 m	1672 m
$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9)^d$						
	2090 s	2005 sst	1966 s(Sch)	1960 sst	1567 m	1696 m-st

^a Als KBr-Pressling. ^b In Chloroform. ^c In Aceton. ^d In n-Hexan.

1.3 QUECKSILBER-INSERTION IN DIE MANGAN—BROM-BINDUNG

Die Bildung von Pentacarbonyl(bromomercurio)mangan, $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$, ist formal das Ergebnis einer Quecksilber-Insertion in die Metall—Halogen-Bindung der Ausgangsverbindung $(\text{CO})_5\text{MnBr}$. Die analytische Zusammensetzung sowie die Infrarot-Spektren (Tab. 22) stimmen mit einer von HIEBER und SCHROPP jr. beschriebenen Addukt-Verbindung überein, welcher aufgrund IR-spektroskopischer Argumente die Formel $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2\text{Hg}\cdot\text{HgBr}_2$ zugeschrieben wurde²⁹. Nachdem bereits das IR-Spektrum einer neueren Interpretation zufolge einem monomeren Molekül $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$ nicht zu widersprechen scheint³⁰, tritt das nunmehr vorliegende Massenspektrum ebenfalls einer Addukt-Formulierung entgegen (Tab. 23). Für diese sollte man nämlich erwarten, daß die leicht flüchtige Komponente $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2\text{Hg}$ das von ihr bekannte, vom relativ intensiven Molekül-Ion (m/e 592) ausgehende Fragmentierungsmuster ergibt, wofür es im Spektrum von der von uns isolierten Verbindung $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$ keinerlei Anzeichen gibt (vgl. ³¹).

Im Massenspektrum findet sich übrigens kein Anhaltspunkt dafür, daß der einleitenden HgBr-Eliminierung aus dem Molekül-Ion eine Dimerisierung der gebildeten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Fragmente zum thermodynamisch stabileren $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (m/e 390) nachfolgt. Vielmehr tritt die übliche schrittweise Abspaltung der fünf metallgebundenen Carbonylgruppen auf.

2. UMSETZUNGEN MIT ANDEREN KOMPLEX-HALOGENIDEN

Erste Versuche mit anderen Carbonylhalogeniden haben inzwischen gezeigt, daß die Synthese von μ -Carbin-Komplexen nach diesem Verfahren nicht ohne weiteres verallgemeinerungsfähig ist. Sie versagt z.B. bei Tricarbonyl(chloro)(η -cyclopentadienyl)molybdän, das mit Bis(ethoxycarbonyl- α -diazomethyl)-quecksilber lediglich den bekannten, aufgrund von Elementaranalyse, Zersetzungspunkt sowie ¹H-NMR-Spektrum identifizierten Komplex $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ ^{32,33} ergibt. Mit Bromo(dicarbonyl)(η -cyclopentadienyl)eisen erfolgt sogar voll-

Tab. 23. Massenspektrum von Pentacarbonyl(bromomercurio)-mangan^a

m/e ^{b)}	Zuordnung
476	M ⁺
397	[M - Br] ⁺
274	[M - Hg] ⁺ = [Mn(CO) ₅ Br] ⁺
195	[M - HgBr] ⁺ = M ⁺
202	Hg ⁺
167	[M* - CO] ⁺
139	[M* - 2 CO] ⁺
111	[M* - 3 CO] ⁺
83	[M* - 4 CO] ⁺
55	[M* - 5 CO] ⁺ = Mn ⁺

a) T_Q = 80 °C; T_E = 95 °C

b) Bzgl. ²⁰²Hg und ⁷⁹Br

ständige Zersetzung beider Komponenten.

Auch scheint das Verfahren an die Verwendung von Quecksilber-Derivaten der aliphatischen Diazoverbindungen gebunden zu sein: Beim Versuch, die unerwünschte Entstehung des Quecksilber-Insertionsprodukts (CO)₅MnHgBr durch Austausch von Hg[C(=N₂)CO₂C₂H₅]₂ gegen die analoge Silber-Verbindung Ag[C(=N₂)CO₂C₂H₅]^{13b} zu unterbinden, konnte der μ-Methylidin-Komplex [(CO)₄MnCCO₂C₂H₅]₂ nicht isoliert werden.

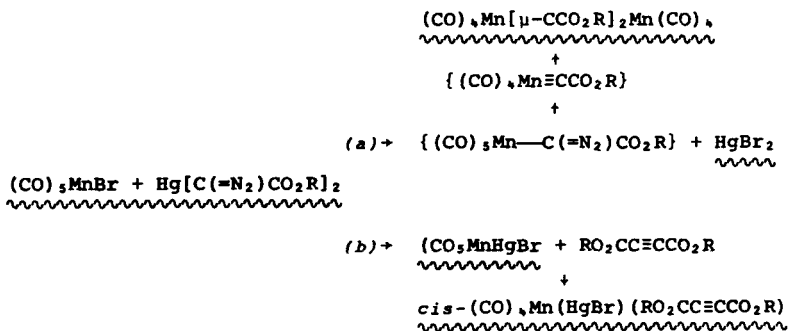
3. VERSUCH EINER DEUTUNG

So plausibel die Bildung von Carbin-Komplexen aus mercurierten

Diazoverbindungen vom methodischen Standpunkt gesehen ist, so wenig kann zur Zeit über den Mechanismus ausgesagt werden. Die beiden folgenden, naheliegenden Möglichkeiten sind mit dem Produktspektrum im Einklang und müssen bei zukünftigen Untersuchungen im Auge behalten werden:

a) Über ein metallorganisches Diazoalkan $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}(=\text{N}_2)\text{CO}_2\text{R}$ könnte es unter CO/N_2 -Eliminierung zur Bildung des monomeren Carbin-Komplexes $(\text{CO})_4\text{Mn}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$ kommen, der sich durch Dimerisierung seiner Isolierung entzieht. Falls dieser Vorschlag zutrifft, sollten sich mit geeigneten Substraten auch monomere Carbin-Komplexe nach diesem Verfahren gewinnen lassen.

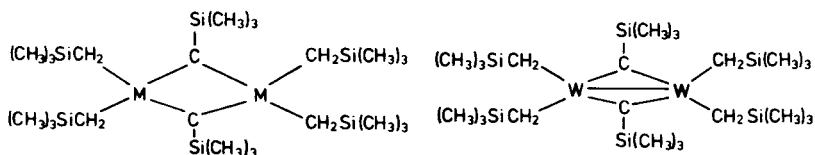
b) Die Quecksilber-Insertion in die Mangan—Brom-Bindung führt zu $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$, das unter den Produkten nachgewiesen ist. Ganz sicher kommt es zumindest im Zuge dieser Reaktion zur Dimerisierung der Carbin-Fragmente; die resultierenden Alkine reagieren ihrerseits mit $(\text{CO})_5\text{MnHgBr}$ unter Bildung der Acetylen-Komplexe *cis*- $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(\text{RO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{R})$.



4. BISHER BEKANNTE μ -METHYLIDIN—ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE UND EINORDNUNG DES DIAZO-VERFAHRENS

Der Darstellung von μ -Methylidin-Komplexen aus α -mercurierten Diazoverbindungen liegt das allgemeine Syntheseprinzip zugrun-

de, das den kompletten Carbin-Liganden $|\dot{\text{C}}\text{-R}$ von einem organischen "Carbin-Vorläufer" auf das Metallsubstrat überträgt. Auch die ersten Vertreter der $\mu\text{-RC[ML}_x\text{]}_2$ -Komplexe wurden von WILKINSON und Mitarbeitern nach dieser Methode dargestellt: Niob(V)- bzw. Tantal(V)-chlorid reagieren mit (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid unter Bildung der zweikernigen Koordinationsverbindungen $(\text{RCH}_2)_2\text{M}[\mu\text{-CR}]_2\text{M}(\text{CH}_2\text{R})_2$ [$\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$], die jedoch nicht als Organometall-Derivate des Trimethylsilylcarbins erkannt, sondern als "Metallocarben"-Systeme bezeichnet worden waren^{129, 435} (vgl. die Bemerkungen zur Nomenklatur auf Seite 48). In einer späteren Arbeit wurde über die Darstellung einer analogen Wolfram-Verbindung berichtet, die sich in 20 % Ausbeute aus Wolfram(IV)-chlorid und Bis(trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid bildet⁴³⁶.



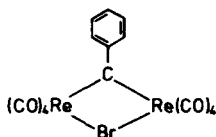
M= Nb, Ta

In allen Fällen ist für die Ausbildung der Methylydin-Struktur die zweifache Deprotonierung der ursprünglichen Methylenfunktion $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{-}$ verantwortlich, die nach Meinung der Autoren vom basischen Solvens-Molekül Diethylether unterstützt wird⁴³⁶.

Während die Niob- und Tantal-Verbindungen keine Metall-Metall-Bindungen besitzen, läßt der Diamagnetismus der Wolfram-Verbindung auf eine W-W-Einfachbindung schließen⁴³⁶. Für den Niob-Komplex liegt eine Kristallstrukturbestimmung vor; die Struktur der Tantal-Verbindung folgt aus Homologiegründen. Das Vorliegen von Alkyl- als auch Alkylidin-Gruppen in

$(RCH_2)_2W[\mu-CR]_2W(CH_2R)_2$ wurde u.a. aus den Kernresonanzspektren sowie den Deuterolyse-Experimenten gefolgert: Mit 6M D_2SO_4 wird Tetramethylsilan mit 76 % D_1 , 8.8 % D_2 und 14 % D_3 (massenspektroskopisch) freigesetzt³⁶.

Das alternative Syntheseverfahren — Umfunktionalisierung einer bereits vorhandenen Metall—Kohlenstoff-Funktion, d.h. Aufbau des Carbin-Liganden am Metall — konnte zuerst von FISCHER und Mitarbeitern realisiert werden: Der Carben-Komplex $(CO)_5Re_2[C(OCH_3)C_6H_5]$ reagiert mit Al_2Br_6 zum zweikernigen Rhenium—Methylidin-Komplex $(CO)_5Re_2[C-C_6H_5]Br$, der bereits aufgrund seiner beiden 3-Elektronen-Brückenliganden elektronisch abgesättigt ist (vgl. $(CO)_5Re_2Br_2$) und daher keiner Metall—Metall-Bindung mehr bedarf³⁷. Die im Vergleich zum erwarteten $Re-C(\text{Carbin})$ -Einfachbindungsabstand deutlich verkürzte Bindungslänge (gef. 214.4(4.1) pm) läßt auf einen Bindungsausgleich innerhalb des viergliedrigen



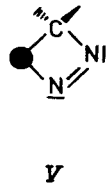
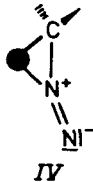
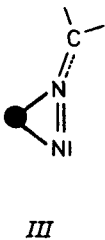
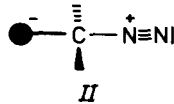
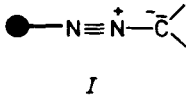
$ReBrReC$ -Systems durch Mesomerie schließen, wofür auch die symmetrische Anordnung beider Brückenliganden spricht.

Die relativ geringe Zahl bisher bekannter μ -Methylidin-Komplexe fordert die Entwicklung weiterer Synthesemethoden im Rahmen der hier angesprochenen beiden Prinzipien heraus. Da in den letzten Jahren die Verbindungsklasse der Heterodiazalkane stark an Umfang zugenommen hat, darf erwartet werden, daß auch hier das Diazo-Verfahren über den von uns dargestellten Rahmen hinaus Anwendung findet.

5. Kapitel

ÜBERGANGSMETALL—DIAZOALKAN-KOMPLEXE

Für mechanistische Diskussionen über metallorganische Diazoalkan-Reaktionen kommt dem Komplexbildungsverhalten von $RR'C=N_2$ -Molekülen eine zentrale Bedeutung zu. Als Heterokumulenen-Systeme besitzen aliphatische Diazoverbindungen mehrere zur Koordination an Metallfragmente befähigte basische Funktionen. Betrachtet man unter Ausschluß aller Peripherie-Reaktionen allein die möglichen 1:1-Produkte, so zählt man fünf mehr oder weniger realistische Strukturmodelle: Das Diazoalkan kann entweder einzähnig über den terminalen Stickstoff (I) oder das zentrale C-Atom (II) oder als η^2 -Ligand über eine π -Funktion [N=N (III) bzw. C=N (IV)] und möglicherweise auch in der Art eines 1.3-Cycloaddukts (V) Metallkomplexe bilden. Einige dieser Möglichkeiten wurden in einem neueren Übersichtsartikel angesprochen¹⁹³.

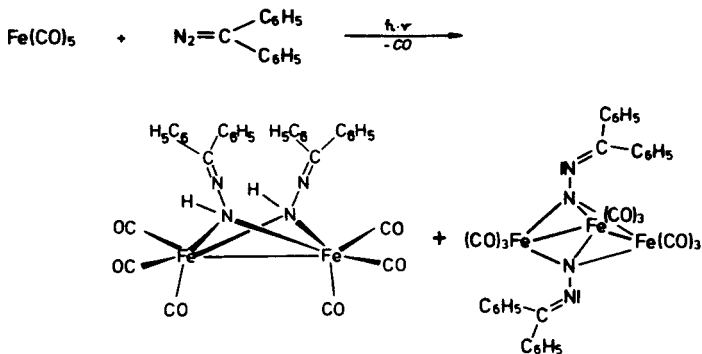


● = Metall

1. KOORDINATIONSARTEN DER DIAZOALKANE

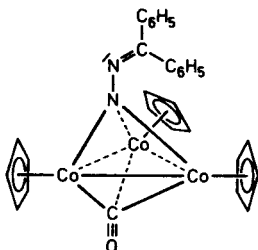
Im Strukturtyp I ist das Diazomolekül über sein terminales Stickstoff-Atom an das Metallzentrum gebunden. Diese Koordinationsart ist weniger begünstigt, offenbar wegen der relativ niedrigen Lage des entsprechenden Orbitals. Von einer Ausnahme abgesehen¹⁹⁴ ist man für die Gewinnung von einkernigen Komplexen auf andere Methoden angewiesen: Aus den zugrundeliegenden Distickstoff-Komplexen konnten unlängst die Diazoalkan-Wolfram-Komplexe $\text{WBr}(\text{N}=\text{N}=\text{CRR}')[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ [$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{H}^{195}$; $\text{CH}_3, \text{CH}_3^{196}$; $\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{197}$] erhalten werden. Durch Kondensation von $\text{M}=\text{N}-\text{NH}_2$ -Systemen mit einigen Aldehyden bzw. Ketonen lassen sich die ähnlich aufgebauten Verbindungen *trans*- $\{\text{MoF}(\text{N}=\text{N}=\text{CRR}')[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}\text{BF}_4$ bereiten [$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$; CH_3, CH_3]¹⁹⁸.

Die terminale Mehrfachkoordination wurde in der Komplexchemie der Diazoalkane wiederholt angetroffen, wobei es zur Stabilisierung von Cluster-Fragmenten kommt. So erhielten PAUSON und Mitarbeiter bei der photochemischen Umsetzung von Pentacarbonylisen mit Diphenyldiazomethan oder Bis(*p*-tolyl)diazomethan neben zweikernigen μ -Hydrazido-Derivaten auch dreikernigen Organometall-Hydrazone^{199, 200}. Letztere sind als ein-



M.M. BAGGA, P.E. BAIKIE, O.S. MILLS und P.L. PAUSON, 1967

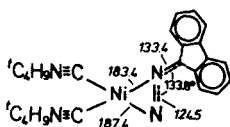
fache Metallkomplexe vom Typ $[L_xM]_3N_2CRR'$ der konstitutionell unveränderten Diazomoleküle aufzufassen. Mit Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)cobalt gelang durch Tieftemperaturphotolyse der Einbau von Diphenyldiazomethan in ein Cluster-Molekül mit vergleichbarer Struktur²⁰¹:



Das Modell II wird für {Organometall+Diazoalkan}-Primäraddukte häufig diskutiert (vgl. die Ausführungen auf S. 9ff.), in stabilen Verbindungen konnte es jedoch bisher noch nie nachgewiesen werden.

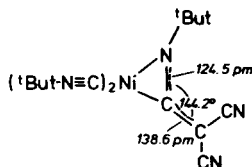
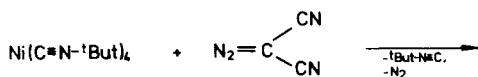
Die Koordinationsart III hat man über Ligandenverdrängungsreaktionen an einigen nullwertigen Metallkomplexen der Nickelgruppe realisiert: Unter milden Bedingungen (-78 bis 0°C) wird in "Bis(*tert.*-butylisonitril)nickel" und seinem Palladium-Homologen sowie in ähnlich aufgebauten Verbindungen ein Ligand durch 9-Diazo-fluoren oder Diphenyldiazomethan substituiert^{202, 203}. Die Diazoalkan-Derivate der allgemeinen Zusammensetzung $L_2M[N_2=CRR']$ [$M = Ni, Pd$; $L = C_4H_9-N \equiv C, P(C_6H_5)_3$] sind trotz ihrer Temperaturempfindlichkeit zumindest analytisch eindeutig charakterisiert. Die 9-Diazo-fluoren-Addukte weisen durchwegs die höheren Zerfallstemperaturen auf.

Nachdem bereits die Thermolyse- sowie Verdrängungsreaktionen die Koordination des *intakten* Diazomoleküls überzeugend nachweisen, argumentieren darüberhinaus die Infrarot-Spektren für eine *side-on*-Komplexierung des Stickstoff-Liganden: Anstelle der charakteristischen NNC-Valenzschwingungsbande von freiem Diazoalkan (*ca.* 2050-2150/cm) tritt eine neue, ebenfalls sehr intensive Absorption um 1500/cm auf, die damit in den typischen N=C- bzw. N=N-Doppelbindungsbereich fällt. Für *end-on*-Koordination sollte man nach den Erfahrungen mit Übergangsmetall—Distickstoff-Komplexen¹³ eine Frequenzerniedrigung um nicht mehr als 300/cm erwarten. Für $({}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C})_2\text{Ni}$ [9-Diazo-fluoren] bestätigte eine Röntgenstrukturanalyse die postulierte Geometrie²⁰³: Das zu 133.8° abgewinkelte Diazoalkan-Skelett ist über seine beiden N-Atome an das Metallatom unsymmetrisch und formal zweizählig gebunden (Ni—N: 187.4 bzw. 183.4 pm). Das Metallatom befindet sich



erwartungsgemäß in quadratisch-planarer Umgebung. Eine von den gleichen Autoren für ein Addukt der Zusammensetzung " $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ [9-Diazo-fluoren]" angenommene π -Koordination des Diazoliganden bleibt demgegenüber weiteren Spekulationen offen²⁰⁴.

Wirkt Dicyandiazomethan auf Tetrakis(*tert.*-butylisonitril)-nickel bei -10 °C in *n*-Hexan-Lösung ein, so bildet sich anstelle des aus Analogiegründen zu erwartenden einfachen Substitutionsprodukts $({}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C})_2\text{Ni}$ [Dicyandiazomethan] überraschend ein Ketenimin-Komplex^{205, 206}. Sein Auftreten ist formal das Ergebnis einer Carben-Addition an ein Isonitril-Bruchstück nach ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C} + |\text{C}(\text{CN})_2 \rightarrow {}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{C}(\text{CN})_2$:

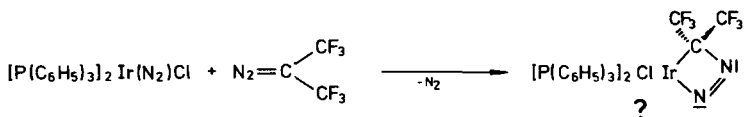


Abgesehen davon, daß diese Verbindung das erste Beispiel eines Heterokumulens-Systems $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{X}$ [$\text{X} = \text{O}, \text{N}-\text{R}$] ist, das über seine Kohlenstoff—Heteroatom-Doppelbindung und nicht — wie in allen anderen bekannten Spezies dieser Art — über die $\text{C}=\text{C}$ -Funktion an das Metall koordiniert ist, gilt ihr deswegen besondere Aufmerksamkeit, weil sie die Ketenenimin-Bildung aus Isonitrilen und Diazoalkanen offenbar auch katalytisch unterstützt. Falls sich dieser Effekt auch an weiteren Beispielen wiederholt, könnte er präparative Konsequenzen haben.

Kein Beispiel ist für die $\pi(\text{C}=\text{N})$ -Koordination im Sinne des Strukturtyps IV bekannt. Hier ist das Diazoalkan möglicherweise für eine Spaltung der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung aktiviert, wie sie bei der von uns beobachteten Bildung von Ketimin-Komplexen eine Rolle spielen könnte⁵⁹⁹.

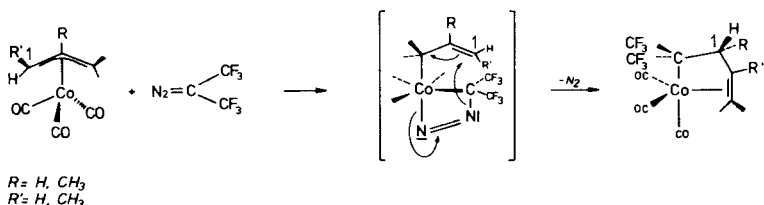
{1+3}-Cycloadditionsprodukte sind Verbindungen, die dem Strukturtyp V zugehören. Wirklich gesicherte Beispiele gibt es hierfür nicht. Zugeschrieben wurde diese Koordinationsart dem Reaktionsprodukt aus der Umsetzung eines Iridium—Distickstoff-Komplexes mit Bis(trifluormethyl)diazomethan, das nach

STONE und Mitarbeiter eine Iridacyclus-Struktur mit trigonal-bipyramidal konfiguriertem Zentralmetall besitzen soll²⁰⁷.



Wegen der bekannten Instabilität viergliedriger Metallacyclen^{208, 209} sollte man für einen überzeugenden Strukturbe-
weis eine Röntgenstrukturanalyse heranziehen, zumal in ver-
gleichbaren Fällen auf den Zwischenstufencharakter derar-
tiger Cycloaddukte ausdrücklich hingewiesen wird: Mit über-
schüssigem Bis(trifluormethyl)diazomethan werden nämlich
Tricarbonyl(π -allyl)cobalt, Tricarbonyl[π -(1-methyl)allyl]-
cobalt und Tricarbonyl[π -(2-methyl)allyl]cobalt bei Raumtem-
peratur unter Umfunktionalisierung der π -Allyl-Systeme in die
stickstofffreien Carben-Additionsprodukte übergeführt. Im Zu-
ge dieser Reaktionen werden Buten(1)-yl(4)-Systeme aufgebaut,
die über die Olefin-Funktion sowie zusätzlich alkyl-artig
als zweizählige Chelatliganden an das Metall fixiert sind²¹⁰.
Angesichts der milden Bedingungen, unter denen diese Carben-
Additionen regiospezifisch an das C₁-Atom des π -Allyl-Ligan-
den verlaufen, und aufgrund der Tatsache, daß aus Bis(tri-
fluormethyl)diazomethan in Abwesenheit fremder Reaktionspart-
ner erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C das Bis(tri-
fluormethyl)carben freigesetzt werden kann²¹¹, ist der Angriff
des freien Carbens auf das Metallsubstrat unwahrscheinlich.
Man darf vielmehr annehmen, daß der Cobalt-Komplex mit dem Di-
azaalkan zunächst ein {1:1}-Addukt bildet — etwa in der Art
einer 1.3-dipolaren Cycloaddition —, das sich dann unter Auf-

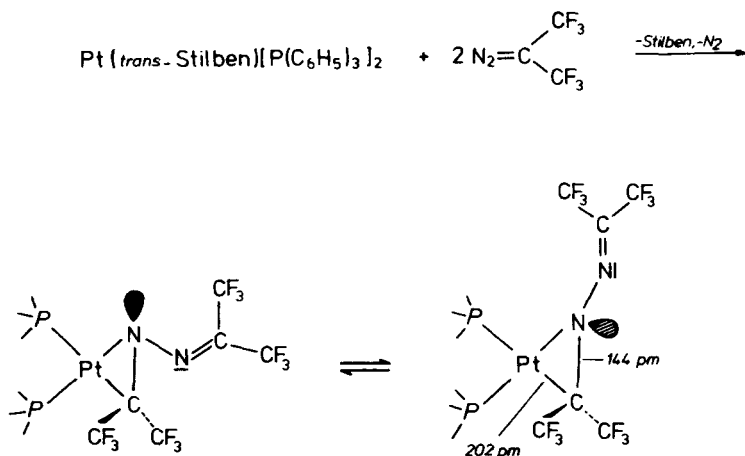
gabe der Vierring-Struktur und damit verbundener N_2 -Entwicklung (vgl. l.c.^{200,209}) in das stabile Endprodukt umlagert²¹⁰:



Das Verhalten der π -Allyl—Cobalt-Verbindungen exemplifiziert gleichzeitig den in der Koordinationssphäre eines Metalls stattfindenden Aufbau von Diazoalkanen zu komplexgebundenen Folgeprodukten. STONE^{207,212,213} sowie LAPPER^{214,215} konnten zeigen, daß hierfür nicht unbedingt ein Fremdlingand notwendig ist: Sie berichteten über die Bildung von Azin-Komplexen bei der Umsetzung von Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen, wie z.B. $Ni[P(C_6H_5)_2CH_3]_4$, $Pd(C_6H_5N=C)_2$, $Pt[P(C_6H_5)_3]_2[trans\text{-}Stilben]$ oder $Pt[P(C_6H_5)_3]_3$, mit Bis(trifluormethyl)diazomethan. Die Reaktionen laufen wiederum unter Bedingungen ab, unter denen aus der Diazokomponente das Perfluoracetazin normalerweise nicht gebildet wird. Die Autoren nehmen eine einleitende 1.3-Dipoladdition von $(CF_3)_2C=N_2$ an den Komplexrumpf L_2M an. Durch Öffnung des viergliedrigen M-N-N-C-Heterocyclus und Angriff eines weiteren Diazomoleküls kann das stabile, für $L = P(C_6H_5)_3$ auch röntgenstrukturanalytisch gesicherte Endprodukt zumindest formal erklärt werden. Der ausgeprägte Dipolcharakter scheint tatsächlich eine dominierende Rolle zu spielen, denn mit anderen Diazoalkanen, z.B. Trimethylsilyldiazomethan, ließen sich keine definierten Metallkomplexe isolieren^{214,215}.

Aufgrund der ^{19}F -NMR-Spektren wird für den Ketazin-Komplex $L_2Pt\{[(CF_3)_2C=N]_2\}$ [$L=P\emptyset$] eine rasche Stickstoff-Inversion am metallgebundenen, sp^3 -hybridisierten N-Atom postuliert,

die selbst bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch auf der NMR-Zeitskala verläuft²¹⁰. Sie steht diesbezüglich im Gegensatz zu den bekanntermaßen hohen Aktivierungsbarrieren der formal vergleichbaren Aziridine. Offensichtlich erleichtert die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am fraglichen Stickstoffatom mit einem leeren 6p-Metall-Orbital diesen Isomerisierungsprozeß.

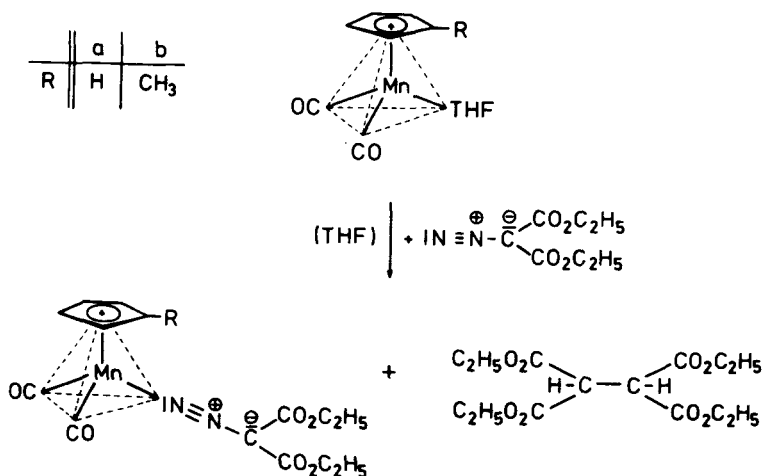


2. DIAZOMALONSÄURE-DIETHYLESTER ALS KOMPLEXLIGAND

Die Bildung von Carben- und μ -Methylen-Komplexen aus Diazoalkanen und Carbonylmetall-Systemen vom Typ $(\eta\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CO})_x$ [M= Mn, x= 3; M= Co, x= 2] warf die Frage nach möglichen stickstoffhaltigen stabilen Zwischenstufen auf. Diazoalkan-Komplexe waren überhaupt nur dann zu erwarten, wenn der organische Reaktionspartner unter möglichst milden Bedingungen mit einer Organometall-Spezies zur Umsetzung gebracht wür-

de. Stellt man darüberhinaus in Rechnung, daß ein Diazoalkan bei einzähniger Komplexierung nur als Zweielektronen-Ligand wirksam werden kann, so boten sich wiederum Liganden-Verdrängungsreaktionen an den Standard-Systemen $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-THF}$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$] an. Um mögliche Diazoalkan-Fragmentierungen (z.B. \rightarrow Carben+Distickstoff) von vorneherein möglichst auszuschließen, wählten wir als Substrat den Diazomalonsäure-diethylester, der einen der stabilsten Vertreter seiner Verbindungsklasse repräsentiert⁴⁶⁶.

Bei der Umsetzung von Dicarbyl(η -cyclopentadienyl)- bzw. Dicarbyl(η -methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan mit Diazomalonsäure-diethylester gelang der ursprünglichen Zielsetzung entsprechend die Isolierung von Mangan-Komplexen des unfragmentierten Diazomoleküls¹⁹⁴:



In beiden Fällen tritt als Nebenprodukt überraschenderweise Ethantetracarbonsäure-tetraethylester auf, nicht aber das zum Olefin dimerisierte Bis(ethoxycarbonyl)carben.

Die beiden Komplexverbindungen sind in Aliphaten schlecht, in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether gut löslich. Während sich die Lösungen bei Einwirkung von Luftsauerstoff zersetzen, sind die kristallinen Substanzen luftstabil. Sie zersetzen sich schlagartig bei 81 °C [R= H] bzw. nach vorherigem Schmelzen (75-76 °C) allmählich ab 80 °C [R= CH₃]. Bei UV-Bestrahlung (n-Hexan) mit überschüssigem Triphenylphosphin geht die untersuchte Verbindung [R= H] quantitativ in (η-C₅H₅)Mn(CO)₂[P(C₆H₅)₃] über; Kohlenmonoxid (100 atm, THF, 25 °C) verdrängt den komplexgebundenen Diazomalonsäure-diethylester unter Bildung von (η-C₅H₅)Mn(CO)₃.

Neben den analytischen Daten (Tab. 56) und den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 24) belegen auch die Massenspektren die Zusammensetzung der Verbindungen: Neben den Molekülpeaks bei m/e= 362 [R= H] bzw. m/e= 376 [R= CH₃] ist die schrittweise Abspaltung der beiden (M—)CO- und einer N₂-Gruppe vom Molekül-Ion charakteristisch. In den Infrarot-Spektren (Diethylether) beobachtet man jeweils drei intensive Absorptionen bei 2025 m-st, 1982 st und 1951/cm sst [R= H] bzw. 2022 m-st, 1979 st und 1948/cm sst [R= CH₃], von denen aufgrund der aus Darstellungsmethode sowie Ligandenaustauschreaktionen resultierenden lokalen C_{2v}-Symmetrie nur zwei als νCO-Frequenzen gedeutet werden können. Die dritte Bande ist somit einer νNEN-Schwingung zuzuordnen,

Tab. 24. ¹H-NMR-Spektren der Diazomalonestere-Komplexe und von Ethantetracarbonsäure-tetraethylester (A)^a

R	τC ₅ H ₅	τC ₅ H ₄ R	τCH ₃ (cp)	τCH ₃ (Ester)	τCH ₂ (Ester)	τCH(Ethan)
H	¹ 5.06(5)	-	-	³ 8.72(6)	⁴ 5.82(4)	-
CH ₃	-	^m 5.12(4)	¹ 8.07(3)	³ 8.68(6)	⁴ 5.75(4)	-
(A)	-	-	-	¹ 8.73(6)	⁴ 5.82(4)	¹ 5.87(1)

^a CDCl₃-Lösungen. - J_{CH₂,CH₃} ≈ 7.2 Hz.

was für lineare *end-on*-Koordination des Diazo-Liganden über das freie Elektronenpaar des terminalen Stickstoffatoms spricht.

In Übereinstimmung damit fehlen die für *side-on*-Komplexierung des konjugierten Systems C=N=N zu erwartenden Absorptionen zwischen etwa 1480 und 1520/cm²⁰². Die Valenzschwingungen der Esterfunktionen treten bei 1722 sst und 1660/cm s(Sch) [R= H] bzw. 1707 sst und 1657/cm m(Sch) [R= CH₃] [KBr] auf.

Der naheliegende Versuch, aus den Diazoester-Komplexen Stickstoff freizusetzen und dabei möglicherweise zu Bis(ethoxycarbonyl)carben-Komplexen zu gelangen, verlief sowohl unter thermischen als auch unter photochemischen Bedingungen (THF) negativ.

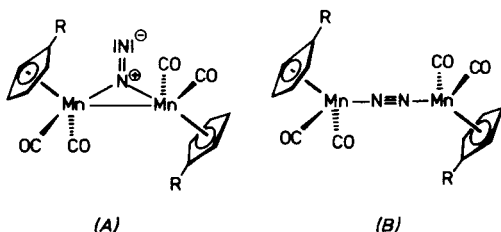
3. STICKSTOFF-ÜBERTRAGUNG VON EINEM DIAZOALKAN AUF EIN METALL-ZENTRUM

Bei ersten Untersuchungen zur Komplexchemie der Halogendiazoalkane konnten ebenfalls stickstoffhaltige, aber halogenfreie Koordinationsverbindungen isoliert werden: Die Umsetzung der THF-Komplexe (η -RC₅H₄)Mn(CO)₂THF [R= H, CH₃] mit 1.1.1-Trifluordiazoethan bei -80 bis +25 °C ergibt die diamagnetischen Distickstoff-Komplexe [(η -C₅H₅)Mn(CO)₂]₂N₂ bzw. [(η -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂]₂N₂²¹⁷.

μ -Distickstoff-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan] sowie sein im C₅-Ring methyliertes Derivat sind hellbraune kristalline Verbindungen, die im festen Zustand kurzzeitig luftstabil und bis zu ihren Zersetzungstemperaturen (85-86 bzw. 73-74 °C) auch thermisch stabil sind. Lösungen in Kohlenwasserstoffen oder polaren Solventien (Aceton, Methylenchlorid) sind dagegen extrem luftempfindlich. Wir charakterisierten die Verbindungen durch Elementaranalyse, niedrig- und hochaufgelöste Massenspektren, osmometrische Molekülmassebestimmungen, ¹H-NMR- und IR-Spektren (Tab. 25 auf Seite 131).

Aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten kamen zwei isomere Strukturen (A) und (B) mit *N,N*- bzw. *N,N'*-koordiniertem Distickstoff in Frage. Das linear verbrückte Isomer (B) war für R= H als grüne, unter Normalbedingungen nicht beständige Verbindung beschrieben worden²¹⁸, und auch das IR-

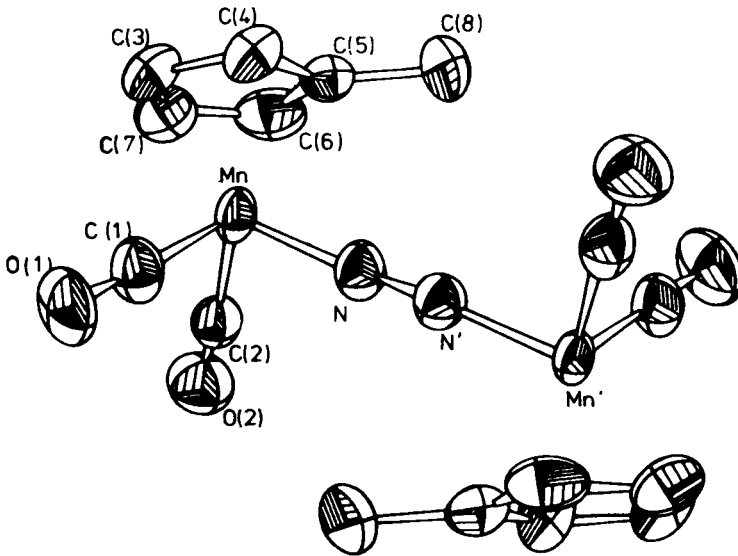
Spektrum sprach gegen das Vorliegen eines zentrosymmetrischen Moleküls. Die im Arbeitskreis ZIEGLER durchgeführte vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse des Methyl-Derivats



vats $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ bewies jedoch, daß die neuen Distickstoff-Komplexe dem N, N' -koordinierten Verbindungstyp (B) zugehören²¹⁷: Der N_2 -Ligand im nahezu linearen $\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mn}$ -System ($\angle\text{Mn}, \text{N}, \text{N} = 176.5(4)^\circ$) besitzt einen $\text{N}\equiv\text{N}$ -Abstand von 111.8(7) pm und beweist erneut die Invarianz der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge beim Übergang vom freien Liganden (1.0976 pm, vgl. ¹³) zu seinen Metall-Derivaten (z.B. $(\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2)\text{Cl}_2$ { $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ }: 112 pm; $\text{HCo}(\text{N}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$: 111 pm; $[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ni}[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2$: 112 pm; Daten aus l.c.¹³). Kristallographisch bedingt besitzt das Molekül ein Symmetriezentrum ($Z = 2$). Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe befinden sich somit in *trans*-Stellung zueinander. Der Interplanarwinkel beträgt 0° . Der Komplex gehört zu den wenigen Übergangsmetall-Carbonyl-Distickstoff-Verbindungen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht sind*.

Der bevorzugte Verlust von N_2 im Massenspektrometer (Tab. 25) ist für Struktur (B) unerwartet und weist möglicherweise auf ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren (A) und (B) entweder im M^+ -Zustand oder im Grundzustand hin. Eine vergleichbare einleitende Abspaltung von Distickstoff ist

*Eine erst jetzt bekannt gewordene Arbeit berichtet über die Darstellung der Ruthenium-Distickstoff-Komplexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$ und $\mu\text{-N}_2[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2^{4+}$ aus Diazoessigsäure-ethylester⁵²⁹.



ORTEP-Darstellung von $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$

Wichtigste Molekülparameter:

Mn—N Mn'—N' }	187.5(5) pm
N—N'	111.8(7) pm
Mn—C1	178.1(7) pm
Mn—C2	177.8(7) pm

* Mn, N, N' }	176.5(4) °
* Mn', N', N }	

bei 1.3-substituierten Triazenen bekannt²¹⁹.

Tab. 25. Spektroskopische Daten der Distickstoff-Komplexe^a

R=B: IR [*n*-Pentan]: 1975 m-st (VN₂), 1962 sst und 1918 sst (VCO). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆): 6.10 ppm (Singulett, τC₅H₅). - MS (AEI MS-902; T₀ 80 °C; 70 eV): M⁺ (m/e 380; rel.Int. 100 %); [M - N₂]⁺ (352; <1); [M - N₂ - CO]⁺ (324; 11); [M - N₂ - 2 CO]⁺ (296; 12); [M - N₂ - 3 CO]⁺ (268; 40); [M - N₂ - 4 CO]⁺ (240; 18); (C₅H₅)Mn(C₅H₅)⁺ (186; 30); (C₅H₅)₂Mn⁺ (185; 41).

R=CH₃: IR [*n*-Pentan]: 1971 m-st (VN₂), 1958 sst und 1913 sst (VCO). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆): 6.19 und 8.50 ppm (AA'BB'-Zentrum bzw. Singulett, τC₅H₄ bzw. τCH₃). - MS (AEI MS-902; T₀ 60 °C; 70 eV): M⁺ (m/e 408; rel.Int. 9 %); [M - N₂]⁺ (380; <1); [M - N₂ - CO]⁺ (352; 3); [M - N₂ - 2 CO]⁺ (324; 10); [M - N₂ - 3 CO]⁺ (296; 3); [M - N₂ - 4 CO]⁺ (268; 9); (CH₃C₅H₄)₂Mn⁺ (213; 100).

^aAuszug aus dem hochaufgelösten Massenspektrum vgl. Tab. 65.

Für die Bildung der Distickstoff-Komplexe kann thermisch oder katalytisch aus 1.1.1-Trifluordiazoethan freigesetzter Stickstoff nicht verantwortlich sein: (η-RC₃H₄)Mn(CO)₂THF reagiert mit N₂ bei Atmosphärendruck¹³ und Hochdruck³⁰⁰ ausschließlich zu dem einkernigen Komplex (η-RC₃H₄)Mn(CO)₂N₂¹³. Die zweikernigen N₂-Komplexe sind somit das Ergebnis einer Stickstoff-Übertragung Diazoalkan→Metallkomplex. Für die Diskussion des Mechanismus reichen die vorliegenden experimentellen Befunde noch nicht aus, doch darf angenommen werden, daß der terminale Angriff der Diazofunktion auf das Organometall-Fragment (η-RC₃H₄)Mn(CO)₂ den Primärschritt darstellt. Daß eine einleitende *end-on*-Koordination von Diazoalkanen im vorliegenden System möglich ist, geht aus der Isolierung bis ca. 80 °C stabiler 1:1-Komplexe bei Verwendung von Diazomalonsäure-diethylester statt 1.1.1-Trifluordiazoethan hervor¹³⁴. Treibende Kraft für die Eliminierung des Carben-Substituenten aus dem

komplexierten Diazoalkan dürfte die intramolekulare Stabilisierung (durch 1.2-Fluor-Verschiebung⁵³²) sein. Hiermit im Einklang ist die gleichermaßen mit Diazoethan [H statt F] beobachtete, mit Diazomethan aber ausbleibende¹¹⁹ Bildung des Distickstoff-Komplexes.

Kristalldaten von $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$: Braune monokline Kristalle (aus n-Pentan/ -35°C); $a = 800.4(2)$, $b = 1034.4(3)$, $c = 1013.5(3)$ pm; $\beta = 97.69(4)^\circ$; Raumgruppe $C_{2h}^2\text{-P}2_1/n$; $Z = 2$; 1455 unabhängige, von Null verschiedene Reflexdaten (MoK α -Strahlung); $R = 5.8$ %

Die nunmehr vollständige Serie N_2 , $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ macht deutlich, daß die Bindungsordnung von Distickstoff — ausgedrückt als prozentuale Erniedrigung der Valenzschwingungsfrequenz — im ersten ($\text{N}_2 \rightarrow \text{M-N}_2$) und zweiten Komplexierungsschritt ($\text{M-N}_2 \rightarrow \text{M-N=N-M}$) in vergleichbarem Ausmaß abnimmt (6.9 bzw. 8.9 %):

	N=N	M—N=N	M—N=N—M
νN_2 (cm^{-1}):	2331	2169	1975
M = $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$			

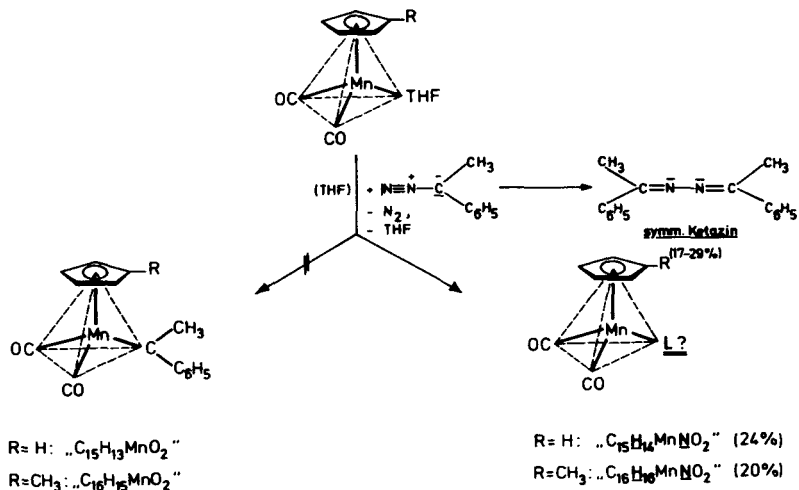
Wegen des Auftretens einer νN_2 -Bande können die beiden Komplexe $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ [R = H, CH₃] in Lösung nicht mehr ausschließlich in der für den kristallinen Zustand ermittelten zentrosymmetrischen *trans*-Form vorliegen. Die Annahme eines *cis/trans*-Isomergemisches bietet die einfachste Erklärung für die beobachteten Lösungs-IR-Spektren.

4. KETIMIN-KOMPLEXE AUS DIAZOALKANEN

Nachdem sich Diphenyldiazomethan und seine ringssubstituierten Derivate als hervorragende Vorstufen für die Synthese neuer

Carben-Komplexe des Mangans erwiesen hatten, war zu prüfen, inwieweit sich die geringfügige Abänderung der Substituenten der Diazokomponente auf die Natur der Reaktionsprodukte auswirkt. Die Verwendung von 1-Diazo-1-phenylethan (Methylphenyldiazomethan) und 3-Diazocampher führte dabei überraschenderweise zu neuen Strukturtypen^{57, 58}.

Setzt man Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- bzw. Dicarbonyl(η -methylcyclopentadienyl) (tetrahydrofuran)mangan mit äquimolaren Mengen von 1-Diazo-1-phenylethan um, so bilden sich nicht die ursprünglich erwarteten Methylphenylcarben-Komplexe, sondern stickstoffhaltige Verbindungen, die aufgrund der Elementaranalysen sowie der Molekülmasse-Bestimmungen gegenüber den Carben-Komplexen je eine NH-Gruppe zusätzlich enthalten. Als Nebenprodukt isoliert man in beiden Fällen Acetophenonazin, für dessen Bildung der Angriff von Methylphenylcarben auf unveränderte Diazoverbindung verantwortlich ist^{6, 171}.



Die beiden Komplexverbindungen sind in orangegelben, mäßig

luftstabilen Nadeln erhältlich, deren Lösungen in unpolaren wie polaren organischen Solventien stark luftempfindlich sind. Die Zersetzungsreaktion ist von einer Abnahme der Extinktion der farbbestimmenden Bande bei etwa 420 nm (THF) begleitet.

Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren (Tab. 26) weisen zwei nahezu gleichintensive Banden im Valenzschwingungsbereich terminaler (M—)CO-Gruppen auf, was bei zusätzlicher Berücksichtigung der identischen Halbwertsbreiten auf Monosubstitution von $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$, [R= H, CH₃] hinweist. Das Auftreten einer schwachen, aber scharfen Absorption bei 3315/cm kann nur auf eine NH-Valenzschwingung zurückgeführt werden. Beweiskräftigen Charakter gewinnt diese Zuordnung durch die eintretende niederfrequente Verschiebung der Banden, wenn die Komplexe in Diethylether an Aluminiumoxid chromatographiert werden, das durch Zusatz von 10 % D₂O und 1 % F₂CCO₂D deaktiviert worden ist. Der Komplexligand L besitzt somit als charakteristisches Strukturelement eine acide Imin-Gruppierung.

Tab. 26. Auszug aus den Infrarot-Spektren der Ketimin-Komplexe

R	νCO-Frequenzen ^a		νNH- und νND-Frequenzen ^b	
	(A ₁)	(B ₁)		
H	1936 sst	1875 sst	3315 s	2345 s
CH ₃	1932 sst	1871 sst	3316 s	2347 s

^a n-Hexan-Lösungen. ^b KBr-Preßling.

¹H-NMR-Spektren

Im Einklang mit den IR-spektroskopischen Befunden beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 27) bei tiefem Feld je ein stark verbreitertes Resonanzsignal, das nach dem Schütteln der Meßlösung ([D₆]Aceton) mit wenig D₂O verschwindet. Den Spek-

tren sind nach Lage und Intensität ferner die scharfen Absorptionssignale der Methyl- sowie der Phenylprotonen des organischen Stickstoffliganden gemeinsam. Ebenfalls in Form von Singulett treten die Spinsysteme der an den Cyclopentadienylring gebundenen Methylgruppe sowie der Ringprotonen auf. So-

Tab. 27. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ketimin-Komplexe ($[\text{D}_6]$ Aceton)

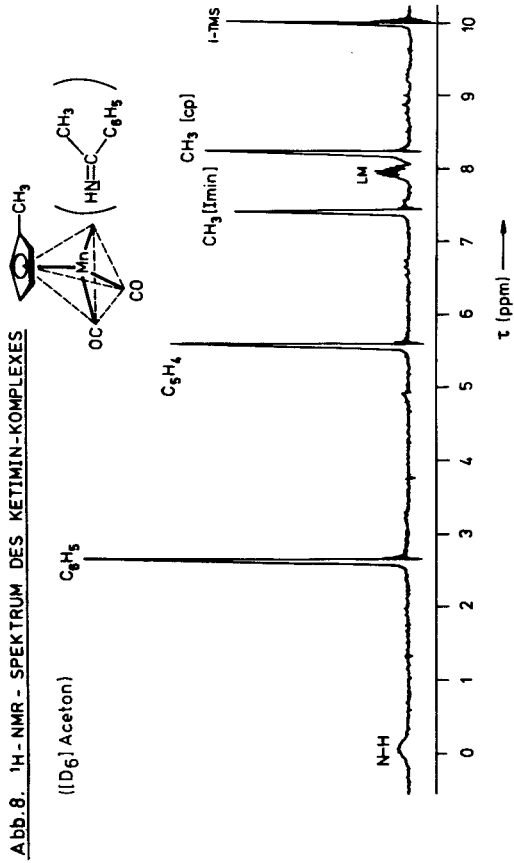
R	$\tau\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$	$\tau\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	$\tau\text{C-CH}_3$	$\tau\text{C-C}_6\text{H}_5$	τNH
H	$^15.43 (5)$	-	$^17.43 (3)$	$^12.66*(5)$	brO.41 (1)
CH_3	$^15.58*(4)$	$^18.22 (3)$	$^17.41 (3)$	$^12.63*(5)$	brO.38 (1)

*Pseudosingulett.

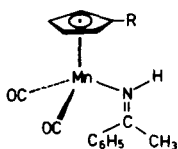
mit zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, daß weder am Cyclopentadienylrest von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ noch an der Methyl-Gruppe von $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ein Angriff durch die Diazoverbindung — ohnehin unwahrscheinlich genug — stattgefunden hat (Abb. 8).

Strukturvorschlag

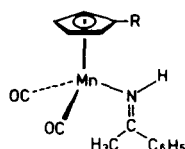
Analytische Daten, IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beweisen das Vorliegen von Komplexen des im freien Zustand extrem hydrolyseempfindlichen Acetophenonimins^{172,173}. Dieses Molekül, das bisher nur in Form eines Carbonylchrom-Komplexes stabilisiert werden konnte¹⁷⁴, kann an das Zentralmetall entweder σ - oder π -gebunden sein. Aufgrund der möglichen *cis/trans*-Isomerie des Liganden sind insgesamt drei Strukturisomere A, B oder C denkbar. Für eine endgültige Entscheidung zwischen σ - und π -Koordination reichen die spektroskopischen Daten allerdings nicht aus; so ist die Zuordnung der C=N-Valenzschwingungsfrequenz aufgrund des stark strukturierten Bandenmusters im Bereich um 1600/cm nicht möglich, und gerade sie hätte besonderen diagnostischen Wert. Die hohe Basizität des Stickstoffatoms sowie die im Vergleich zu strukturanalogen π -Komplexen sehr tief liegenden νCO -Frequenzen machen jedoch die Strukturen A oder B wahrscheinlich. Darüberhinaus ist aus dem Fehlen einer



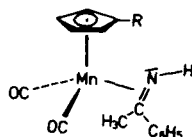
trans-Kopplung J_{NH, CH_3} in den 1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe zu schließen, daß der Ketimin-Ligand wie in vergleichbaren Pentacarbonylchrom—Ketimin-Komplexen in der Art des Isomeren (A) fixiert ist, in der sich das Imin-Proton und die Phenyl-Gruppe in *trans*-Stellung zueinander befinden^{174, 175, 500}.



(A)



(B)



(C)

Massenspektrum

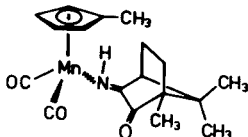
Während sich das Methyl-Derivat [$R = CH_3$] unter massenspektroskopischen Bedingungen weitgehend zersetzt, liefert das Massenspektrum von $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_2[HN=C(CH_3)C_6H_5]$ einen unabhängigen Beweis für das Vorliegen eines Ketimin-Komplexes. Das Fragmentierungsschema ist durch das Auftreten der metastabilen Peaks gesichert. Nach der einleitenden Eliminierung der beiden Metallcarbonyl-Gruppen wird aus dem Bruchstück $m/e = 239$, mit oder ohne Abstraktion des Imin-Protons, der Cyclopentadienylrest abgespalten. Das Fragment $[Mn-N=C(CH_3)C_6H_5]^{\ddagger}$ ($m/e = 173$) verliert im Zuge einer 1.4-Umlagerung unter Bildung eines Mangan—Phenyl-Bruchstücks Acetonitril.

Der Mechanismus der unerwarteten Ketimin-Bildung aus der eingesetzten Diazoverbindung ist bisher ungeklärt. Die zunächst

plausibel erscheinende Spaltung der N—N-Bindung im nebenher entstandenen symmetrischen Ketazin $C_6H_5(CH_3)C=N=N=C(CH_3)C_6H_5$ konnte durch negativ verlaufene Parallelversuche ausgeschlossen werden. Sicher sind am Reaktionsgeschehen reaktive Zwischenstufen beteiligt, die aus Diazo- und Komplexkomponente gebildet werden, wobei der auf Seite 122 angesprochene Strukturtyp IV gute Voraussetzungen zur Überführung in einen Ketimin-Komplex aufweist.

Versuche mit 3-Diazocampher

Wegen seiner interessanten Umlagerungsmöglichkeiten (\rightarrow Pericyclocamphanon bei Thermolyse⁶ bzw. Ringverengung bei Photolyse^{3,6}) setzten wir auch 3-Diazocampher mit $(\eta-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ THF um. Es läßt sich eine in Lösung extrem luftempfindliche, blauviolette Verbindung, allerdings nur in geringen Mengen, isolieren, die bei $-95^\circ C$ aus n-Pentan kristallisiert. Einen ersten Hinweis darauf, daß es sich wiederum nicht um einen Carben-Komplex handelt, erbrachte das IR-Spektrum, das im Bereich der NH-Valenzschwingungen eine scharfe Absorption bei $3200/cm$ [KBr] aufweist. Die beiden nahezu gleichintensiven νCO -Frequenzen sind im Vergleich zu denen der Benzoylphenylcarben- sowie Diphenylcarben-Komplexe stark nach niedrigen Wellenzahlen verschoben; ihre Lage bei 1935 und $1860/cm$ [KBr] spricht für die Koordination eines guten σ -Donor-Liganden an das Zentralmetall. Im Einklang mit den an Methylphenyldiazomethan gewonnenen Ergebnissen muß die Verbindung als Dicarboxonyl(η -methylcyclopentadienyl)(2-oxobornan-3-ylidenamin)mangan formuliert werden, womit auch das Massenspektrum überein-



stimmt (Tab. 28). Für die Aufnahme eines sauber interpretierten

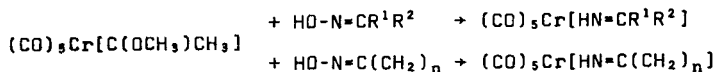
Tab. 28. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von Dicarboxyl(η-methylcyclopentadienyl)(2-oxobornan-3-ylidenamin)mangan ($T_Q = 80$, $T_E = 100$ °C)

m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
355	M^{\dagger}	220	$[Mn-(3\text{-iminocampher})]^{\dagger}$
327	$[M - CO]^{\dagger}$	134	$[Mn-C_5H_9CH_3]^{\dagger}$
299	$[M - 2 CO]^{\dagger}$	79	$[C_5H_9CH_3]^{\dagger}$
256	$[M - 2 CO - C_3H_7]^{\dagger}$	55	Mn^{\dagger}

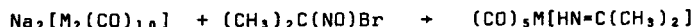
tierbaren 1H -NMR-Spektrums reichte die geringe Substanzmenge nicht aus.

Bisher bekannte Ketimin-Derivate der Metallcarbonyle

Die mechanistisch noch völlig offene Bildung von Mangan—Ketimin-Komplexen aus Diazoalkan-Vorstufen ist angesichts der sehr kleinen Anzahl derartiger Komplexverbindungen von Interesse. Wegen der Tatsache, daß die meisten Ketimine im freien Zustand nicht existenzfähig sind oder zumindest nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden können, müssen direkte Synthesemethoden im wesentlichen auf die in Substanz isolierbaren aromatischen Ketimine, z.B. Benzophenonimin, beschränkt bleiben. Abgesehen von den seit längerer Zeit bekannten Ketimin-Addukten der Kupferchloride¹⁷⁶, konnten erst im Jahre 1970 FISCHER und KNAUSS über die erfolgreiche Darstellung der ersten stabilen Übergangsmetallcarbonyl-Derivate von aliphatischen und cycloaliphatischen Ketiminen berichten¹⁷⁷: Die luft- und hydrolysestabilen Verbindungen vom Typ $(CO)_5Cr[H-N=CR^1R^2]$ [$R^1, R^2 = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$] bzw. $(CO)_5Cr[H-N=C(CH_2)_n]$ [$n = 4, 5$] entstehen bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom mit den entsprechenden Oximen in 4-20 % Ausbeute:

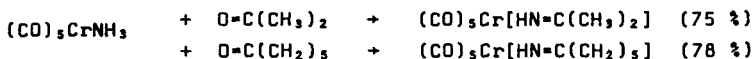


Im Arbeitskreis *KING* konnten die strukturell analogen Penta-carbonyl(dimethylketimin)chrom- und -wolfram-Verbindungen in geringen Mengen (3-5 %) unter den Produkten der undurchsichtig verlaufenden Reaktionen



aufgefunden werden¹⁷⁵.

Ein elegantes Syntheseprinzip — Überführung von Ammoniak- in Ketimin-Liganden — wurde unlängst von *SELLMANN* und *THALLMAIR* vorgestellt¹⁷⁷: Der Ammoniak-Komplex $(\text{CO})_5\text{CrNH}_3$ reagiert basenkatalysiert mit Aceton bzw. Cyclohexanon bei 55 °C (4 bzw. 5 h) unter Kondensation; die Produktausbeuten sind ziemlich hoch.

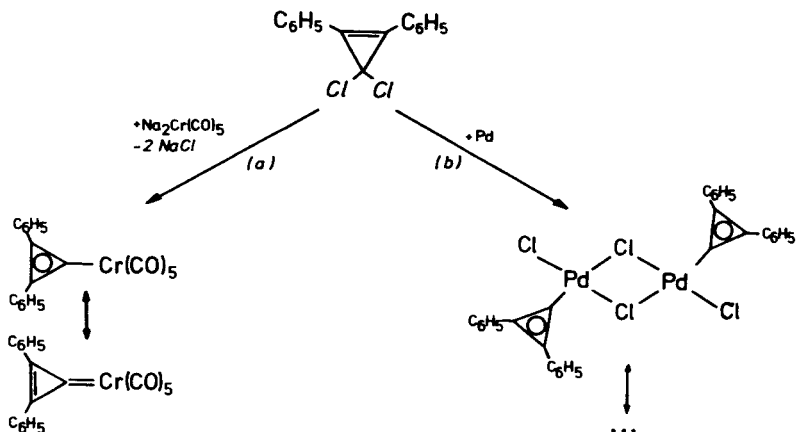


Dieser einfache, unter milden Bedingungen stattfindende Aufbau des Ketimin-Gerüsts steht im Gegensatz zum Verhalten von freiem Ammoniak, das mit niedrigen aliphatischen Ketonen nur höhermolekulare Folgeprodukte bildet¹⁷⁸. Mit Rücksicht auf die Reaktionsfolge $\text{M}-\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}-\text{HN}=\text{CR}^1\text{R}^2 \rightarrow (\text{M}-?)\text{Ketazin} \rightarrow \text{Hydrazin}$ wird das gründlichere Verständnis der Chemie von Ketimin- und Ketazin-Übergangsmetallkomplexen in der Zukunft verstärkte Aktivitäten auf diesem Gebiet herausfordern. Bei den Verbindungsklassen kommt unbestritten eine Schlüsselrolle in neueren metallkatalysierten Hydrazin-Synthesen aus Ammoniak zu¹⁷⁹.

6. Kapitel

ORGANOMETALL-SYNTHESEN MIT DIAZOCYCLOPENTADIENEN. NEUE HALOGENCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE

Die erfolgreiche Synthese neuer Carben- und Methylene-Komplexe aus Diazoalkanen forderte zwangsläufig Untersuchungen an cyclischen Diazoverbindungen heraus. Dies erschien umso reizvoller, als die Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene nach wie vor ein aktuelles Problem der modernen metallorganischen Chemie darstellt. Die für $M-CXY$ -Systeme universell anwendbare klassische FISCHER-Metallcarben-Synthese muß die Komplexierung cyclischer Carbene aus methodischen Gründen ausklammern, und auch LAPPERTs Verfahren der Spaltung elektronenreicher Olefine bleibt in ihrer Anwendbarkeit auf heteroatom-flankierte cyclische Carbene beschränkt. Andere Methoden wiederum blieben speziellen Carben-Liganden vorbehalten, wobei dem von ÖFELE^{220,221} für die Darstellung von Metallderivaten des 1.2-Diphenylcyclopropenylidens entdeckten Weg besondere Beachtung gebührt:



In einer virtuos konzipierten Enthaloxygenierungsreaktion konnte aus 1.2-Diphenyl-3.3-dichlorcyclopropen(1) in Gegenwart des Pentacarbonylchrom-Anions $(CO)_5Cr^{2-}$ das BRES-LOWsche Carben an ein Übergangsmetall fixiert werden (Reaktion a). Die außerordentlich hohe thermische Stabilität dieser bis 192 °C stabilen Verbindung — sie steht gleichzeitig für den ersten carbocyclischen Carben-Komplex — beruht größtenteils auf der Mesomerie-Stabilisierung der Chrom—Carben-Gruppierung; in der Cyclopropenylium-Grenzform besitzt der C_3 -Ligand aromatischen Charakter. Gleiches gilt für einen verwandten zweikernigen Palladium-Komplex, dessen Bildung im Zuge einer schlichten Addition der organischen Dihalogen-Vorstufe an Palladium-Metall einen weiteren verblüffend einfachen Weg zu derartigen Spezies aufzeigt (Reaktion b)²²². Im Gegensatz zu den Mesomerieverhältnissen in beiden Komplexen ist das extrem instabile freie Carben vorwiegend durch die antiaromatische Cyclopropenyl-Anion-Grenzstruktur repräsentiert²²³, was u.a. aus detaillierten mechanistischen Studien mit Olefinen gefolgert wurde²²⁴⁻²²⁶.

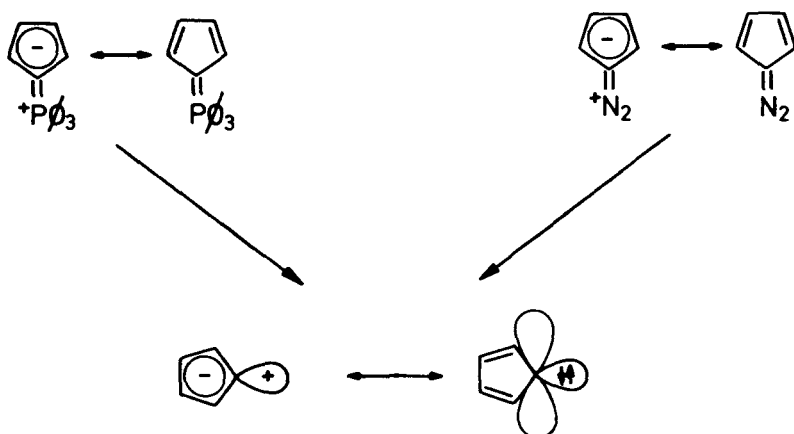
Das homologe quasi-aromatische und damit nucleophile Cycloheptatrienyliden entzog sich bisher einer Koordination an Metallzentren. Im Rahmen unserer Untersuchungen waren Versuche in dieser Richtung nicht möglich, weil Diazocycloheptatrien als mögliche Carben-Vorstufe nicht bekannt ist und die thermische oder photolytische Zersetzung des ebenfalls als Carben-Vorläufer denkbaren Tosylhydrazons in Gegenwart von Übergangsmetall-Komplexen zu anderen, hauptsächlich durch die hohe Basizität des mittleren Stickstoffatoms bedingten Komplikationen führt²²⁷.

Erfolgversprechend war dagegen eine Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens der Diazocyclopentadiene, deren thermische Zersetzung sehr wahrscheinlich über die zugrundeliegenden freien Carbene verläuft²²⁸⁻²³¹. Die zwischen den aliphatischen und den aromatischen Diazoverbindungen eine Mittelstellung einnehmende Substanzklasse ist durch eine Reihe gut ausgearbeiteter und übersichtlich verlaufen-

der Synthesen leicht und bequem zugänglich geworden. Darüberhinaus lassen sich die meisten Derivate wegen ihrer ziemlich hohen thermischen Stabilitäten ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in größeren Mengen handhaben. Der Stammkörper Diazocyclopentadien war bereits vor über 20 Jahren von *DOERING* und *DePUY* aus Lithium-cyclopentadienid und Tosylazid erstmals dargestellt worden²³². Die Verbindung neigt zwar zur säurekatalysierten, bisweilen explosionsartig verlaufenden Zersetzung^{233, 234}, doch fanden wir, daß sich die stets mit gewissen Gefahren verbundene Vakuumdestillation des Rohprodukts²³² durch dessen Säulenchromatographie an Kieselgel/Benzol umgehen läßt. Auf diese Weise erhält man ein gleichermaßen reines Produkt, mit dem wir in Mengen bis zu 30 g gefahrlos experimentieren konnten. Das so gereinigte Produkt kann bei -35 °C monatelang ohne jede Zersetzung aufbewahrt werden. Unter den ringsubstituierten Abkömmlingen des Grundkörpers sind Tetraphenyl-diazocyclopentadien²³⁵, Tetrachlor-diazocyclopentadien²³⁶,³⁵⁴, Tetrabrom-diazocyclopentadien²³⁷, 1.3-Dijod-2-diazocyclopentadien²³⁷, 1.4-Diphenyl-5-diazocyclopentadien²³⁹, 1.2.3-Triphenyl-5-diazocyclopentadien²³⁹, Tetracyan-diazocyclopentadien²⁴⁰, 1-Benzolazo-5-diazocyclopentadien²³⁷, 1-Nitro-5-diazocyclopentadien²³⁷ und 2-Nitro-5-diazocyclopentadien²³⁷ als stabile, auf Schlag unempfindliche und teilweise unzerstört schmelzende kristalline Substanzen bekannt. Auch komplizierter aufgebaute Folgeprodukte des Diazocyclopentadiens mit intakter Diazogruppe wurden beschrieben²⁴¹. Die Reihe der Diazocyclopentadiene wird durch die benzokondensierten "Derivate" Diazoinden^{242, 243} sowie Diazofluoren²⁴⁴⁻²⁴⁶ nochmals erweitert.

Bisherige mechanistische Untersuchungen an einigen Diazocyclopentadienen zielten besonders auf die Klärung des möglicherweise quasi-aromatischen Charakters der zugrundeliegenden Cyclopentadienylidene ab²⁴⁷, der dann gewährleistet ist, wenn zwei Elektronen vom energieärmeren sp^2 -Orbital in das energetisch anspruchsvollere p -Orbital angeregt werden. Aufgrund erweiterter *HÜCKEL*-MO-Rechnungen wiesen *GLEITER* und

HOFFMANN²⁴⁸ auf diese Möglichkeit ausdrücklich hin:



Für die Komplexbildung speziell des Tetraphenyl-cyclopentadienylidens sind prinzipiell auch dessen Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Selen-Ylide^{249, 250} denkbare Vorstufen (vgl. Abbildung). Diese ergeben aber mit Metallcarbonylen ausschließlich Komplexe der Art $[\pi\text{-C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Z}]\text{M}(\text{CO})_3$ [$\text{Z} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{S}(\text{CH}_3)_2$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$], deren charakteristisches Strukturelement das als 6-Elektronenligand fungierende Ylid darstellt²⁵¹.

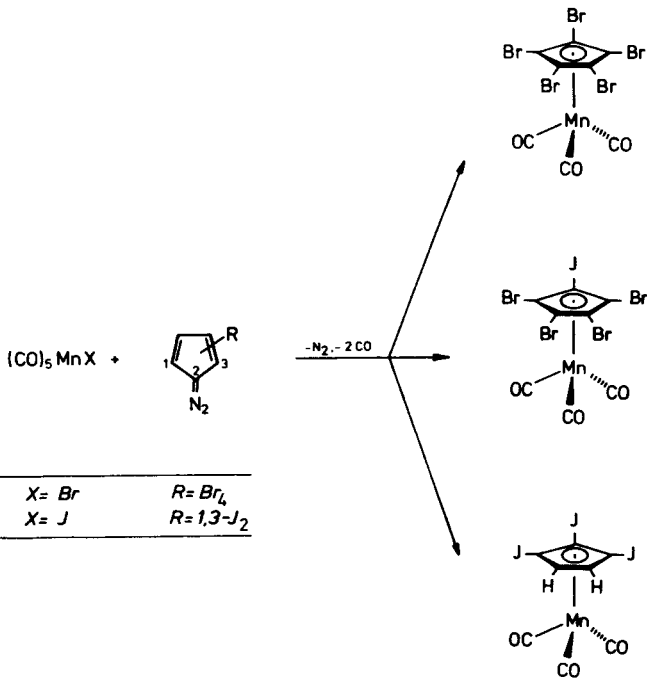
PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Trotz intensiver Bemühungen um die präparative Realisierung carbocyclischer Carben-Komplexe nach dieser Idee war es nicht möglich, ausgehend von Diazocyclopentadienen ein Cyclopentadienyliden an Übergangsmetalle in Form stabiler Systeme zu fixieren: So laufen sowohl mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ als auch mit $\text{W}(\text{CO})_6$ bei photochemischer Reaktionsführung selbst bei -50°C unkontrollierbare Zersetzungsreaktionen ab, welche die Isolierung neuer Metall-Derivate nicht möglich werden ließen. Auch mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$, das mit anderen Diazoalkanen glatt die entsprechenden Carben-Komplexe ergab (vgl. Kap. 1),

konnten bei der Umsetzung mit Diazocyclopentadien und Tetra-chlordiazocyclopentadien keine Metallkomplexe isoliert werden. Die schwarzen, stickstofffreien Reaktionsprodukte sind selbst in Tetrahydrofuran unlöslich und verdienen eine eingehendere Untersuchung nicht.

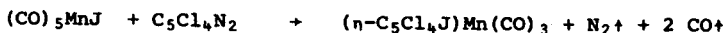
Im Gegensatz dazu führte die Verwendung von Metallcarbonylhalogeniden zu einem präparativ außerordentlich leistungsfähigen Zugang in die Reihe neuer π -Cyclopentadienyl- sowie π -Indenyl-Komplexe.

1. HALOGENCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE VOM CYMANTREN-TYP ^{2 5 2}

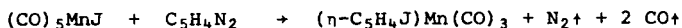


Tricarbonyl(η -pentabromcyclopentadienyl)mangan, Tricarbonyl(η -tetrabromjodcyclopentadienyl)mangan sowie Tricarbonyl- $[\eta$ -(1.2.3-trijod)cyclopentadienyl]mangan bilden sich in Ausbeuten ≥ 70 % bei der Umsetzung der Pentacarbonylmanganhalogenide $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ bzw. $(\text{CO})_5\text{MnJ}$ mit den entsprechenden halogenierten Diazocyclopentadienen $\text{C}_5\text{Br}_4\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_2\text{J}_2\text{N}_2$. Die neuen Komplexe vom Cymantren-Typ sind gelbe, im festen Zustand luftstabile kristalline Substanzen, die sich im Hochvakuum bei Temperaturen oberhalb von 65°C ohne jede Zersetzung sublimieren lassen. Lösungen in n -Pentan, Benzol oder Aceton sind schwach luftempfindlich. Zusammensetzung und Konstitution leiten sich aus den Totalanalysen und den Infrarot-, Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren ab (Tab. 29, 30 und 31). Das Perbrom-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist bisher nur unter den Umsetzungsprodukten von Tricarbonyl $[\eta$ -1.3-bis(bromomercurio)cyclopentadienyl]mangan mit Kupfer(II)-bromid neben sechs partiell bromierten Cymantrenen nachgewiesen worden (Ausbeute 14 %) ²⁵³; die beiden anderen Halogen-cymantrene sind bisher nicht beschrieben worden und ein Alternativ-Verfahren zu ihrer Gewinnung ist darüberhinaus nicht denkbar.

Im Gegensatz zu anderslautenden Berichten ²⁵⁴ war auch die Synthese von Tricarbonyl(η -tetrachlorjodcyclopentadienyl)mangan erfolgreich: Die Verbindung läßt sich in 71 % Ausbeute durch Umsetzung von Pentacarbonyl-jodomangan mit Tetrachlor-diazocyclopentadien nach 2 h Reaktion in siedendem Benzol gewinnen. In ihren Eigenschaften schließt sie sich den homologen Derivaten an.



Auch Tricarbonyl(η -jodcyclopentadienyl)mangan, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$, eine gelbe, bei 38°C unzersetzt schmelzende kristalline Substanz, ist auf diese Weise aus Pentacarbonyl-jodomangan und Diazocyclopentadien in 73 % Ausbeute mühelos im 15 g-Maßstab darstellbar ^{256,258}.



Unabhängig von unseren eigenen Untersuchungen synthetisierten REIMER und SHAVER andere π -Halogenocyclopentadienyl-Komplexe von der Art des Cymantrens sowie einige analoge Rhodium-Verbindungen vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{Cl})\text{Rh}(\text{CO})_2$ [R= H, C₆H₅], $(\eta\text{-C}_5\text{R}_4\text{X})\text{Rh}(1.5\text{-Cyclooctadien})$ [R= H, C₆H₅; X= Cl, Br] sowie den Bisethylen-Komplex $[\eta\text{-C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}]\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{254, 257}.

Besonderes Interesse gebührt den auf diese Weise bekannt gewordenen Perhalogenocymantrenen $(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^{254, 286} und $(\eta\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁵², deren Chemie vom Reaktionsverhalten der Stammverbindung Cymantren, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, insofern prinzipiell abweicht, als nicht mehr die photolytische CO-Eliminierung die dominierende Rolle spielt; sowohl unter photochemischen als auch unter thermischen Bedingungen tritt vielmehr die Spaltung der Metall—Aromat-Bindung in den Vordergrund^{254, 258}. Gewiß muß die "Umpolung" der Reaktivität auf den stark elektronegativen Charakter der Halogensubstituenten zurückgeführt werden, ein tieferes Verständnis für die veränderten Bindungsverhältnisse fehlt jedoch zur Zeit noch. Eine an $(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Rh}(\text{COD})$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab eine bisher noch nie beobachtete Faltung des metallgebundenen Aromaten aus der Hauptebene heraus um 4.6°, was dahingehend interpretiert wurde, daß der perhalogenierte Cyclopentadienyl-Ligand nicht mehr wie in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁸⁷ und allen bisher röntgenographisch untersuchten Derivaten symmetrisch, sondern über zwei π - und eine σ -Bindung an das Metallatom fixiert ist^{254, 257}. Falls die sehr kleine (!) Abweichung von der Planarität überhaupt röntgenographisch stichhaltig gesichert ist — was anhand der bisher publizierten vorläufigen Daten nicht zu entscheiden ist —, so entbehrt das Postulat einer $(2\pi+1\sigma)$ -Bindung jeder Grundlage, denn die Aromatizität des Ringliganden wird durch geringfügige Einbußen der Planarität keineswegs aufgehoben. Zahlreiche an nicht komplexierten Aromaten durchgeführte Studien struktureller und chemischer Natur haben dies

Tab. 29. ν CO-Frequenzen der η -Halogenocyclopentadienyl—Mangan- und —Eisen-Verbindungen (in CCl_4)^a

	A_1	E	A_1	B_1
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	2034 (6)	1952 (14)		
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_2\text{J}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$	2034 (5)	1964 (18)		
$(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	2039 (7)	1984 (14)		
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	2045 (7)	1980 (14)		
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	2044 (4)	1983 (15)		
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (zum Vergleich)	2030 (4)	1945 (14)		
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$			2048	2003
$(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$			2062	2023
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$			2058	2020
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$ ²⁵⁹ (zum Vergleich)			2020	1990

^a) Genauigkeit: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; in Klammern: Halbwertsbreiten. - Alle Banden sind sehr intensiv; bei den Eisen-Verbindungen sind beide CO-Banden gleichintensiv und besitzen annähernd gleichgroße Halbwertsbreiten (ca. $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$).

mehr als deutlich gemacht²⁵⁹. Ähnlichen Fehlschlüssen erlagen im übrigen HARRIS und Mitarb. bei der Interpretation der ⁵⁵Mn-QNMR-Spektren des Azacymantrens, $(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3$, dem ebenfalls — und auf den ersten Blick plausibel anmutend — ein gefalteter Pyrrolyl-Ring zugesprochen wurde²⁶⁰. Eine unlängst erschienene, sehr sorgfältige Röntgenstrukturanalyse eines Azacymantren-Derivats wies demgegenüber klar nach, daß auch hier der Ringligand vollkommen eben ist²⁶¹. Wegen der herrschenden Unklarheiten über die Bindungsverhältnisse in

Tab. 30. Auszug aus den Massenspektren der η -Halogenocyclopentadienyl-Mangan-Komplexe
 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-nX}_n)\text{Mn}(\text{CO})_3^a$

	M^{\ddagger}	$[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^{\ddagger}$	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\ddagger}$	
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	330 (15)	302 (21)	274 (27)	246 (100)	T_Q 90, T_E 10 °C
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_2\text{J}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$	582 (28)	554 (17)	526 (100)	498 (79)	T_Q 140, T_E 10 °C
$(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	466 (14)	438 (9.5)	410 (26)	382 (100)	T_Q 130, T_E 10 °C
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	642 (17)	614 (7)	586 (25)	558 (100)	T_Q 150, T_E 40 °C
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	594 (14)	566 (10)	538 (14)	510 (100)	T_Q 80, T_E 50 °C

a) m/e-Werte bezogen auf ^{35}Cl bzw. ^{79}Br ; die Isotopenverteilungsmuster stimmen mit der Theorie überein. - In Klammern: relative Intensitäten.

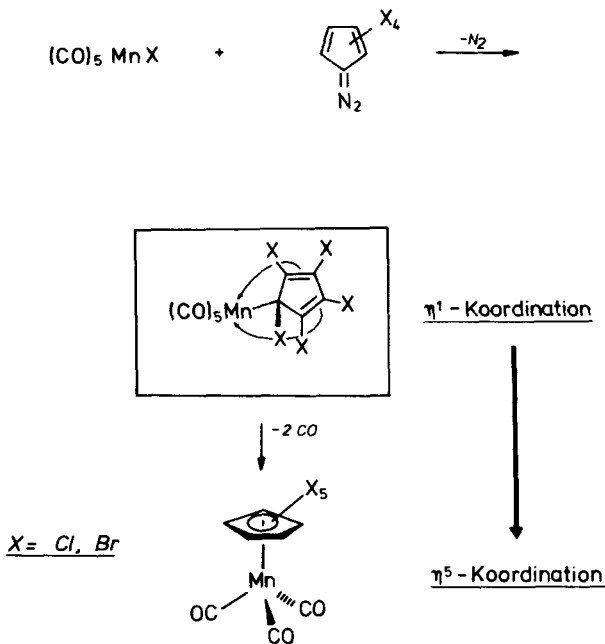
Tab. 31. ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Daten der η -Halogenocyclopentadienyl-Mangan-Komplexe ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-nX}_n$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$

	^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 ; ca. 3 M Lösungen; Meßtemp. 303 °K)	^1H -NMR-Daten (60 MHz; CDCl_3 ; int.-TMS)
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$	δCJ 43.28; $\delta(\alpha\text{CH})$ 83.19; $\delta(\beta\text{CH})$ 90.21	$\tau\text{C}_5\text{H}_4\text{J}$ 5.03 und 5.37 (scheinbare Triplets)
$(\eta\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	$\delta\text{C}_5\text{Br}_5$ 86.50	220.90
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_2\text{J}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$	δCJ 72.14 und 55.11; δCH 90.86	$\tau\text{C}_5\text{H}_2\text{J}_3$ 4.93 (Singulett)

π -Perhalogencyclopentadienyl-Komplexen wird derzeit eine Kristallstrukturbestimmung an Tricarbonyl(η -pentachlorcyclopentadienyl)mangan, $(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, durchgeführt²⁶².

Was den Mechanismus der neuen Synthese von π -Halogencyclopentadienyl-Komplexen aus Diazocyclopentadien und Metallcarbonylhalogeniden betrifft, so muß die Frage nach dem Zeitpunkt der Stickstoff-Eliminierung noch unbeantwortet bleiben. Bewiesen ist indessen, daß entweder vor der N_2 -Abspaltung oder unmittelbar danach eine Insertion entweder der noch intakten Diazoverbindung oder des hieraus gebildeten freien Carbens in die Metall-Halogen-Bindung erfolgt: Verzichtet man nämlich auf eine stärkere thermische Beanspruchung der Reaktionssysteme $(\text{CO})_5\text{MnCl}/\text{C}_5\text{Cl}_4\text{N}_2$ bzw. $(\text{CO})_5\text{MnBr}/\text{C}_5\text{Br}_4\text{N}_2$, so können neben geringen Mengen der *pentahapto*-Derivate $(\eta\text{-C}_5\text{X}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ auch die *monohapto*-Perhalogencyclopentadienyl-Verbindungen $(\eta^1\text{-C}_5\text{X}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5$ isoliert werden, die noch alle fünf CO-Gruppen der Ausgangscarbonyle enthalten. Glücklicherweise sind diese Verbindungen im kristallinen Zustand thermisch stabil genug, um analytisch und spektroskopisch ohne Mühe charakterisierbar zu sein; für $(\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5$ bewies die Röntgenstrukturanalyse die vorgeschlagene Struktur²⁸⁶. Besonders interessant ist nun, daß die *monohapto*-Komplexe $(\text{CO})_5\text{Mn}(\eta^1\text{-L})$ beim Schmelzen (110 bzw. 117-117.5 °C) unter heftiger Kohlenmonoxid-Entwicklung quantitativ in die *pentahapto*-Derivate $(\text{CO})_5\text{Mn}(\eta\text{-L})$ [$\text{L} = \text{C}_5\text{Cl}_5$ bzw. C_5Br_5] übergehen. Anschaulich bedeutet dies, daß die Dien-Struktur des η^1 -Liganden zwei Carbonyl-Liganden intern substituiert und dabei zum η^5 -Liganden aromatisiert.

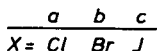
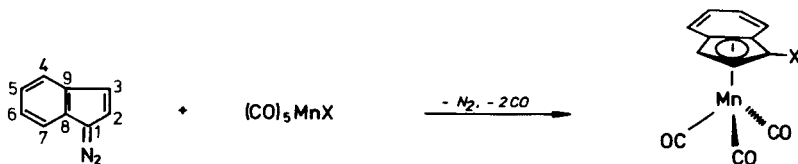
Der Nachweis einer im frühen Stadium der Reaktion eintretenden Diazocyclopentadien- oder Cyclopentadienyliden-Insertion als dem entscheidenden Syntheseschritt läßt an die Verwendung weiterer Metallcarbonyle vom Typ $(\text{CO})_5\text{MnR}$ mit anderen Einelektronen-Liganden denken. Unter den leicht zugänglichen Verbindungen dieses Bautyps bieten sich $(\text{CO})_5\text{MnH}$,



$(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$, $(\text{CO})_5\text{MnC}_6\text{H}_5$, $(\text{CO})_5\text{MnC(=O)CF}_3$ und $(\text{CO})_5\text{MnCF}_3$ für eine Überprüfung an. Am Reaktionssystem $(\text{CO})_5\text{MnH}/\text{C}_5\text{Cl}_4\text{N}_2$ erwies das Carbonylhydrid die grundsätzliche Bereitschaft zur gleichen Reaktion, wengleich seine Flüchtigkeit die Durchführung der Umsetzung im Einschlußrohr erfordert und die Ausbeuten nur gering sind²⁵⁴. In Pentacarbonyl-methylmangan und Pentacarbonyl-phenylmangan ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu reaktionsträge, um mit Diazocyclopentadienen die Carben-Insertion einzugehen. Auch Trifluoracetyl-pentacarbonylmangan und erwartungsgemäß ebenso Pentacarbonyl-trifluormethylmangan, das eine besonders starke Metall-C(CF₃)-Bindung ausbildet, bleiben bei Umsetzungen mit den Diazoverbindungen selbst bei Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen unverändert. Der Einsatz von Metallalkylen mit labileren M-C-Bindungen bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten und dürfte zu einer erfolgreichen Bereicherung des neuen Syntheschemas führen.

2. HALOGENIERTE BENZOCYMANTRENE²⁶³

Die geradlinige Weiterentwicklung der Halogencymantren-Synthesen führte zum Diazoiden, das auf einfache Weise aus Inden durch Diazogruppen-Übertragung mittels Tosylazid erhältlich ist^{242,243}. Nach dem Vorbild des Diazocyclopentadiens reagiert es mit den Pentacarbonylmanganhalogeniden $(\text{CO})_5\text{MnX}$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$] zu den bisher unbekanntenen $[1-3:8,9-\eta-(1\text{-Halogenindenyl})]$ -Komplexen $[1-3:8,9-\eta-(1\text{-X-C}_9\text{H}_6)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$], die sich in ihren physikalischen Eigenschaften den beschriebenen Verbindungen vom Cymantren-Typ weitgehend gleichen: Es sind sublimierbare, im kristallinen Zustand wie auch in Lösung ziemlich luftstabile, gelbe Substanzen, die bei 36, 51 bzw. 63 °C ohne Zersetzung schmelzen.



Die Stammverbindung Tricarbonyl(1-3:8,9-η-indenyl)mangan, $(1-3:8,9-\eta\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$, wurde zwar in der Patentliteratur schon frühzeitig mehrfach erwähnt²⁶⁴, aber erst von KING

Tab. 32. Massenspektren der η -Halogenindenyl-Mangan-Komplexe [η -3,8,9- η -(1-X-C₉H₆)]Mn(CO)₅^a

X =	M ⁺ : [M-CO] ⁺ : [M-2CO] ⁺ : [M-3CO] ⁺ : [M ⁺ -Mn] ⁺ : [M ⁺ -X] ⁺ : [M ⁺ -HX] ⁺ : C ₉ H ₆ ⁺ : C ₉ H ₅ ⁺ : C ₉ H ₄ ⁺ : MnX ⁺ : Mn ⁺	Mn ⁺ : Mn ⁺
Cl	288(14) 260(9) 232(16) 204(100) 149(13) 169(m2) 168(m2) 114(10) 113(10) 90(21) 55(61)	
Br	332(14) 304(9) 276(13) 248(100) 193(10) 169(5) 168(m3) 114(8) 113(6) 134(18) 55(31)	
J	380(22) 352(11) 324(21) 296(100) 241(6) 169(23) 168(<3) 114(5) 113(3) 182(10) 55(20)	

^am/e-Werte bzgl. ³⁵Cl bzw. ⁷⁹Br. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf Σ ³⁵Cl⁺⁷⁹Cl bzw. Σ ⁷⁹Br⁺³⁵Br und sind in allen Fällen ¹³C-isotopenkorrigiert. - Ionen <3% sind vernachlässigt. - In den 12-ev-Spektren treten unter denselben Meßbedingungen [T₀ 100, T_g 10 °C (X= Cl); T₀ 150, T_g 10 °C (X= Br); T₀ 160, T_g 50 °C (X= J)] außer den [M - n·CO]⁺-Linien (n= 0, 1, 2, 3) keine weiteren Peaks auf.

"Metastabile" Peaks (Zerfallsprozesse in Klammern): X= Cl; m⁺ 236.7 (m/e 290-m/e 262); 234.7 (288-260); 181.4 (234-206); m⁺139 (204-169, 168). - X= Br; 278.4 (332-304); 250.6 (304-276); 222.8 (276-248); 150.2 (248-193). - X= J; 326.1 (380-352); 298.2 (352-324); 270.4 (324-296); 196.2 (296-241); 96.5 (296-169); 76.0 (169-114); 17.9 (169-55).

und Mitarb.²⁶⁵ (vgl.²⁶⁶) charakterisiert. FISCHER und FELL-MANN²⁶⁷ hatten bereits 1963 das homologe Tricarbonyl(1—3:8,9- η -indenyl)rhenium aus Bromo-pentacarbonylrhenium und Natrium-indenylid erhalten können.

Für die Bereitung der 1-Halogenindenyl-Komplexe scheiden die von den Natrium-Salzen ausgehenden Verfahren aus: Erstens sind die 1-Halogenindene nicht ohne weiteres zugängliche Verbindungen, und zum anderen bilden sie keine Salze mit Alkalimetallen. Hieraus erklärt sich die geringe Anzahl bisher bekannter π -Indenyl-Komplexe mit Substituenten im aromatischen C₅-System.

Eine Betrachtung der Infrarot-Spektren der 1-Halogenindenyl-Komplexe [1—3:8,9- η -(1-X-C₉H₆)]Mn(CO)₃ zeigt, daß sich die zunehmende Elektronegativität der Halogen-Substituenten mit der Reihenfolge J < Br < Cl nicht auf die Kraftkonstanten der Carbonyl-C=O-Bindung auswirkt (Tab. 33): Die ν CO-Frequenzen sind in den drei Komplexen identisch; offenbar vermag das π -Elektronen-System des Indenyl-Liganden die elektronischen Effekte der Halogene vollkommen zu kompensieren. Die Chemie der 1-Halogenindenyl-Komplexe sollte daher dem Reaktionsverhalten der unsubstituierten Stammverbindung (1—3:8,9- η -C₉H₇)Mn(CO)₃ weitgehend angeglichen sein.

Tab. 33. Infrarot-Daten der Halogenbenzocycmantrene
(C₉H₆X)Mn(CO)₃

ν CO-Frequenzen:	A ₁	A ₁	E
[1—3:8,9- η -(1-Cl-C ₉ H ₆)]Mn(CO) ₃	2024	1961	1954
[1—3:8,9- η -(1-Br-C ₉ H ₆)]Mn(CO) ₃	2024	1962	1953
[1—3:8,9- η -(1-J-C ₉ H ₆)]Mn(CO) ₃	2024	1961	1953
(1—3:8,9- η -C ₉ H ₇)Mn(CO) ₃ ²⁶⁵	2025	1958	1950

Reproduzierbarkeit $\pm 1/\text{cm}$; n -Pentan-Lösungen; alle Banden sind sehr intensiv. Für (1—3:8,9- η -C₉H₇)Mn(CO)₃ vgl. auch Lit.²⁶⁶.

3. HALOGENCYCLOPENTADIENYL—EISEN-KOMPLEXE VOM TYP



Die erfolgreiche Synthese verschiedener Halogencymantrene sowie Halogenbenzocymantrene aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien veranlaßte uns zur Ausdehnung dieses mechanistisch interessanten und präparativ leistungsfähigen Synthesepinzips auf Verbindungsklassen mit anderen Zentralmetallen.

Als Komplexkomponente wählten wir das leicht zugängliche Tetracarbonyl(σ -perfluoro-*n*-propyl)jodo-eisen, $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{J}$, das nach KING und Mitarb.³⁸⁰ durch oxydative Addition von Perfluoro-*n*-propyljodid an Pentacarbonyleisen unter CO-Substitution in 73 % Ausbeute entsteht und auf diese Weise ohne weiteres im 30 g-Maßstab zugänglich ist. Wie die Pentacarbonylmanganhalogenide $(\text{CO})_5\text{MnX}$ [X= Cl, Br, J] enthält die Verbindung eine stark polarisierte Metall—Halogen-Bindung, an der eine analoge Carben-Insertion möglich sein sollte, und ferner zumindest zwei Carbonyl-Gruppen, die zu einer Substitution unter milden Bedingungen bereit sind³⁸⁰. Für die stabile Eisen—(Perfluoro)Alkyl-Bindung ist eine Insertion dagegen nicht zu erwarten, wie u.a. die Erfahrungen an $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$, $(\text{CO})_5\text{MnCF}_3$ und $(\text{CO})_5\text{MnC}_6\text{H}_5$ zeigen.

In Übereinstimmung mit dieser Voraussage bildet Tetracarbonyl(σ -perfluoro-*n*-propyl)jodo-eisen mit Diazocyclopentadien, Tetrachlor-diazocyclopentadien und Tetrabrom-diazocyclopentadien in siedendem Benzol die τ -Halogencyclopentadienyl-Derivate $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$, $(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{Br}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$ ²⁶⁸; die Ausbeuten liegen zwischen 76 und 95 %. Die Jodcyclopentadienyl-Verbindung ist ein schwach luftempfindliches, im Kugelrohr unzersetzt destillierbares, braungelbes Öl; die Tetrachlorjod- und Tetrabromjodcyclopentadienyl-Komplexe sind gelbe, kristalline, vollkommen luftstabile Substanzen. Zusammensetzung und Konstitution dieser neuen, auf andere Weise

Tab. 34. Infrarot- und ¹H-NMR-Daten der η-Halogencyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (η-C₅X₄J)Fe(CO)₂σ-C₃F₇

Verbindung	IR: VCO-Frequenzen ^a		¹ H-NMR ^b	
	2048	2003	4.82 (THQ)	5.07 (THB) (Int. 1:1)
(η-C ₅ H ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	2048	2003	4.82 (THQ)	5.07 (THB) (Int. 1:1)
(η-C ₅ Cl ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	2062	2023	-	-
(η-C ₅ Br ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	2058	2020	-	-
zum Vergleich: (η-C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇ ²⁸⁹	2020	1990		

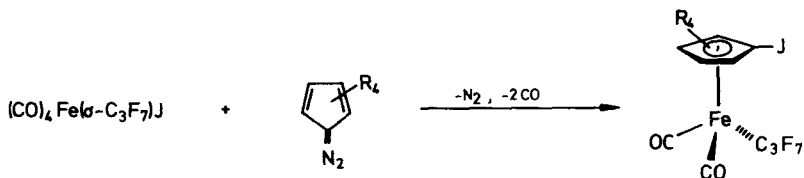
^aIn CCl₄. Alle Banden sind sehr intensiv und besitzen gleiche Halbwertsbreiten (ca. 5-10/cm). ^bIn CDCl₃. Signale etwas verbreitert; Kopplungskonstanten im 60MHz-Spektrum nicht sichtbar.

Tab. 35. ¹³C-NMR-Daten der η-Halogencyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (η-C₅X₄J)Fe(CO)₂σ-C₃F₇^a

Verbindung	δC—J	δ(BC—H)			δCO	δFeCF ₂ C	δCCF ₂ C	δCCF ₃
		δ(OC—H)	δ(BC—Cl)	δ(BC—Br)				
(η-C ₅ H ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	46.21	86.50	93.59	212.65	149.25	111.32	121.44	
(η-C ₅ Cl ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	47.77	98.53	106.13	209.27	145.03	110.66	118.36	
(η-C ₅ Br ₄ J)Fe(CO) ₂ σ-C ₃ F ₇	57.84 ?	91.05	97.55	210.37	b	b	b	

^aIn CDCl₃; ca. 1.5M-Lösungen; Meßtemperatur 303 OK. ^bInfolge geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht exakt zu ermitteln (Multiplett-Systeme).

nicht zugänglichen Verbindungen folgen aus den Elementaranalysen, den osmometrischen Molekülmassbestimmungen, den IR-, $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie aus den Massenspektren (Tab. 29, 34 und 35). Letztere weisen neben dem Molekülpeak und den $[\text{M} - n\text{CO}]^+$ -Signalen ($n = 1, 2$) zahlreiche Peaks für $\text{J}-\text{C}_5\text{X}_m-\text{Fe}$ - wie auch $\text{J}-\text{C}_5\text{X}_m$ -Fragmente auf ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$; $m = 1, 2, \dots, 4$), jedoch keine $\text{C}_3\text{F}_7-\text{C}_5\text{X}_m-\text{Fe}$ - bzw. $\text{C}_3\text{F}_7-\text{C}_5\text{X}_m$ -Ionen. Dies beweist, daß ausschließlich der Halogen-Ligand, nicht aber die Perfluoropropyl-Gruppe auf den Cyclopentadienyl-Baustein übertragen worden ist (Tab. 37 auf Seite 163).

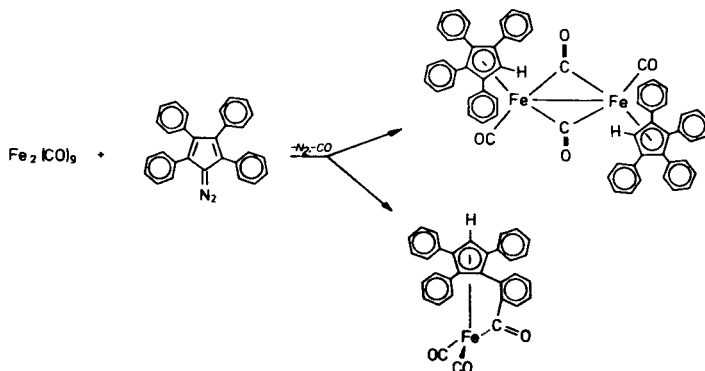


	a	b	c
R	H	Cl	Br

Die neuen η -Halogen-cyclopentadienyl-Eisen-Komplexe schliessen sich in ihren Eigenschaften der unsubstituierten Stammverbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)^{289}$ an. Der elektronenziehende Effekt der Halogensubstituenten macht sich hier in einer hochfrequenten Verschiebung der νCO -Frequenzen deutlich bemerkbar, wobei die Position der A_1 -Schwingung in der Reihe $\text{H} < \text{H}_4\text{J} < \text{Br}_4\text{J} < \text{Cl}_4\text{J}$ nach höheren Wellenzahlen tritt (*vgl.* Tab. 34).

Etwas unübersichtlicher gestalten sich nach Befunden ande-

rer Autoren die Reaktionen der Diazocyclopentadiene, wenn die Komplexkomponente keinen für Insertionsreaktionen prädestinierten Einelektronen-Liganden mehr enthält: Enneacarbonyl-eisen, $Fe_2(CO)_9$, ergibt mit Diazocyclopentadien²⁵¹ und seinem Tetraphenyl-Derivat^{251,256} die dimeren Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)eisen-Komplexe $[(\eta-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ bzw. $\{[\eta-C_5(C_6H_5)_4H]Fe(CO)_2\}_2$:



Ein an der Bildung dieser Produkte beteiligter, höchstwahrscheinlich vom Solvens (Benzol, n-Oktan, Tetrahydrofuran) ausgehender Protonen-Transfer-Schritt wirkt ebenso stark ausbeutemindernd wie die zu dem monomeren Komplex der angegebenen vermutlichen Struktur führende Konkurrenzreaktion.

Die Reaktion mit $Fe_2(CO)_9$ unterstreicht die Tendenz der Diazocyclopentadiene zur Bildung π -gebundener Cyclopentadienyl-Komplexe, selbst wenn hierfür energetisch ungünstige Wasserstoff-Übertragungen an das ursprüngliche Diazo-Kohlenstoffatom eine Nothelfer-Funktion ausüben müssen. Dieses Erkenntnis gibt eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der ursprünglich beabsichtigten Reaktion unter Bildung von Cyclopentadienyliden-Komplexen ab.

4. DIE REAKTIONSSYSTEME $(CO)_4FeX_2/DIAZOCYCLOPENTADIEN$ $[X = Br, J]$

Da der σ -Perfluorpropyl-Komplex $(CO)_4Fe(\sigma-C_3F_7)J$ in den Reaktionen mit Diazocyclopentadienen eine besonders ausgeprägte Bereitschaft zur Bildung der η -Jodcyclopentadienyl-Derivate erwiesen hatte²⁶⁸, ließ die geringfügige Modifizierung des Metallsubstrats die Gewinnung ähnlicher Verbindungen nach diesem Verfahren erwarten. Unter Beibehaltung des allgemeinen Strukturtyps $(CO)_4FeL_2$ wählten wir die bereits seit einem halben Jahrhundert bekannten, von HIEBER und Mitarbeitern beschriebenen Eisencarbonylhalogenide $(CO)_4FeX_2$ $[X = Br, J]$ ³³⁵. Die beiden Verbindungen bilden sich ebenso wie das etwas thermolabilere Chlor-Derivat $(CO)_4FeCl_2$ bei der Umsetzung von Pentacarbonyleisen mit Brom und Jod bzw. Chlor in vollständig verlaufenden Reaktionen. Im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Carbonylhalogeniden $(CO)_4MnX$ $[X = Cl, Br, J]$ und $(CO)_4Fe(\sigma-C_3F_7)J$ besitzen sie zwei Halogen-Liganden. Die Metall-Halogen-Bindungen sind hierbei besonders stark polarisiert²⁹⁸, was der erwarteten primären Cyclopentadienyliden-Insertion entgegenkommen sollte. Auch die bevorzugte Carbonyl-Substitution, etwa durch Amine, Phosphine oder Isonitrile²⁹⁹, die in der Chemie dieser Verbindungsklasse bisher im Vordergrund steht²⁹⁹, schafft günstige Voraussetzungen für die Bildung von π -Cyclopentadienyl- oder π -Cyclopentadien-Komplexen aus Diazocyclopentadien. So sollte man aufgrund der vorliegenden Erfahrungen (vgl. 1-3) die bisher unbekanntesten η -Halogenocyclopentadienyl-Systeme $(\eta-C_5H_4X)Fe(CO)_2X$ als die wahrscheinlichsten Produkte erwarten dürfen. Im Zuge einer sukzessiven "Cyclopentadienyllierung" könnten die Reaktionen aber u.U. auch erst bei den (hetero-)Dihalogenferrocenen $(\eta-C_5H_4X)_2Fe$ enden, falls sämtliche Carbonyl-Gruppen substituiert werden.

Die Überprüfung dieser naheliegenden Modellvorstellungen am Experiment (Benzol-Lösung der Reaktanden/ $C_5H_4N_2$ im Überschuß/ $+25/+80$ °C) erbrachten die folgenden Ergebnisse:

□ Setzt man die Reaktionspartner 90 min in siedendem Benzol miteinander um, so bildet sich für $X = J$ die im Cyclopentadienyl-Ring halogensubstituierte Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ in der präparativ akzeptablen Ausbeute von 52 %. Das Brom-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ kann nicht nachgewiesen werden ($<0.1\%$), tritt aber unter mildereren Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 25 h) immerhin noch zu $\approx 1.6\%$ auf. Die beiden neuen Koordinationsverbindungen sind schwarze [$X = J$] bzw. rotbraune [$X = \text{Br}$], hervorragend kristallisierende und im festen Zustand vollkommen luftstabile Substanzen, die bei 60 bzw. 69 °C unzersetzt schmelzen. In Benzol-, Diethylether- oder Methylenchlorid-Lösung sind sie nicht [$X = J$] oder nur schwach sauerstoffempfindlich [$X = \text{Br}$]. Die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren (Tab. 36, 38 und 66) sind mit der Formulierung der Komplexe als Derivate der wohlbekanntesten Stammverbindungen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ im Einklang und weisen keine Besonderheiten auf. Die beiden νCO -Banden in den IR-Spektren sind im Vergleich zu den korrespondierenden Absorptionen der $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Komplexe zwar signifikant, aber nur geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben — eine Folge des elektronenziehenden Charakters der zusätzlichen Halogen-Funktion im Cyclopentadienyl-Ring.

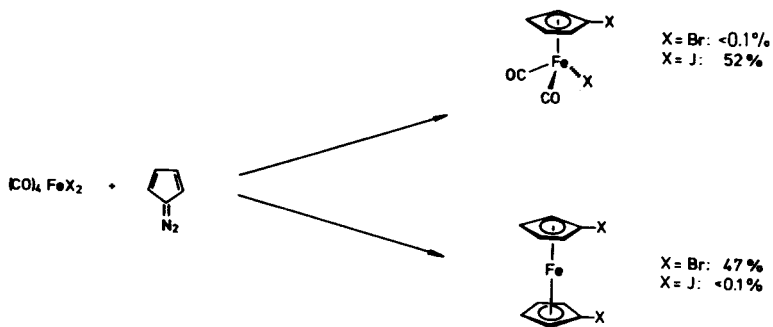
Tab. 36. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ [$X = \text{Br}, J$] und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{Fe}^a$

Verbindung	$\tau\text{H}\alpha$	$\tau\text{H}\beta$
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$	5.67	6.00
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	5.55	6.00
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{Fe}$	5.82	6.23

^aIn C_6D_6 . Alle Signale erscheinen als Pseudotripletts von gleicher Intensität.

□ Anstelle von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bildet sich bei der Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$ (90 min Kochen in Benzol) ein gelber, im Hochvakuum bei 40 °C unzersetzt sublimierbarer, neutraler, einkerniger Eisen-Komplex, der in 47 % Ausbeute (op-

timiert) auftritt. Aufgrund der Elementaranalysen sowie der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren handelt es sich bei der gelben, kristallinen, luftstabilen Verbindung zweifelsfrei um 1,1'-Di-bromferrocen, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{Fe}$. Das analoge Dijod-Derivat $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})_2\text{Fe}$ konnte im Reaktionssystem $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2/\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$ nicht nachgewiesen werden; sein Produktanteil beträgt somit sicher weniger als 0.1 %. 1,1'-Dibromferrocen ist früher nach indirekten Methoden dargestellt worden: $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4(\text{HgCl}))_2\text{Fe}$ wird bei Behandlung mit N-Bromsuccinimid/DMF in 47 % in das Di-brom-Derivat übergeführt³⁵³; mit Kupfer(II)-bromid/Aceton verläuft der Substituentenaustausch nur mehr zu knapp 20 %³⁶². Was die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien wie die



Produktausbeute betrifft, so kann das hier beschriebene Diazo-Verfahren als direkte Methode mit dem vom Ferrocen ausgehenden Darstellungsweg mühelos konkurrieren.

Tab. 37. Auszug aus den Massenspektren der η -Halogenocyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (η -C₅X₃J)Fe(CO)₂C₃F₇ a

X=	M	M-CO	M-2CO	M-2CO- C ₃ F ₇	M-C ₂ F ₅	$\frac{M-F}{EM}$	M*-CO	M*-2CO	$\frac{M-C_3F_7}{EM}$	M*-CO	M*-2CO	M-C ₃ F ₆	T _Q	T _E
H	472	444	416	266	353	453	425	397	303	275	247	322	140 °C	10 °C
	60	100	46	66	10	7	6	4	36	18	67	71		
Cl	608	580	552	402	489	-	-	-	439	411	383	-	150 °C	10 °C
	12	22	18	100	83	-	-	-	18	87	21	-		
Br	784	756	728	578	-	-	-	-	615	587	559	-	130 °C	70 °C
	13	22	23	100	-	-	-	-	20	86	20	-		

a m/e-Werte bzgl. ⁵⁶Fe, ³⁵Cl bzw. ⁷⁹Br. - "Metastabile" Peaks für die meisten der angegebenen Übergänge vorhanden, z.B. für X=H: m* 417.7 (472~444); 389.8 (444~416); 398.7 (453~425); 370.8 (425~397); 249.6 (303~275); 194.5 (472~303).

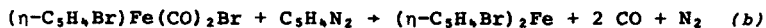
Tab. 38. vCO-Frequenzen der Eisen-Komplexe vom Typ
 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-nX}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ [X= Br, J; n= 0, 1]

	A ₁	B ₁
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$	2044	2004
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$	2051	2011
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	2035	2000
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	2041	2002

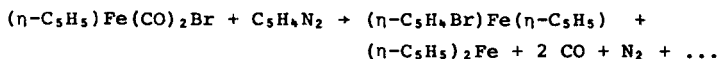
^a In CCl₄. Alle Banden sind sehr intensiv und besitzen annähernd gleiche Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$ ca. 10/cm).

5. BILDUNG VON BROMFERROCEN AUS DIAZOCYCLOPENTADIEN

Im vorangegangenen Abschnitt mußte auffallen, daß $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2$ mit Diazocyclopentadien in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ überführbar ist, während die entsprechende Brom-Verbindung unter gleichen Bedingungen nur in äußerst geringen Mengen entsteht; mit $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ bildet sich vielmehr das zweifach cyclopentadienylierte Produkt 1.1'-Dibromferrocen. Es lag daher der Verdacht nahe, daß sich in diesem Fall zwar ebenfalls zuerst die Monocyclopentadienyl-Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bildet, diese aber durch weiteres Diazocyclopentadien in das Ferrocen-Derivat umgewandelt wird:



Um diese Möglichkeit präparativ beweiskräftig einzukreisen, setzten wir das leicht zugängliche Brom(dicarbonyl)(η -cyclopentadienyl)eisen, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ ³¹⁹, mit Diazocyclopentadien in siedendem Benzol um. Unter lebhafter Gasentwicklung bildet sich eine gelbe, sublimierbare Substanz, die ein Gemisch aus Bromferrocen (dem erwarteten Produkt) und Ferrocen darstellt (Produktverhältnis $\approx 55:45$ [¹H-NMR-spektroskopisch]; Gesamtausbeute 11 %):



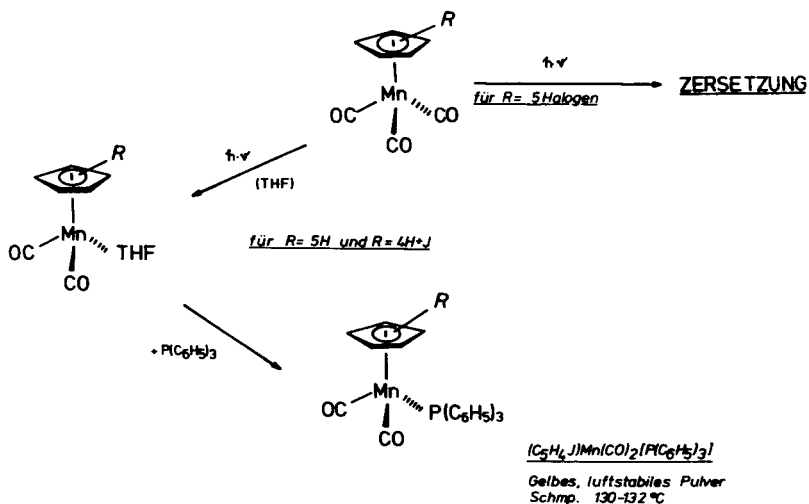
Das auf den ersten Blick überraschende Auftreten von Ferrocen erklärt die Beobachtung, daß Bromferrocen in Lösung langsam in Ferrocen übergeht, begleitet von extensiver Zersetzung: Läßt man nämlich das aus der Reaktion erhältliche Gemisch in Benzol- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 2 h bei Raumtemperatur stehen, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab; die überstehende Lösung enthält jetzt bereits ≈ 72 % Ferrocen ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch; CCl_4). Berücksichtigt man die thermisch anspruchsvollen Bedingungen, unter denen Bromferrocen aus Diazocyclopentadien und dem Eisen-Komplex entsteht (2 h Rückflußkochen in Benzol), so wird die begleitende Ferrocen-Bildung verständlich.

Obwohl die Darstellung von Bromferrocen sowohl wegen der niedrigen Ausbeute als auch infolge der Verunreinigung durch chromatographisch nicht abtrennbares Ferrocen keine Alternative zu bereits bekannten Methoden^{353, 362, 521-523} ist, so bestätigte sich mit dem Nachweis dieser Verbindung unter den Produkten der Umsetzung von Diazocyclopentadien mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ die Vorstellung, daß $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ -Komplexe im ersten Schritt zunächst in die Monocyclopentadienyl-Derivate $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ übergehen. Wenn letztere einem erneuten Angriff durch weiteres Diazocyclopentadien nicht widerstehen, so kommt es unter repetierender Cyclopentadienyliden-Übertragung zum Aufbau des entsprechenden Ferrocen-Derivats $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})_2\text{Fe}$.

Ein Nachweis von σ -Halogencyclopentadienyl-Eisen-Zwischenstufen gelang im System $(\text{CO})_4\text{FeX}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ nicht, doch kommt der primären Bildung der Komplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{X}$ aufgrund der für die analogen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ -Systeme vorgelegten Ergebnisse ein hoher Wahrscheinlichkeitsgrad zu.

6. CARBONYL-SUBSTITUTION AN TRICARBONYL(η -JODCYCLOPENTADIENYL)MANGAN. BILDUNG DER THF- UND TRIPHENYLPHOSPHIN-
DERIVATE

Erste orientierende Versuche zur photochemischen Reaktivität der neuen η -Halogenocyclopentadienyl-Komplexe zeigten, daß die Art und Anzahl von Halogen-Substituenten im C_5 -Liganden zu bemerkenswerten Abstufungen führt: Während Cymantren selbst bei Bestrahlung in Tetrahydrofuran den zwar in Substanz nur bei tiefen Temperaturen isolierbaren, in Lösung bei Raumtemperatur aber zumindest einige Stunden haltbaren THF-Komplex $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_2THF$ bildet, kann mit allen pentahalogenierten Derivaten bei gleicher Behandlung nur Zersetzung beobachtet werden, die sich in der Bildung benzolunlöslicher schwarzer Feststoffe anzeigt. Enthält der aromatische Ligand nur einen Jod-Substituenten, so sind in beschränktem Maße noch typische Cymantren-Reaktionen möglich:



Bei Bestrahlung in Tetrahydrofuran bildet sich rasch der ebenfalls tiefrote THF-Komplex $(\eta-C_5H_4J)Mn(CO)_2THF$, der mit Triphenylphosphin in einer Dunkelreaktion quantitativ in $(\eta-C_5H_4J)Mn(CO)_2[P(C_6H_5)_3]$ überführbar ist. Die photoche-

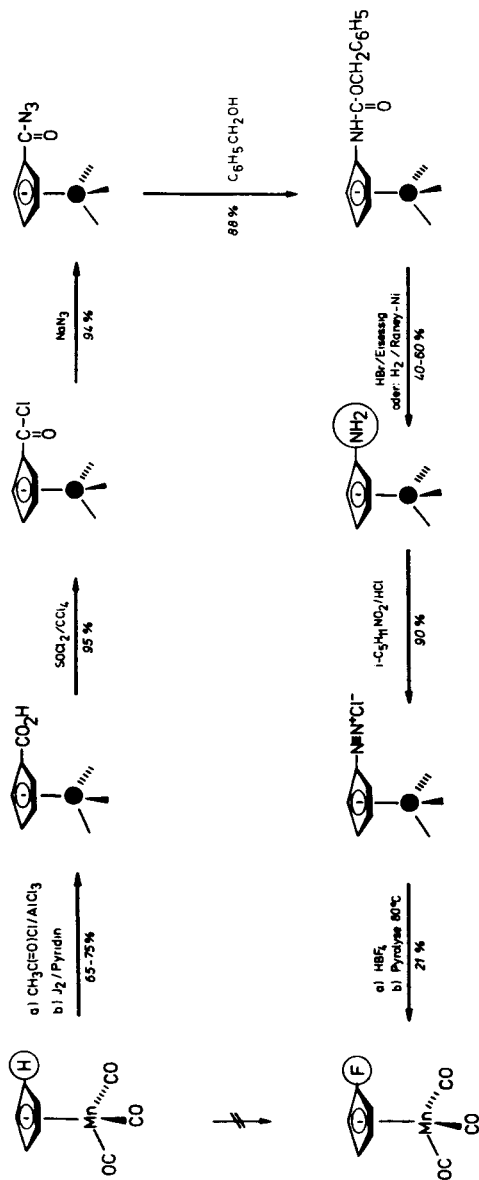
mische CO-Eliminierung verläuft hier erheblich rascher als an $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ³⁸²: Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen ist nach 1 h bereits 1 Mol CO-Gas abgespalten, während für $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ hierzu mindestens die dreifache Zeitdauer erforderlich ist. Im Gegensatz zu letzterem ist bei $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$ die CO-Entwicklung dann noch nicht beendet, sondern führt, allerdings etwas langsamer, zur Abspaltung von insgesamt etwa 2 Mol. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß sich an Jodcymentren, vielleicht auch an anderen niedrig substituierten Halogen-cymantrenen eine weitere oder schließlich alle drei Carbonyl-Liganden durch 2-Elektronen-Liganden substituieren lassen, was am Stammcarbonyl $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ nur mit cyclischen Olefinen, wie z.B. mit Cycloheptatrien, möglich ist
290.

7.

BEMERKUNGEN ÜBER ANDERE SYNTHESMÖGLICHKEITEN FÜR HALOGEN-CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE UND PRÄPARATIVE EINORDNUNG DES NEUEN DIAZO-VERFAHRENS

Die Entwicklung einer leistungsfähigen Synthese für halogensubstituierte η -Cyclopentadienyl-Komplexe schließt eine Lücke im präparativen Instrumentarium, mit dem diese Verbindungsklasse bisher zugänglich war. Selbst die Darstellung von η -Monohalogen-cyclopentadienyl-Komplexen erfordert in den meisten Fällen den mühsamen Umweg über zahlreiche Reaktionsstufen²⁶⁹. Als typisches Beispiel hierfür darf Tri-carbonyl(η -fluorocyclopentadienyl)mangan, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{F})\text{Mn}(\text{CO})_3$, angeführt werden, das nach der Konzeption der klassischen Benzol-Chemie in einer 7-Stufen-Präparation aus dem Stammcarbonyl Cymantren bereitet worden ist²⁶⁹ (Abb. 9). Für die beklagenswert niedrige Gesamtausbeute von ca. 5 % sind weniger die Reaktionsschritte bis zum Aminocymantren, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$, als vielmehr der abschließende BALZ-SCHIEHMANN-Abbau des Diazoniumfluorids $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{F}$ verantwortlich, der ja auch bei Anwendung auf die Benzoldiazonium-Derivate von stark ausbeutemindernden Nebenreaktionen

Abb. 9. SYNTHESE VON FLUORCYMANTREN



Gesamtausbeute ca. 5%

M. Cais u. N. Narkis, 1965

begleitet ist. Cymentrendiazoniumchlorid und -bromid lassen sich zwar unter *SANDMEYER*-Bedingungen zu den entsprechenden Chlor- und Bromcymentrenen abbauen²⁶⁹, doch liegen auch hier die Ausbeuten nicht viel höher, da Nebenreaktionen von der Art einer Biphenyl- und Diazokörperbildung eintreten.

Ungeachtet dessen kommt *CAIS* und Mitarbeitern das Verdienst zu, durch die Erarbeitung derartig langwieriger Synthesen überhaupt einen Zugang in die Reihe der Halogencymentrene eröffnet zu haben. Im Gegensatz zu den für die Bereitung der unsubstituierten Cyclopentadienyl-Komplexe universell einsetzbaren Reagenzien²⁷⁰, wie LiC_5H_5 , NaC_5H_5 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$, TlC_5H_5 und Cyclopentadien selbst, sind die fraglichen Halogen-Derivate $\text{LiC}_5\text{H}_5\text{-}_n\text{X}_n$, $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{-}_n\text{X}_n$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}_n\text{X}_n\text{MgBr}$, $\text{TlC}_5\text{H}_5\text{-}_n\text{X}_n$ entweder unbekannt oder sie überstehen infolge ihrer Thermolabilität die präparativen Randbedingungen, insbesondere die Temperaturanforderungen, nicht. Perchlorcyclopentadien ist zwar kommerziell in Kilogramm-Mengen billig verfügbar, doch ist es zur Darstellung von Perchlorcyclopentadienyl-Komplexen praktisch ungeeignet. Die Tl- , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{-}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH-}$ Salze des $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{-}$ Anions zersetzen sich in Lösung oberhalb -30°C und sind auch im festen Zustand nur bis ca. -15°C haltbar^{271,272}. Während TlC_5H_5 ³⁷⁹ eine bei 100°C im Hochvakuum ohne jede Zersetzung sublimierbare hydrolysestabile und auch nicht sonderlich luftempfindliche Verbindung ist, entzündet sich TlC_5Cl_5 bei -15°C sogar in N_2 -Atmosphäre spontan²⁷¹. Die Weiterverarbeitung zu $\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5$] oder $\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_5)_2$ ²⁷²⁻²⁷⁴ läßt zwar noch auf die Verwendbarkeit letzterer für Organometall-Synthesen hoffen, doch muß befürchtet werden, daß bei Umsetzungen mit Carbonylhalogeniden die Quecksilber-Insertion in die polarisierte Metall-Halogen-Bindung stark in den Vordergrund tritt.

Neben der Einführung von Halogen in π -gebundene Cyclopentadienylringe nach dem in Abb. 9 skizzierten Schema $\text{H} \rightarrow \text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{C}(=\text{O})\text{Cl} \rightarrow \text{C}(=\text{O})\text{N}_3 \leftrightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2^+\text{X}^- \rightarrow \text{X}$ wurde, insbe-

sondere in sowjetrussischen Arbeitsgruppen, das Metallierungs/Halogenierungs-Verfahren entwickelt, das sich in seiner besten Variante quecksilberorganischer Zwischenstufen bedient und für die Darstellung einfacher Halogen-Derivate eine durchaus akzeptable Alternative bietet^{275,276}. Für Mehrfachsubstitutionen krankt es allerdings an der schwer kontrollierbaren Bildung von Isomeren-Gemischen, deren Komponenten infolge annähernd gleicher Löslichkeiten sowie praktisch derselben Flüchtigkeiten weder durch gewöhnliche Löse- bzw. Kristallisationsoperationen noch durch Sublimation auf einfache Weise voneinander getrennt werden können; Dünnschichtchromatographie führt nur vereinzelt zu befriedigenden Ergebnissen. Als typisches Exempel hierfür darf die Umsetzung von $(\eta\text{-}[1.3\text{-}(\text{BrHg})_2\text{-C}_5\text{H}_3]\text{])Mn}(\text{CO})_3$ mit Kupfer(II)-bromid in Aceton zitiert werden, die zu der folgenden Produktverteilung führt: 1.2 % Cymantren (I), 12.4 % Brom-I, 4.3 % 1.3-Dibrom-I, 26.0 % 1.2-Dibrom-I, 4.3 % 1.2.4-Tribrom-I, 21.6 % 1.2.3-Tribrom-I, 16.2 % Tetrabrom-I und 14.0 % Pentabrom-I²⁵³. Etwas einfacher gestaltete sich die Isomerentrennung der Dijodocymantrene, die von den österreichischen Arbeitskreisen um SCHLÖGL und EGGER synthetisiert worden sind^{288,291,292}. Darüberhinaus ist die repetitive Metallierung/Halogenierung wegen der niedrigen Ausbeuten an perhalogenierten Cyclopentadienyl-Komplexen wiederum nur in sehr beschränktem Umfang einsetzbar. So verwundert es nicht, daß auf diese Weise gewonnenes Decachlorferrocen²⁷⁷⁻²⁷⁹ und Decachlorruthenocen²⁷⁸ die einzigen Beispiele perhalogenierter C_5 -Sandwichkomplexe geblieben sind, denn auch die avantgardistische und strategisch einfache Cokondensations-Technik von TIMMS und SKELL^{293,294} versagte für die Darstellung dieser und weiterer Verbindungen vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{X}_5)_2\text{M}$ [X= Cl, M= Fe und andere Metalle der ersten Übergangsreihe]²⁸⁰.

Der Seltenheitscharakter trifft aber nicht nur die perhalogenierten $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Derivate der Übergangsmetalle, sondern ist für die totalsubstituierten Systeme $(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ML}_x$ [R= Ha-

logen, Alkyl, Aryl usw.] ganz allgemein bezeichnend. Lediglich für die Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe konnten KING und seine Mitarbeiter einige geradlinige und universell gangbare Synthesewege erschließen, die hauptsächlich in der Einführung des $C_5(CH_3)_5$ -Liganden über das Pentamethylcyclopentadien oder das Acetylpentamethylcyclopentadien in Metallcarbonyle bestehen²⁸¹. Diese Verbindungsklasse führte unerwartet zu wertvollen Erkenntnissen über die Reaktivität substituierter C_5H_5 -Komplexe und brachte ganz neuartige Strukturmöglichkeiten ans Licht; die bevorzugte Ausbildung von Metall—Metall-Mehrfachbindungen verleiht der Chemie hochsubstituierter Aromatenkomplexe den wohl interessantesten Aspekt²⁸¹.

Vor diesem Hintergrund ist die nunmehr einfache Zugänglichkeit der Perhalogenocyclopentadienyl-Systeme außerordentlich gewinnbringend, zumal man von Decachlorferrocen weiß, daß stark elektronenziehende Substituenten im π -gebundenen Aromaten die Resistenz gegen Oxidationsprozesse enorm erhöhen^{277,278}. Vergleichende Studien zur Reaktivität der Metall—Aromat-Bindung in Abhängigkeit von den Elektronendichten im Ring und am Metallzentrum finden durch die Existenz der fraglichen Verbindungen eine erste Basis.

Es soll jedoch an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß die fluorhaltigen Cyclopentadienyl-Komplexe im Rahmen unserer Arbeiten noch nicht synthetisiert werden konnten. Dies ist aber weniger ein methodischer Mangel, als vielmehr eine Folge der unzureichenden Auswahl der bisher bekannten komplexen Fluoride vom Typ $(CO)_xMF$. Von diesen ist praktisch nur Pentacarbonyl-fluororhenium²⁹⁵ als stabile Verbindung bekannt. Unsere Versuche, mit $[(CO)_4MnF]_2$ fluoridierte Cymantrene darzustellen, scheiterten an der schlechten Reproduzierbarkeit der Ausgangs-
verbindung²⁸³.

Die Verwendung von Diazocyclopentadienen zur Synthese ring-

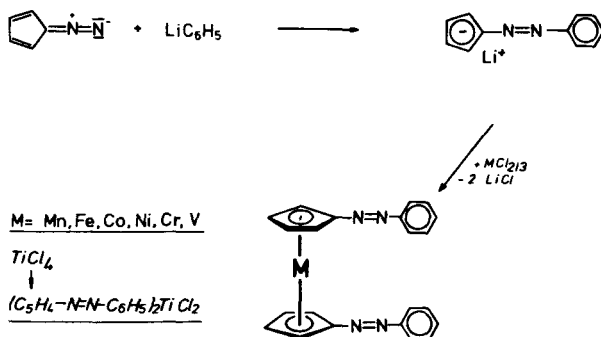
substituierter π -Cyclopentadienyl-Komplexe unterscheidet sich von allen anderen Methoden prinzipiell dadurch, daß sämtliche Substitutionspositionen bereits in den Ausgangskomponenten festgelegt sind; die Halogen-Verschiebung vom Metall zum Cyclopentadienyl-Baustein erfolgt spezifisch an das ursprüngliche Diazo-Kohlenstoffatom. Damit kommt dem neuen Syntheseverfahren ein übersichtliches Baukasten-Prinzip zu. Neben den *pentahapto*-Perhalogen-cyclopentadienyl-Komplexen dürfte aber auch die gleichzeitig mögliche, von den Reaktionsbedingungen und der Stabilität der Produkte abhängige Synthese neuartiger *monohapto*-Derivate der C_5X_5 -Liganden von Interesse sein. Neue Erkenntnisse auf dem aktuellen Arbeitsgebiet der fluktuierenden Geometrien²⁸² sind wegen der veränderten elektronischen und bindungstheoretischen Verhältnisse zu erwarten. Die große Zahl bekannter Übergangsmetallcarbonylhalogenide fordert eine Fortentwicklung der präparativen Chemie und der damit verbundenen spektroskopischen Untersuchungen solcher Systeme heraus. Von den bisher nicht überprüften Diazocyclopentadien-Abkömmlingen dürfte auch das Tetracyan-Derivat, $C_5(CN)_4N_2$, als Vorstufe für die pseudohalogen-substituierten $[\eta-C_5(CN)_4X]$ -Metallkomplexe ein wertvolles Synthesepotential darstellen. Schließlich sei noch auf die Existenz der isoelektronischen Diazopyrrole²⁹⁶ hingewiesen, die sich für Synthesen von π -Pyrrolyl-Komplexen anbieten und deshalb im eigenen Arbeitskreis zur Zeit auf ihre Eignung hierfür getestet werden.

8.

SYNTHESEN SANDWICHARTIGER PHENYLAZOCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE

Die Komplexchemie des Diazocyclopentadiens betreffend, muß der Vollständigkeit halber an eine von PAUSON und KNOX ausgearbeitete hübsche Synthese von Bis(η^5 -phenylazocyclopentadienyl)metall-Komplexen erinnert werden^{284, 285, 297}. Läßt man Lithiumphenyl auf Diazocyclopentadien einwirken, so bildet sich quantitativ das entsprechende Diazotat, das

seinerseits mit den wasserfreien Metallhalogeniden VCl_3 , $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ die Sandwichkomplexe $(\eta^5-C_5H_4-N=N-C_6H_5)_2M$ in recht guten Ausbeuten ergibt. Aus der Reaktion des Diazotats mit Titan(IV)-chlorid wird Dichloro-bis(η^5 -phenylazocyclopentadienyl)titan isoliert:



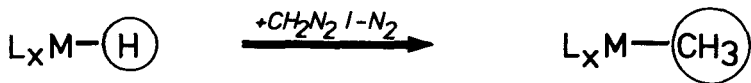
Ethyl Corporation [Erf. P.L. Pauson,
G.R. Knox]; U.S.-Pat. 3278514 (1966)

Die anionische Azo-Verbindung zeigt hier das gleiche Reaktionsverhalten wie das unsubstituierte Cyclopentadienid-Anion. Die Mangan-Verbindung geht mit $FeCl_2$ sowie mit H_2O dieselben Reaktionen ein wie Mangan-bis(cyclopentadienid) [Bildung von $(\eta^5-C_5H_4-N=N-C_6H_5)_2Fe$ bzw. $Fe(OH)_2$] und dürfte demnach wie dieses salzartig aufgebaut sein. Die anderen Verbindungen gleichen in ihren physikalischen Eigenschaften den unsubstituierten Sandwich-Komplexen $(\eta-C_5H_5)_2M$; ihre Chemie ist noch kaum untersucht.

7. Kapitel

REAKTIONEN ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALL-HYDRIDEN

Die Carben-Insertion in Metall—Wasserstoff-Bindungen stellt eine einfache Möglichkeit zur Darstellung von Metallalkylen dar⁴⁰². In der Chemie der Metallcarbonyle wurde erstmals im Jahre 1955 über diesen Reaktionstyp berichtet, als es mit Hilfe von Diazomethan gelungen war, Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)methylmolybdän^{364,439} und -wolfram^{440,441} aus den zugrundeliegenden Hydriden als erste stabile Übergangsmetallcarbonylalkyle zu synthetisieren. Auch Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)-ethylwolfram konnte aus (η -C₅H₅)W(CO)₃H und Diazoethan erhalten werden⁴⁴¹. Unter Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen konnten *HIBBER* und seine Mitarbeiter auf analoge Weise Pentacarbonylhydridomangan in Pentacarbonylmethylmangan überführen^{442,443}. Bis(η -cyclopentadienyl)hydridorhenium reagiert dagegen mit Diazomethan nicht⁴⁴⁴. Während über Versuche zur Methylen-Insertion in Tetracarbonylhydridocobalt bisher nichts bekannt ist, bildet das analoge Hydrido-tetrakis(trifluorosphin)cobalt bereits bei -50 °C mit etherischer Diazo-



methan-Lösung zunächst den in Substanz isolierbaren Oxonium-Komplex [(C₂H₅)₂OCH₃]⁺[Co(PF₆)₄]⁻, der sich oberhalb von 0 °C zu 94 % in das Methyl-Derivat CH₃Co(PF₆)₄ und zu 6 % in das Ethyl-Derivat C₂H₅Co(PF₆)₄ überführen läßt⁴⁴⁵; letzteres wandelt sich zwar unter milden Bedingungen unter Ethylen-Entwicklung wieder in das Komplex-Hydrid um⁴⁴⁶, doch macht seine Bil-

dung über das Oxonium-Salz auf einen interessanten mechanistischen Aspekt der Reaktion stark saurer Übergangsmetallhydride mit einfachen Diazoalkanen aufmerksam. Die binären Metallhydride TiH_2 und ZrH_2 lassen sich durch 1-Diazo-*n*-butan oder 1-Diazo-*n*-pentan in guten Ausbeuten C_4 - bzw. C_5 -alkylieren⁴⁷.

In neuerer Zeit wurde vereinzelt auch über Reaktionen höherer Diazoalkane mit Übergangsmetallhydriden berichtet: Unter dem Einfluß der sehr schwachen Säure Pentacarbonyl-hydridomangan verliert Bis(trifluormethyl)diazomethan seinen Stickstoff, wobei Bis(trifluormethyl)carben in die Mangan-Wasserstoff-Bindung eingeschoben wird^{42,43}. *trans*-Chlorohydrido-bis(triethylphosphin)platin bewirkt bei 120 °C die Abspaltung von Stickstoff aus demselben Diazoalkan und wird so in ein Isomerenmisch aus *cis*- und *trans*-Chloro-bis(triethylphosphin)-[2.2.2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]platin übergeführt^{42,43}; in diesem Fall erweist sich die Pt-Cl-Bindung im Vergleich zur Pt-H-Bindung als stabiler, obgleich Carben-Insertionen in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen durchaus möglich sind, wie die Darstellung von (Chlormethyl)(η -cyclopentadienyl)dinitrosylchrom lehrt²³⁶.

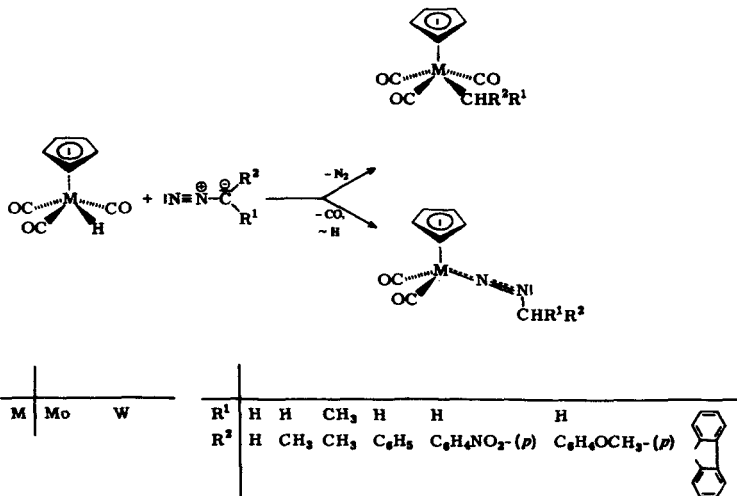
Insgesamt scheint die präparative Anwendungsbreite der Metallhydrid-Alkylierung mittels aliphatischer Diazoverbindungen gewissen Einschränkungen zu unterliegen, die hauptsächlich vom Ausmaß der organometallkatalysierten Diazoalkan-Zersetzung diktiert werden. Die Ausführungen der vorangehenden Kapitel machen deutlich, daß komplexchemisch bedingte Umwandlungen aliphatischer Diazoverbindungen nicht nur von der metallhaltigen Komponente, sondern auch vom organischen Reaktionspartner abhängig sind. In Fortführung dieser Arbeiten studierten wir daher das Reaktionsverhalten von Diazomethan gegenüber Pentacarbonyl-hydridomangan und -rhenium^{44,45}. Eine vergleichende Studie am System $(\eta-C_5H_5)_2M(CO)_2H$ [$M=Mo, W$] sollte Aufschluß über die Leistungsfähigkeit der Carben-Insertions-Methode zur Darstellung von Alkyl-Komplexen sowie Hinweise auf weitere synthetische Verwendungsmöglichkeiten von $RR'C=N_2$ -Verbindungen in der metallorganischen Chemie geben^{450,451}.

1. REAKTIONEN MIT TRICARBONYL(η -CYCLOPENTADIENYL)HYDRIDO-
MOLYBDÄN und -WOLFRAM

1.1 PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

a) Diazomethan, Diazoethan und 2-Diazopropan

Anhand der bei tiefen Temperaturen ablaufenden Reaktion von Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)hydridowolfram mit Diazomethan hatte sich herausgestellt, daß die zum Methyl-Derivat führende formale Methylen-Insertion in die polare Wolfram-Wasserstoff-Bindung nur einen unbedeutenden Beitrag zum Reaktionsgeschehen leistet. Mit 62 % Ausbeute konnte vielmehr die Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ dargestellt werden, die c-protoniertes Diazomethan als einzähnigen Drei-Elektronen-Liganden enthält^{4,50}. Diese unter Carbonyl-Substitution und 1.4-Wasserstoff-Verschiebung verlaufende Reaktion ermöglichte die Darstellung des ersten Beispiels eines unsubstituierten Alkandiazo-Komplexes; LAPPERT hatte die homologe (Trimethylsilyl)methandiazo-Gruppe durch Metallkoordination stabilisier-



ren können⁴⁵².

Dem Reaktionsverhalten des Wolfram-Hydrids schließt sich die analoge Molybdän-Verbindung $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}$ erwartungsgemäß an: Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(methandiazo)molybdän, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$, das bei Raumtemperatur ein tiefrotes, extrem luftempfindliches Öl darstellt, wird in 66 % Ausbeute gebildet; wiederum kann die Carben-Einschiebungsreaktion, die in diesem Fall zu $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ führt, mit der Bildung des stickstoffhaltigen Produkts nicht konkurrieren.

Analog werden Diazoethan wie auch 2-Diazopropan als protonierte Liganden in den neutralen Komplexverbindungen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ einzähnig komplexiert. Die entsprechenden Alkyl-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ werden mit 8 bzw. 5 % Ausbeute gefunden.

IR- und ¹H-NMR-Spektren

Vergleicht man die νCO -Frequenzen für die Alkandiazo-Komplexe untereinander (Tab. 39), so beobachtet man eine niederfrequente Verschiebung beim Übergang vom Methyl- zum Ethyl- und schließlich zum Isopropyl-Derivat; dieser Effekt ist dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppen über das Diazo-System hinweg auf das Zentralmetall zuzuschreiben; sinngemäß sind in derselben Reihenfolge die C_5H_5 -Signale in den ¹H-NMR-Spektren nach höherem Feld verschoben (Tab. 59). Schließt man die bekannten Diazokomplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ⁴⁵² [M= Mo, W] sowie $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ [M= Mo⁴⁵³, W⁴⁵⁴] in den Vergleich der νCO -Frequenzen ein, so wird deutlich, daß eine Phenylgruppe relativ zu rein aliphatischen Substituenten eine deutliche Erhöhung des π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnisses des koordinierten Diazo-Liganden herbeiführt, während sich eine Trimethylsilyl-Gruppe diesbezüglich annähernd wie ein Proton verhält. Wie die IR-Daten der Tab. 39 weiterhin lehren, stellt im vorliegenden System $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$ [L= einzähniger Dreielektronen-Ligand] eine Nitrosyl-Gruppe⁴⁵⁵ einen besseren π -Akzeptor als irgendein Diazo-Ligand dar.

Die für die Reihe der metallorganischen Benzoldiazo-Verbindungen lange Zeit nicht schlüssige Zuordnung von N₂-Valenzschwingungen ist für die rein aliphatischen Derivate wegen des Fehlens störender Phenyl-Gerüstschwingungen im fraglichen Absorptionsbereich der IR-Spektren eindeutig (Tab. 39) und

Tab. 39. Charakteristische IR-Daten einiger Molybdän- und Wolfram-Komplexe vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$

M	Verbindung L	VCO-Frequenzen ^a		vN ₂ -Frequenzen ^c
		(A ₁)	(B ₁)	
Mo	NO ⁴⁵⁵	2021 st	1948 sst	-
Mo	N ₂ CH ₃	1987 sst	1913 sst	1647 sst
Mo	N ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃ ⁴⁵²	1982 sst	1908 sst	1642 ^a
Mo	N ₂ C ₆ H ₅ ^{453,b}	2000 sst	1928 sst (1899 s)	1615 m
W	NO ⁴⁵⁵	2011 st	1935 st	-
W	N ₂ CH ₃	1981 sst	1905 sst	1627 st,br
W	N ₂ C ₂ H ₅	1974 sst	1900 sst	1636 m-st
W	N ₂ i-C ₃ H ₇	1968 sst	1895 sst	1638 m-st
W	N ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃ ⁴⁵²	1979 sst	1899 sst	1640, 1618 ^a
W	N ₂ C ₆ H ₅	1995 sst	1910 sst	1613 m

^an-Hexan-Lösung. ^bCyclohexan-Lösung. ^cKBr-Preßling.

bestätigt gleichzeitig die Richtigkeit der aus ¹⁵N-Markierungen abgeleiteten vN₂-Frequenzen aromatischer Diazo-Liganden⁴⁵⁶.

¹³C-NMR-Spektren

Das ¹³C-NMR-Spektrum von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ beweist, daß die Methyl-Gruppe nicht an das Zentralmetall koordiniert ist: Während das ¹³C-Signal des vergleichbaren $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ in dem für metallgebundene Methyl-Gruppen typischen Hochfeldbereich des Spektrums erscheint⁴⁵⁷, besitzt $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ eine Methyl-Gruppe, deren ¹³C-Parameter mit ihrer Bindung an

ein Stickstoffatom im Einklang steht⁴⁵⁸ (Tab. 40).

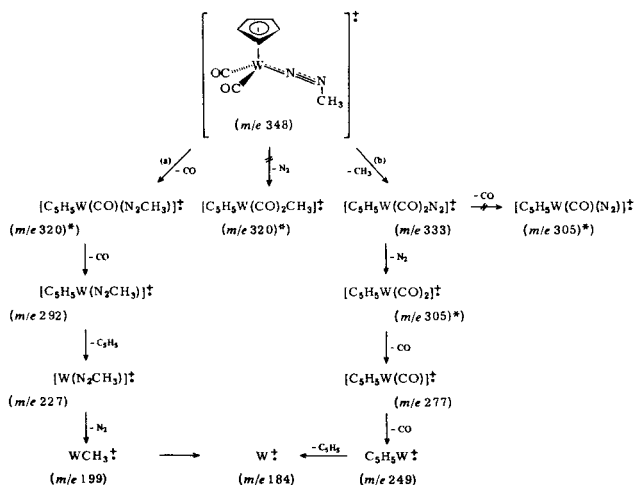
Tab. 40. ¹³C-NMR-Parameter von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$

	δ_{CO}	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$	δ_{CH_3}
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]^a$	191.4	93.3	42.5
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3^{456, b}$	239.2 (<i>cis</i>) 217.8 (<i>trans</i>)	92.4	-28.9

^a[D₆]Benzol. ^bChloroform.

Massenspektren

Aryldiazo-Komplexe vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}(p)]$ [R=H, CH₃, OCH₃] verlieren beim elektronenstoßinduzierten Abbau im Massenspektrometer die beiden Carbonyl-Gruppen⁴⁵⁹. Demgegenüber weisen die von uns untersuchten Alkandiazo-Verbindungen einen weiteren Abbaueweg auf, der durch den Verlust der Alkyl-Gruppe vom Molekül-Ion eingeleitet wird. Wie durch Hochauflösungsanalyse für $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ nachgewiesen werden konnte, konkurriert mit dem Verlust der ersten CO- [Abbaueweg (a)] und der Methyl-Gruppe [Abbaueweg (b)] die Eliminierung des Diazostickstoffs aus dem Molekül-Ion nicht. Die große Stabilität der Metall—Alkandiazo-Bindung in Molekül- und Fragment-Ionen schlägt sich auch im weiteren Verlauf der Abbausequenz (a) nieder, in der die Abspaltung des Cyclopentadienyl-Restes ungewöhnlicherweise⁵⁰² vor der Fragmentierung der metallkoordinierten N₂CH₃-Gruppe erfolgt. Aus dem Bruchstück $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{N}_2]^\ddagger$ wird ausschließlich die Distickstoff-Gruppe, nicht aber ein isoelektronischer Carbonyl-Ligand eliminiert. Nach den allgemeinen Regeln für den Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer⁵⁰² bedeutet dies, daß das koordinierte N₂-Teilchen im vorliegenden Fragment ein höheres π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis besitzt als eine der beiden CO-Gruppen.



m/e bezogen auf ^{184}W ; *: Unterscheidung durch MS-Hochauflösung (Tab. 64)

Strukturzuordnung

In den Komplexen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{R}]$ tragen die stickstoffhaltigen Liganden je eine positive Formalladung, sind mithin als Alkandiazonium-Liganden zu betrachten*. Daraus folgt eine Strukturzuordnung, die eine lineare M—N—N-Sequenz sowie ein abgewinkeltes Liganden-System N—N—R vorsieht. Die Strukturcharakteristika dürften somit weitgehend der für $\text{HB}(\text{pz})_3, \text{Mo}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ $[\text{HB}(\text{pz})_3] = \eta^3\text{-Hydridotris(1-pyrazolyl)-}$

*Da es sich aber nicht um ionische Verbindungen handelt, verwenden wir in Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur die Bezeichnung "Alkandiazono..." (Regel C 931.2)¹²⁷. Die "Alkandiazonium"-Nomenklatur sollte auf salzartige Verbindungen beschränkt bleiben (Regel C 931.1¹²⁷).

borato] röntgenstrukturanalytisch ermittelten Anordnung entsprechen, in welcher der Benzoldiazo-Ligand aufgrund der annähernden sp^2 -Hybridisierung am zentralen Stickstoffatom zu 121° abgewinkelt ist, während die Bindungen am metallkoordinierten Stickstoffatom kollinear sind⁴⁶.

b) Phenyl diazomethan, (4-Nitrophenyl)diazomethan und (4-Methoxyphenyl)diazomethan

Phenyl diazomethan, (4-Nitrophenyl)diazomethan sowie (4-Methoxyphenyl)diazomethan reagieren mit $(\eta-C_5H_5)Mo(CO)_3H$ bzw. $(\eta-C_5H_5)W(CO)_3H$ in hohen Ausbeuten unter Bildung der dunkelgelben, gut kristallisierenden, im festen Zustand wie auch in Lösung kaum luftempfindlichen Metall-Alkyl-Derivate $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3CHR^1R^2$ [$M, R^1, R^2 = Mo, H, C_6H_5; Mo, H, C_6H_4OCH_3-(p); W, H, C_6H_5; W, H, C_6H_4NO_2-(p);$ vgl. die Reaktionsgleichung auf Seite 176]. Die erwarteten Alkandiazo-Komplexe werden dagegen nicht gebildet; in den glatt verlaufenden Reaktionen konnten als Nebenprodukte in sehr geringen Mengen lediglich die durch intermolekulare H_2 -Eliminierung aus den Startmaterialien $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3H$ entstandenen dimeren Komplexe $[(\eta-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ [$M = Mo, W$] isoliert werden. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms von Diazomethan durch eine (substituierte) Phenyl-Gruppe führt also zu einer drastischen Änderung des Reaktionsverhaltens des Diazoalkans gegenüber den Komplexhydriden $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3H$.

Der Konstitutionsbeweis für Benzyltricarbyl(η -cyclopentadienyl)molybdän und -wolfram, Tricarbyl(η -cyclopentadienyl)-(4-nitrobenzyl)wolfram sowie Tricarbyl(η -cyclopentadienyl)-(4-methoxybenzyl)molybdän erfolgte anhand der elementaranalytischen, IR- (Tab. 41), 1H -NMR- (Tab. 61) sowie massenspektroskopischen Daten (Tab. 60) und, soweit möglich, auch durch Vergleich mit literaturbekannten Daten.

Wie für die Mehrzahl der Komplexe vom Typ $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3R^{461}$ treten auch in den IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen von den aufgrund der Molekülsymmetrie C_s zu erwartenden drei

infrarot-aktiven Carbonyl-Valenzschwingungen (2 A' und 1 A'') nur zwei Banden auf, von denen die oberhalb 2000/cm gelegene A'-Absorption sehr scharf, die zwischen 1900 und 1950/cm auftretende Bande (A'+ A'') dagegen sehr breit ist ($\Delta\nu$ ca. 30/cm). - Typisch für Übergangsmetallcarbonylalkyle⁵⁰² präsentieren die gut flüchtigen Komplexe beim elektronenstoßinduzierten Zerfall im Massenspektrometer zwei Fragmentierungsmuster, von denen das eine durch die Eliminierung der ersten CO-Gruppe, das andere durch die Abspaltung von R eingeleitet wird (Tab. 60).

Tab. 41. Charakteristische IR-Daten der Komplexe vom Typ
(η -C₅H₅)W(CO)₃R

R	νCO-Frequenzen		Sonstige typische Absorptionen ^b
	A'	A''	
CH ₂ C ₆ H ₅ ^a	2014 sst	1921 sst	-
CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -(p) ^a	2018 sst	1925 sst	1327 sst (νNO ₂)
9-Fluorenyl ^a	2014 sst	1934 m-st	-
	1915 sst		
NH-NC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ ^b	2037 sst	1956 sst	3170 m (νNH), 1694 sst und 1638 sst (νCO, Ester)
	1925 sst		
NH-NC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ ^c	2048 sst	1964 sst	-
		(1950 Sch)	

^aDiethylether-Lösung. ^bKBr-Preßling. ^cChloroform-Lösung.

Im Gegensatz zu den einfach arylierten Diazomethan-Derivaten verläuft die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit dem Wolfram-Hydrid erfolglos: Das Diazoalkan zersetzt sich ohne Bildung einer isolierbaren Wolfram-Verbindung. Aus dem Rohprodukt lassen sich säulenchromatographisch nur unumgesetztes (η -C₅H₅)W(CO)₃H und daraus durch Zersetzung entstandenes dimeres Carbonyl [(η -C₅H₅)W(CO)₃]₂ gewinnen.

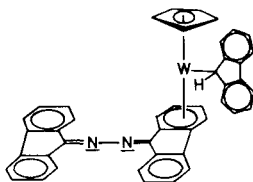
c) 9-Diazofluoren

Die Umsetzung von 9-Diazofluoren mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$ erbringt drei durch Säulenchromatographie isolierbare Reaktionsprodukte:

1. Dem Reaktionsverhalten von Phenylldiazomethan und seiner *p*-substituierten Derivate entsprechend erhält man den gelben, luftstabilen, in langen Nadeln oder großflächigen Schuppen kristallisierenden 9-Fluorenyl-Komplex $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_2\text{C}_1\text{H}_9$ [vgl. die Reaktionsgleichung auf Seite 176], dessen elementaranalytisch gesicherte Zusammensetzung auch spektroskopisch bewiesen ist (Tab. 41, 60, 61).

2. Vermutlich katalysiert durch das Wolfram-Hydrid entsteht 9,9'-Bifluorenylid, das elementaranalytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

3. In sehr geringen Mengen fällt eine intensivblaue, schlecht kristallisierende und in Lösung stark luftempfindliche Verbindung an, deren Konstitution noch nicht sicher bewiesen ist. Nach Ausweis des IR-Spektrums [KBr] enthält sie weder terminale noch brückegebundene Metall-Carbonyl-Gruppen. Daß es sich aber dennoch um einen Metallkomplex handelt, folgt aus den elementaranalytischen Daten, die gleichzeitig das Vorliegen einer monomeren Koordinationsverbindung nachweisen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [CDCl_3 ; ext.-TMS] wird das scharfe Singulett bei $\tau = 5.53$ den Protonen einer $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe zugeordnet; daneben erscheint ein breites, bei $\tau = 2.5$ zentriertes



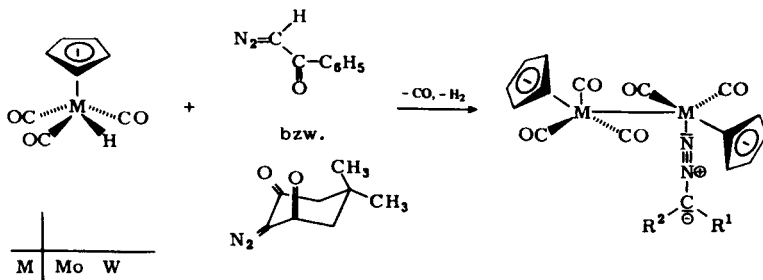
Multiplett aromatischer Protonen. Die Intensitäten der Signalgruppen verhalten sich wie $5(\text{C}_5\text{H}_5):24(\text{aromatische H})$. Im Mas-

senspektrum (70 eV; T_Q 135, T_E 290 °C) der unter weitgehender Zersetzung verdampfbarer Verbindung findet man Peaks für Fluorenonimin (m/e 179; rel.Int. 14 %), Fluoren (166; 50) und das Fluorenyl-Kation (165; 100); daneben tritt das metallhaltige Bruchstück "(Fluorenonazin)W(C₅H₅)H" (606 bzgl. ¹⁸W; 2) auf.

Diese Befunde führen zur Annahme, daß die diamagnetische Verbindung aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ und 9-Diazofluoren durch Substitution der drei CO-Gruppen durch ein benzoides 6- π -System und gleichzeitige Insertion von Fluorenyliden in die W—H-Bindung entstanden ist. Damit sollte sie ein Analogon von $(\eta\text{-Benzol})(\eta\text{-cyclopentadienyl})\text{hydridowolfram}^{6,2}$ darstellen. Die vorläufige Formulierung als $(\eta\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-fluorenonazin})(\sigma\text{-fluorenyl})\text{wolfram}$ widerspricht den analytischen und spektroskopischen Befunden nicht.

d) ω -Diazoacetophenon und Diazodimedon

Aus dem Reaktionsprodukt der Tieftemperaturreaktion von ω -Diazoacetophenon mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ [M= Mo, W] läßt sich durch Säulenchromatographie von dem als Nebenprodukt entstandenen Dimerisierungsprodukt $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ eine violette, im festen Zustand mäßig luftempfindliche, in Lösung bei Ein-



wirkung von Luftsauerstoff aber rasch zersetzliche Substanz abtrennen. Die in Benzol, Diethylether und Methylenchlorid gut löslichen Verbindungen können aus einem unterkühlten Zweiphasensystem in mikrokristalliner Form erhalten werden.

Die Konstitutionsaufklärung basiert auf den folgenden Ergebnissen:

1. Die Elementaranalysen ergeben die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}N_2O_6M_2$.
2. Die 1H -NMR-Spektren (Tab. 42) weisen zwei gleichintensive Singulets auf, die ihrer Frequenzlage nach nur zwei verschiedenen Spinsystemen jeweils äquivalenter Cyclopentadienyl-Protonensätze zugeordnet werden können; die Verbindungen müssen also zweikernig sein. Als wasserstoffhaltige Gruppen besitzen die Moleküle ferner einen Phenylring und eine isolierte, d.h. im 1H -NMR-Spektrum als Singulett auftretende C—H-Gruppe. Die mit den Signallagen von freiem ω -Diazoacetophenon praktisch identischen chemischen Verschiebungen insbesondere des CH-Protons sprechen für das Vorliegen der strukturell unveränderten, metallkoordinierten Diazo-Verbindung.
3. Die IR-Spektren (Tab. 43) enthalten im Bereich der CO- und N_2 -Valenzschwingungsfrequenzen insgesamt vier Banden, von denen aufgrund des Spektrenvergleichs mit isostrukturellen Verbindungen vom Typ $(\eta-C_5H_5)_2M_2(CO)_5L$ [$M = Mo, W$; $L = P(C_6H_5)_3, P(c-C_6H_{11})_3$, $^{463}, ^{466}$] die zwischen 1915 und 1936/cm auftretende Absorption der $N=N$ -Valenzschwingung zugehört.

Mit den vorliegenden Befunden läßt sich für die beiden Verbindungen ein Strukturmodell herleiten, das neben einer $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3$ -Einheit eine $(\eta-C_5H_5)M(CO)_2[N_2=CHCOC_6H_5]$ -Gruppierung enthält; dem Diamagnetismus entsprechend sind die beiden Teilstrukturen dann über eine Metall—Metall-Bindung miteinander verknüpft, womit schließlich ein einfaches CO-Substitutions-Derivat von $[(\eta-C_5H_5)M(CO)_3]_2$ [$M = Mo, W$] vorliegt.

Einen unabhängigen Beweis für die Zusammensetzung hätten die Massenspektren erbringen können, wären die Verbindungen nicht so schlecht flüchtig, daß erst oberhalb ihrer Zersetzungstemperaturen Spektren registriert werden können, in denen

aber die dominierenden Zerfallsschemata der dimeren Carbonyle $[(\eta-C_5H_5)M(CO)_3]_2$ eine schlüssige Interpretation verhindern.

Tab. 42. 1H -NMR-Daten der Komplexe vom Typ $(\eta-C_5H_5)_2M_2(CO)_5L$

M	L	τC_5H_5	τC_5H_5 (cpM(CO) ₃ -)	τC_5H_5 (cpM(CO) ₂ -)	τCH , τCH_2 bzw. τCH_3
Mo	ω -Diazoacetophenon ^a	^m 3.0(5)	^l 4.34(5)	^l 4.86(5)	^l 4.08(1)
W	ω -Diazoacetophenon ^a	^m 3.1(5)	^l 4.30(5)	^l 4.63(5)	^l 4.00(1)
W	ω -Diazoacetophenon ^b	^m 3.3(5)	^l 5.33(5)	^l 5.35(5)	^l 4.27(1)
W	Diazodimedon ^{a,c}	-	^l 4.38	^l 4.63	^l 8.20 und ^l 9.38
Mo	$P(C_6H_5)_3$ ^{4,6,3}	^m 2.56(1)	^l 4.89(1)	² 5.28(1) (JP, C ₆ H ₅ =1.5 Hz)	- ^d

^a[D₆]Aceton. ^b[D₆]Benzol. ^cExt.-TMS; die rasch zersetzliche Lösung ist durch Diazodimedon verunreinigt, weshalb eine aussagekräftige Integration nicht möglich ist. ^d[D]Chloroform.

Tab. 43. Charakteristische IR-Frequenzen der Komplexe vom Typ $(\eta-C_5H_5)_2M_2(CO)_5L$

M	L	νCO (Metall) und νN_2	νCO (Ligand)
Mo	ω -Diazoacetophenon	1976 sst 1936 sst 1901 sst	1848 sst 1552 st ^a
W	ω -Diazoacetophenon	1967 sst 1915 sst 1892 sst	1822 sst 1554 st ^a
W	Diazodimedon	1976 sst 1932 sst 1891 sst	1830 sst 1622 m, 1504 sst ^a
Mo	$P(C_6H_5)_3$	1972 sst -	1895 sst 1820 s - ^{4,6,3,b}
Mo	$P(C-C_6H_{11})_3$	1969 m-st -	1891 m, br 1827 m - ^{4,6,4,c}

^aKBr-Preßling. - Für die freien Diazoketone liegen die νN_2 -Frequenzen bei 2114/cm (ω -Diazoacetophenon) bzw. 2193 u. 2146/cm (Diazodimedon), CCl₄^{4,6,3}. ^bCHCl₃. ^cCCl₄.

Diazodimedon schließt sich in seinem Verhalten gegenüber $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ dem strukturell verwandten ω -Diazoacetophenon an: Wie dieses bildet es einen zweikernigen Komplex, der die unversehrte Diazo-Verbindung als einzähnig koordinierten Zweielektronen-Liganden enthält. Im Gegensatz zu ersterem sind aber die Lösungen des Diazodimedon-Derivates in organischen Solventien (z.B. Diethylether) selbst in Schutzgasatmosphäre nicht mehr stabil, sondern zersetzen sich im Laufe von weniger als 1 h unter Abscheidung von Diazodimedon. Im Massenspektrometer wird nur das Fragmentierungsmuster des Diazo-Moleküls aufgezeichnet. Die Charakterisierung gelang nur auf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Wege.

e) *Diazomalonsäure-diethylester*

Diazomalonsäure-diethylester stellt eine der thermisch stabilsten Diazoverbindungen dar und widersteht auch dem Angriff starker Mineralsäuren⁶⁶. Komplexchemisch verhält sich der Diazoester als neutraler Zweielektronen-Ligand, und Verbindungen vom Typ $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CR}'_2]$ [R= H, CH₃; R'= CO₂C₂H₅] mit *end-on*-gebundenen Stickstoff-Liganden sind thermisch ebenfalls bemerkenswert stabil⁶⁶.

Mit dem strukturanalogen Diazoessigsäure-ethylester reagieren $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ in mäßigen Ausbeuten zu den Ester-Alkyl-Komplexen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ [M= Mo⁶⁷, W⁶⁸], ohne daß stickstoffhaltige Produkte isoliert werden können. Im Gegensatz dazu bildet das Tricarbonyl- $(\eta\text{-cyclopentadienyl})\text{wolfram}$ -Anion mit Diazoessigsäure-ethylester ein salzartiges Additionsprodukt, das bei nachträglicher Protonierung einen monomeren, stickstoffhaltigen Neutralkomplex ergibt, der ursprünglich als metallorganisches Hydrazon formuliert, später aber als Carben-Chelat-Komplex erkannt wurde⁶⁹⁻⁷¹.

Wegen der bekannten Reaktionsträgheit der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Diazomalonsäure-diethylesters war für dessen Reaktion mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ kein stickstofffreies Produkt mehr zu erwarten.

Die bei Raumtemperatur langsam ablaufende Reaktion führt zu einem an Kieselgel chromatographierbaren Produkt, das aus Diethylether bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden kann. Die im festen Zustand luftstabile Verbindung ist in unpolaren Medien wie n-Pentan mäßig löslich; sie löst sich gut in Benzol oder Aceton.

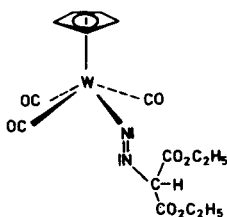
Das IR-Spektrum (Tab. 41) weist im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden auf, die nach Frequenzlagen, Intensitäten und Halbwertsbreiten für eine Struktur $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ typisch sind⁶¹. Auffallend ist eine bei 3170/cm [KBr] gelegene Bande, deren Interpretation als N—H-Valenzschwingung auch ¹H-NMR-spektroskopisch unterstrichen wird (Tab. 61). Die beiden intensiven Banden bei 1694 und 1638/cm [KBr] weisen darauf hin, daß der Ligand R die chemisch unveränderten Estergruppen der Ausgangssubstanz enthält. Die νCO -Frequenzen der Esterfunktionen sind aber im Vergleich zu ihrer Lage im freien Liganden (1762 sst, 1736 sst und 1691/cm sst; Film) langwellig verschoben. Dies weist auf eine gegenüber dem unkomplexierten Zustand des Diazoesters viel ausgeprägtere Mesomeriebeteiligung der $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Reste an der Elektronenverteilung im Ligand-Gerüst $\text{N}^{\ominus}\text{—N}^{\ominus}\text{—C}$ hin. - Außer einigen Normalschwingungen des Cyclopentadienyl-Liganden (1427 st, 835/cm st) besitzt der neue Wolfram-Komplex keine weiteren typischen IR-Absorptionen.

Die osmometrisch ermittelte Molekülmasse sowie die Elementaranalyse ergeben die einer monomeren Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3[\text{HN}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ entsprechende Summenformel. Nimmt man an, daß sich das einzelne Wasserstoffatom am terminalen Stickstoffatom befindet*, so kommen zwei Strukturmöglichkeiten in Frage: Die Koordinationsverbindung (A) stellt als Ergebnis einer "inversen 1.3-Insertion"⁶² ein metallorganisches Diimid-Derivat dar, während das Konstitutionsisomer (B) auf

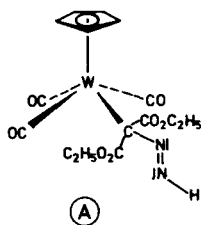
*Die Formulierung eines am anderen Stickstoffatom gebundenen Protons führt zu keiner realistischen Strukturmöglichkeit. - Die Bezeichnung "inverse 1.3-Insertion" wurde in Anlehnung an die "1.3-Insertion" gewählt, für die es Beispiele gibt⁶². Letztere könnte in dem vorliegenden Fall bedeutsam sein, wenn eine Struktur $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3[\text{N}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ in die Diskussion einbezogen werden müßte, scheidet aber wegen des Fehlens einer für das Produkt gefundenen NH-Gruppierung aus.

dem Wege einer 1.1-Insertion der aliphatischen Diazoverbindung in die Metall—Wasserstoff-Bindung des komplexen Hydrids entsteht.

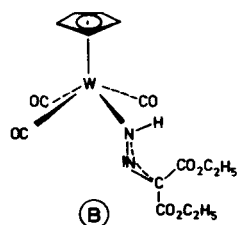
Die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 61) erlauben die Unterscheidung von A und B: In den 60-MHz-Spektren treten Signalverdoppelungen des CH_2 -Quartetts sowie des CH_3 -Triplets der Ethyl-Gruppen auf, wengleich die Liniensysteme so nahe beieinander liegen, daß in CDCl_3 nur die beiden Quartetts, in $[\text{D}_6]$ Aceton nur die beiden Triplets aufgelöst sind. Diesen Anisochronie-Befund erklärt das Strukturmodell B: Seine Ester-Gruppen besitzen selbst dann chemisch nichtäquivalente Protonensätze, wenn



1.3-(M-H)-Insertion



„Inverse 1.3-(M-H)-Insertion“



1.1-(M-H)-Insertion

Rotationen der Teilstrukturen um die $\text{N}=\text{N}$ - oder die $\text{N}=\text{C}$ -Bindung möglich sind, was aber aufgrund der Mesomerie im vorliegenden "Imino-amido"-System nicht sehr wahrscheinlich ist. In der diimid-artigen Struktur A befinden sich die beiden Ester-Gruppen wegen der freien Drehbarkeit des gesamten Liganden um seine Bindungsachse zum Metall sowie der $\text{HN}=\text{N}$ -Gruppe um die Bindungsachse zum zentralen Ligand-C-Atom stets in derselben chemischen Umgebung. Diazomalonsäure-diethylester wird somit im Zuge einer 1.1-(M-H)-Insertion

unter Bildung von {[Bis(ethoxycarbonyl)methylen]hydrazido}-tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)wolfram komplexiert.

1.2 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach ihrem Reaktionsverhalten gegenüber den Komplex-Hydriden (η -C₅H₅)Mo(CO)₃H und (η -C₅H₅)W(CO)₃H lassen sich die untersuchten Diazoalkane vereinfacht in zwei Gruppen einteilen:

a) Diazoalkane, die unter Beibehaltung ihres Diazostickstoffs an das Übergangsmetall koordiniert werden. Dazu gehören Diazomethan, Diazoethan, 2-Diazopropan und (Trimethylsilyl)-diazomethan⁵², die zu den Alkandiazo-Komplexen vom Typ (η -C₅H₅)M(CO)₂[N₂R] führen, während ω -Diazoacetophenon und Diazodimedon die zweikernigen Diazoketon-Komplexe (η -C₅H₅)₂M₂(CO)₅(Diazoketon) und Diazomalonsäure-diethyl-ester ein 1.1-Insertionsprodukt (η -C₅H₅)W(CO)₃[HN₂C(CO₂C₂H₅)₂] bilden.

b) Diazoalkane, die unter Verlust ihres Stickstoffs und formaler Carben-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung Alkyl-Komplexe (η -C₅H₅)M(CO)₃R bilden. Beispiele hierfür sind die Aryldiazomethane sowie der Diazoessigsäure-ethyl-ester^{67,68}.

Da Thermolabilität und Säureempfindlichkeit die hervorstechendsten Eigenschaften der aliphatischen Diazoverbindungen sind^{3,6,15}, müssen beide zunächst betrachtet werden, zumal die Komplexhydride (η -C₅H₅)M(CO)₃H [M= Mo, W] in Lösung als sehr schwache Säuren wirken können⁶⁶. Daß für das gefundene Produktspektrum *thermische Zersetzungseffekte* nicht verantwortlich sein können, geht aus dem gegenseitigen Vergleich derjenigen Diazoalkane hervor, die zur Bildung der Alkandiazo-Komplexe führen: Von dem bei nahezu 100 °C unter Normaldruck unzersetzt destillierbaren (Trimethylsilyl)diazomethan⁵⁰ reicht die repräsentative Skala über die thermisch relativ stabilen Zwischenglieder Diazomethan und Diazoethan zum

2-Diazopropan, das als Diazokohlenwasserstoff mit der Diazo-Gruppe am sekundären Kohlenstoffatom am zersetzlichsten von allen ist³. Diskutiert man thermische Stabilitäten, so sollte letzteres viel leichter als z.B. das bedeutend stabilere (4-Nitrophenyl)diazomethan den Verlust der Diazo-Gruppe erleiden. - Andererseits hat nach fallender Reaktionsgeschwindigkeit mit Säuren für Diazoalkane die folgende Rangordnung Gültigkeit^{3,6}: Diazomethan \approx Diazoethan > Phenyldiazomethan > 9-Diazofluoren > Diazoessigsäure-ethylester > ω -Diazoacetophenon >> Diazomalonsäure-diethylester. Die Skala der Säurestabilitäten erklärt scheinbar den Unterschied im Reaktionsverhalten von Diazoessigsäure-ethylester, der mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ bzw. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ unter N_2 -Eliminierung die Carben-Insertionsprodukte $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; [M= Mo⁶⁶, W⁶⁸] ergibt, und Diazomalonsäure-diethylester, der sich als Englied der Reihe durch Säureresistenz auszeichnet und daher unfragmentiert in das Komplexhydrid eingebaut wird. Insgesamt bestehen aber Widersprüche zwischen dem gefundenen Reaktionsverhalten und der Säurestabilitätsskala: So sollten z.B. Diazomethan und seine methylsubstituierten Derivate als säureempfindlichste Diazoalkane am bereitwilligsten Stickstoff abgeben³ und die Alkyl-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ [M= Mo, W] bilden.

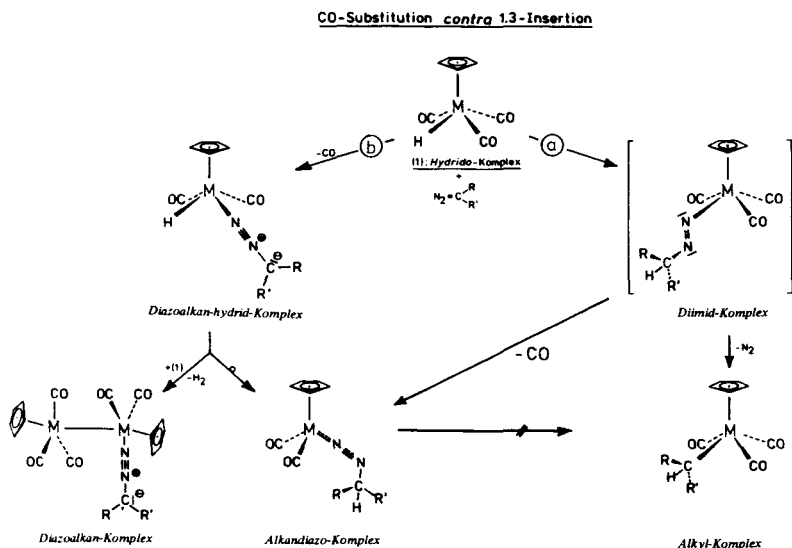
Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse scheinen Diazoalkane mit den Komplexhydriden $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ nach zwei prinzipiell verschiedenen Mechanismen reagieren zu können:

a) Die 1.3-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung führt zur primären Bildung von Alkyldiimin-Komplexen, deren Isolierung bisher in keinem Fall gelungen ist; diese können entweder Stickstoff verlieren, was die Alkyl-Komplexe ergibt, oder können unter CO-Eliminierung in die Alkandiazo-Komplexe überführt werden (Reaktionsweg a). Die als Primärschritt prinzipiell ebenfalls mögliche, zu den Komplexen der Art $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3[\text{CR}^1\text{R}^2\text{-N=N-H}]$ führende "inverse 1.3-Insertion" scheidet als Alternativmechanismus aus, wie der Reaktionsverlauf mit dem am Diazo-Kohlenstoffatom sterisch gehin-

derthen 9-Diazofluoren zeigt.

Wenngleich die 1.3-(M—H)-Insertion die einfachste Erklärung für die Bildung der Alkyl-Komplexe zu sein scheint, so ist aufgrund der Ergebnisse mit Diazomalonsäure-diethylester eine einleitende 1.1-(M—H)-Insertion unter nachfolgender 1.3-Wasserstoff-Verschiebung nicht auszuschließen.

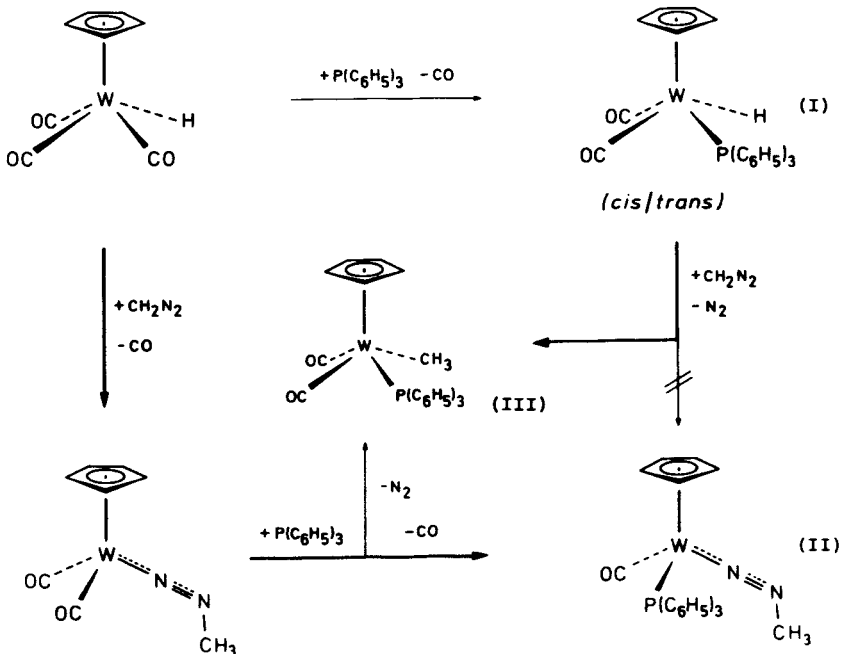
b) Für die Bildung der Alkandiazo-Komplexe muß als weitere mechanistische Möglichkeit die primäre CO-Substitution durch das Diazoalkan diskutiert werden (Reaktionsweg b), die umso



verständlicher ist, als $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ kinetisch labile CO-Gruppen besitzen^{4,7,3}. Die intermediär entstehenden Hydrido-Diazoalkan-Komplexe kennen zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion: Der intramolekulare 1.4-Wasserstoff-Transfer vom Metall zum Diazo-C-Atom ergibt die iso-

lierbaren Alkandiazo-Komplexe, während die intermolekulare H_2 -Eliminierung — in der Chemie der Übergangsmetallhydride wohlbekannt^{6,7)} — über die Knüpfung von Metall—Metall-Bindungen zum Aufbau der Diazoalkan-Komplexe vom Typ $(\eta-C_5H_5)_2M_2(CO)_5[N_2CR^1R^2]$ führt. Da letztere weder bei photochemischer noch bei thermischer Reaktion von ω -Diazoacetophenon bzw. Diazodimedon mit $[(\eta-C_5H_5)M(CO)_3]_2$ gebildet werden, sehen wir für ihre Entstehung keine einfachere Möglichkeit.

Falls keine labile CO-Gruppe im Übergangsmetallcarbonylhydrid mehr vorliegt, scheidet der Mechanismus (b) natürlich aus. Dann kann nur mehr der Reaktionsweg über die Insertion (a) besprochen werden: Setzt man $(\eta-C_5H_5)W(CO)_3H$ mit Triphenylphosphin in siedendem Benzol um, so erhält man ausschließ-



lich das monosubstituierte Phosphin-Derivat (I)⁷³. Läßt man nun auf letzteres Diazomethan einwirken, so bildet sich nicht der Methandiazo-Komplex (II), sondern lediglich das Methyl-Derivat (III). Daß sich (II) nicht etwa durch Instabilität seiner Isolierung entzieht, konnte durch seine unabhängige Synthese aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$ bewiesen werden; hierbei bildet sich als Nebenprodukt ebenfalls das Methyl-Derivat (III)⁷⁵.

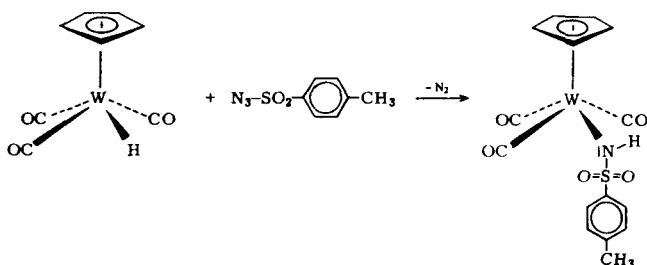
Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, daß die Synthese von Übergangsmetall-Alkylen durch Umsetzung der entsprechenden Komplex-Hydride mit Diazoalkanen keine präparativ bedeutsame Anwendungsbreite besitzt. Dagegen scheint die wiederholt beobachtete Bildung von Alkandiazo-Komplexen mit den einfachsten Vertretern der Diazokohlenwasserstoffe einen leistungsfähigen Zugang in die Reihe der R-N=N-ML_x -Systeme darzustellen (vgl. l.c.⁷³).

Anhang:

ÜBER EINE NITREN-INSERTION IN DIE WOLFRAM-WASSERSTOFF-BINDUNG VON $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$

Im Hinblick auf Insertionsreaktionen von Hydrid-Systemen interessierte am Rande auch die Reaktivität von organischen Aziden, die mit den Diazoalkanen isoster sind. Erste orientierende Versuche mit *p*-Toluolsulfonsäureazid lassen auf eine erhöhte Bereitschaft zur Insertion des N_2 -freien Bruchstücks (hier: Nitren) in die Metall-Wasserstoff-Bindung schließen⁷²: Die bei tiefen Temperaturen durchgeführte Umsetzung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit *p*-Toluolsulfonsäureazid ergibt in 78 % Ausbeute den entsprechenden Amido-Komplex. Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)(*p*-toluolsulfonamido)wolfram ist ein im festen Zustand bei Raumtemperatur schwach luftempfindliches dunkelgelbes Pulver, das sich in polaren Solventien wie Methylenchlorid und Aceton gut löst; die Lösungen zersetzen sich bei Zutritt von Luftsauerstoff rasch. - Das ¹H-NMR-Spektrum ($[\text{D}_2]$ Methylen-

chlorid) weist neben einem bei $\tau = 2.63$ ppm zentrierten symmetrischen Multiplett eines AA'BB'-Spinsystems zwei Singulets auf, die den chemisch äquivalenten $C_5H_5^-$ ($\tau = 4.20$ ppm) sowie den Methyl-Protonen des Amido-Liganden ($\tau = 7.63$ ppm) zuzuordnen sind; das verbreiterte Signal bei $\tau = 7.9$ wird vom Amido-Proton hervorgerufen (Intensitäten in der angegebenen Reihenfolge 4:5:3:1). - Im IR-Spektrum [KBr] liegt bei $3240/cm$ eine scharfe Bande, die der NH-Valenzschwingung zugeordnet wird. In Übereinstimmung damit erbringt die Behandlung der Verbindung mit Deuteriumoxid in Aceton eine lang-



wellige Verschiebung dieser Bande zu $\nu_{NH}/\nu_{ND} = 1.34$ (Tab. 44). Im Bereich der terminalen CO-Gruppen zeigt das IR-Spektrum das für Komplexe vom Typ $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3R$ [$M = Mo, W$; $R =$ Alkyl, Aryl, Halogen] aufgrund der Symmetrie C_s zu erwartende Bild mit drei intensiven Banden. - Beim Versuch, ein Massenspektrum des Amido-Komplexes aufzunehmen, zersetzt sich die schwerflüchtige Verbindung. Bei $T_E = T_Q = 100$ OC finden sich im 70-eV-Spektrum lediglich zurückgebildetes Hydrid $(\eta-C_5H_5)W(CO)_3H$, vertreten durch den Molekülpeak bei $m/e = 334$ (^{188}W), sowie die vollständige Serie der Fragment-Ionen. Daneben erscheinen intensive Signale für *p*-Toluolsulfonamid ($m/e = 171$; ^{32}S) und das *p*-Toluolsulfonyl-Ion ($m/e = 155$; ^{32}S).

Sollte sich die hier beschriebene Reaktion von *p*-Toluolsul-

fonsäureazid auch auf andere Azide sowie weitere Übergangsmetallhydride anwenden lassen, so stünde ein elegantes Verfahren zur Synthese von Amido-Komplexen zur Verfügung. BECK und Mitarbeiter haben diesen Reaktionstyp übrigens auch an den quadratisch-planaren Platin-Komplexen vom Typ $(PR_3)_2Pt(X)H$ [$R = C_6H_5, C_2H_5$; $X = Cl, CN, NCO, N_3$] beobachtet⁴³³⁻⁴³⁵.

Tab. 44. Charakteristische Infrarot-Daten [KBr] von $(\eta-C_5H_5)W(CO)_3(NHSO_2C_6H_4CH_3-p)$ (I), $[P(C_6H_5)_3]_2Pt(Cl)-(NHSO_2C_6H_4CH_3-p)$ (II) und $(\eta-C_5H_5)Mo(CO)_3(SO_2CH_2C_6H_5)$ (III)

	νCO			νNH [—in KBr—]		
I ^b	2043 sst	1952 sst	1936 sst	3238 m	2410 m	1140 st
II	-	-	-	3300 m	2433 m	1139 st
III ^{c, 436}	2056 sst	1996 sst	1973 sst	-	-	1191 st

^aNach Behandlung mit D_2O .

^bνCO in Diethylether.

^cνCO in Chloroform.

2. REAKTIONEN MIT PENTACARBONYL-HYDRIDOMANGAN UND -RHENIUM

In den Reaktionen mit den Cyclopentadienyl(tricarbonyl)-Hydriden von Molybdän und Wolfram verlieren Diazomethan und einige seiner einfachen Alkylderivate sowie (Trimethyl)silyldiazomethan ihren Stickstoff nicht, sondern werden als Alkandiazo-Liganden komplexstabilisiert. Insertionen der diesen Diazoverbindungen zugrundeliegenden Carbene in die Metall-Wasserstoff-Bindungen werden dagegen nicht oder nur in untergeordnetem Maße beobachtet^{451, 452}. Wie bereits dargelegt, scheint für die Bildung der Alkandiazo-Komplexe die

leichte Substituierbarkeit einer Metall—Carbonyl-Gruppe eine wichtige Voraussetzung zu sein. Um über die Reaktivität einfacher Diazoverbindungen gegenüber Carbonylmetall-Hydriden weiteres experimentelles Vergleichsmaterial zu gewinnen, haben wir unsere Untersuchungen auf Pentacarbonylhydridomangan und -rhenium ausgedehnt. Beide Komplexe besitzen kinetisch labile Carbonyl-Gruppen⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁹, stellen schwache Säuren dar⁴⁷⁴ und gehören einem denkbar einfachen Strukturtyp an⁴⁸⁰.

Über die Umsetzung von $(CO)_5MnH$ mit Diazomethan in Diäthyläther bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ berichteten bereits HIEBER und WAGNER, denen 1957 die erstmalige Darstellung des flüchtigen Pentacarbonyl-methylmangans geglückt war^{483,481,482}. Die Reaktion



gelangte allerdings nicht zu präparativer Bedeutung, da das als einziges Produkt isolierte Methyl-Derivat einfacher nach der universell anwendbaren Salzmethode, d.h. durch Umsetzung von Natrium[pentacarbonylmanganat(-I)] mit Methyljodid, in glatter Reaktion zugänglich ist^{482,483}. Dieser Weg ist auch für die homologe Rhenium-Verbindung der Darstellung über das Metallhydrid vorzuziehen^{484,485}.

2.1 PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Vorversuche hatten gezeigt, daß selbst in der bei Raumtemperatur durchgeführten Umsetzung von $(CO)_5MnH$ mit CH_2N_2 die Methyl-Verbindung $(CO)_5MnCH_3$ nicht das einzige Reaktionsprodukt sein kann: Pumpt man nämlich vom Reaktionssystem alle flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei Raumtemperatur ab — wobei auch $(CO)_5MnCH_3$ vollständig entfernt wird —, so hinterbleibt ein rotbrauner Feststoff, der sich teilweise in Benzol und vollständig in Aceton löst. Diese Lösungen bleiben selbst bei Einwirkung von Luftsauerstoff klar. Es war auch aufgefallen, daß sich die fast farblose Lösung

der Ausgangsverbindung $(CO)_5MnH$ in Tetrahydrofuran bereits nach der Zugabe der ersten Tropfen einer etherischen Diazomethan-Lösung schlagartig nach orange färbt, um sich später nach rothbraun zu vertiefen; gleichzeitig wird Gasentwicklung beobachtet, wobei es sich um Kohlenmonoxid und Wasserstoff (aus $(CO)_5MnH$) und/oder um Distickstoff und Ethylen (aus CH_2N_2) handeln kann (vgl.¹¹³).

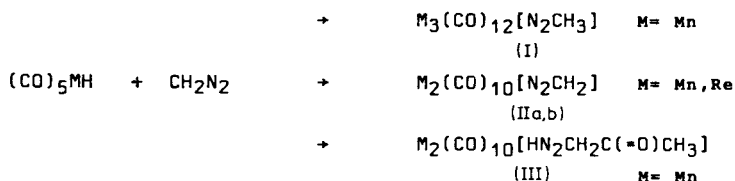
Aufgrund dieser Beobachtungen führten wir die Umsetzung bei möglichst tiefen Temperaturen durch. Es wurde bei $-110\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether gelöstes, überschüssiges Diazomethan einer Lösung von $(CO)_5MnH$ in Tetrahydrofuran zugetropft. Beim Aufwärmen des Reaktionssystems treten ab ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Gasentwicklung und Farbvertiefung ein. $(CO)_5ReH$ reagiert langsamer, was das Arbeiten bei höheren Temperaturen möglich machte.

a) Die Methandiazo-Gruppe als Brückenligand

Aus der Reaktion mit $(CO)_5MnH$ wird neben anderen Produkten die Verbindung (I) in 7 % Ausbeute isoliert, während eine entsprechende Rhenium-Verbindung unter den Produkten des Analogansatzes nicht auffindbar ist. (I) kristallisiert in luftbeständigen, roten Nadeln, deren Lösungen in Benzol sowie stärker polaren Solventien (Methylenchlorid, Aceton) etwas luftempfindlich sind. Der Elementaranalyse sowie dem hochaufgelösten Massenspektrum zufolge hat das ungeladene Molekül die Bruttozusammensetzung $C_{13}H_3Mn_3N_2O_{12}$. Auch die osmometrisch ermittelte Molekülmasse ist mit dem dreikernigen Charakter der Verbindung im Einklang. Das 1H -NMR-Spektrum ($[D_6]Aceton$) besitzt ein einziges, scharfes Signal, das aufgrund seiner Lage bei $\tau = 5.30$ ppm auf eine stickstoffgebundene CH_x -Gruppe hinweist ($x = 1, 2$ oder 3). Eine metallalkylartige Gruppierung müßte demgegenüber bei weit höherem Feld in Resonanz treten¹¹⁵. Da auch im Hochfeldbereich der Metallhydride keine Signale auftreten, besitzt das Molekül wohl eine CH_3 -Gruppe. Ein schlüssiger Beweis hierfür kann jedoch mithilfe des 1H -NMR-Spektrums nicht geführt werden, da me-

tallgebundene Protonen, insbesondere als Brückenliganden, in vielen Fällen schwerlich erkennbare Signale extrem großer Halbwertsbreiten hervorrufen⁷⁷. - Der massenspektroskopische Zerfall des Dreikern-Clusters (I) besteht, ausgehend vom Molekül-Ion, aus dem schrittweise erfolgenden Verlust von zwölf Carbonylgruppen und wird gesondert diskutiert (vgl. Seite 209 und Tab. 45).

Da die spektroskopischen Daten keine eindeutige Strukturzu-



ordnung ermöglichten, führten wir eine vollständige, dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durch. Sie bewies, daß die Verbindung ähnlich wie $(\eta-C_5H_5)M(CO)_2[N_2CH_3]$ [M= Mo, W] ein Methandiazo-System enthält, das aber nicht nur über ein, sondern über drei Metallzentren komplexiert ist. Auf folgende Strukturcharakteristika sei hingewiesen⁷⁸:

1. Dem Metallcarbonyl-System liegt ein abgewinkeltes Mn—Mn—Mn-Skelett mit typischen Metall—Metall-Einfachbindungen zugrunde.

2. Der endständige Diazo-Stickstoff (N1) bildet eine Koordinationsbrücke zwischen Mn2 und Mn3, wodurch dem zentralen Manganatom Mn2 die ungewöhnliche Koordinationszahl 7 zukommt. Da N1 aufgrund der Edelgaskonfiguration der Metallzentren formal als Einelektronen-Donor gegenüber Mn2 sowie als Zweielektronen-Donor gegenüber Mn3 zu wirken hat, sind die Abstände N1—Mn2 und N1—Mn3 voneinander verschieden.

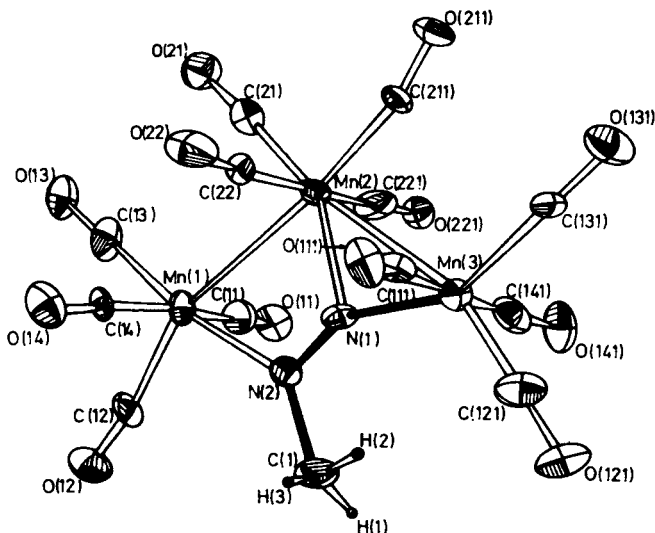
3. Formal die Funktion eines Zweielektronen-Donors ausübend

Abstände [pm]:

Mn(1)—Mn(2)	282.6(3)
Mn(2)—Mn(3)	280.7(4)
N(1)—Mn(2)	196.4(8)
N(1)—Mn(3)	187.9(8)
N(2)—Mn(1)	206.1(8)
N(1)—N(2)	122.4(11)
N(2)—C(1)	156.9(15)

Winkel [°]:

Mn(1)—Mn(2)—Mn(3)	107.4(7)
N(2)—N(1)—Mn(2)	119.9(7)
Mn(2)—N(1)—Mn(3)	93.8(4)
N(2)—N(1)—Mn(3)	146.2(7)
Mn(1)—N(2)—N(1)	107.2(6)
N(1)—N(2)—C(1)	112.3(12)
Mn(1)—N(2)—C(1)	140.5(11)



ORTEP-Darstellung von $\text{CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %; mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind alle Atome maßstabsgetreu gezeichnet.

Dunkelrote Kristalle; luftbeständig im festen Zustand und in Lösung (Diäthylether, Methylenechlorid, Aceton); Zers. ca. 137°C.

IR: ν_{CO} : 2096 ss, 2056 sst (2051 m, Sch), 2012 sst, 2002 m, 1988 s, 1970 m, 1964 m und 1945 cm^{-1} ss (n-Hexan);

$\nu_{\text{N}=\text{N}}$: 1586 cm^{-1} ss (K Br).

$^1\text{H-NMR}$: τ_{CH_3} = 5.30 ppm ($[\text{D}_6]$ -Aceton, TMS int.).

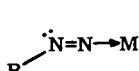
Kristalldaten: monoklin (aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1; -35°C) mit $a = 989.1(2)$, $b = 1460.7(3)$, $c = 1319.6(5)$ pm; $\beta = 96.23(5)^\circ$; $Z = 4$; $R = 4.5\%$; Raumgruppe $\text{C}2/c$.

ist das mittlere Stickstoffatom nur an ein Tetracarbonylmangan-Fragment koordiniert: Die N2—Mn1-Bindung ist deutlich länger als die beiden übrigen Mangan—Stickstoff-Abstände; sie dürfte kaum Rückbindungsanteile besitzen.

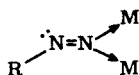
4. Die gesamte Mn₃N₂C-Einheit liegt innerhalb ±1.92 pm in der Molekülebene. Mn1 und Mn3 befinden sich in verzerrt-oktaedrischer Umgebung, Mn2 im Zentrum einer verzerrt-pentagonalen Bipyramide.

5. Der Stickstoff—Stickstoff-Abstand (122.4 pm) entspricht einer typischen Doppelbindung: Die Metallkoordination von N2 scheint sich auf diese Bindungslänge nicht auszuwirken, ruft aber eine beträchtliche Verringerung des NNC-Winkels von 119.7° im vergleichbaren μ -Phenyldiazo-Komplex [(CO)₄Mn—N=N—C₆H₅]₂⁴⁸⁶ auf 112.3° im hier diskutierten Molekül hervor.

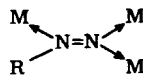
Arendiazo—Metall-Derivate werden zur Zeit sowohl unter strukturchemischen Aspekten als auch wegen ihrer Relevanz für Probleme der Stickstoff-Fixierung intensiv untersucht⁴⁸⁷. In den mehr als hundert bisher bekannten R—N=N-Komplexen liegen *end-on*-koordinierte Liganden, wie in (1) oder (2) vor; allerdings ist der verbrückte Strukturtyp (2) nur mit einem einzigen Beispiel repräsentiert⁴⁸⁸. Bei beiden Koor-



(1)



(2)



(3)

dinationsarten hat das C-gebundene Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, das prinzipiell ebenfalls einer Metallkoordination zugänglich sein sollte. Durch die Synthese von μ ,-

Methandiazo(*N,N,N'*)-tris(tetracarbonylmangan) ($2Mn-Mn$) konnten wir diese Strukturmöglichkeit (3) erstmals realisieren⁴⁶. Es zeigte sich, daß die strukturellen Parameter eines *end-on*-gebundenen R=N=N-Liganden durch zusätzliche N₂-Koordination nicht wesentlich verändert werden. Nach diesen Befunden erscheint die Einführung neutraler Carbonylmetall-Schutzgruppen in Komplexe vom Typ (1) und (2) zur Durchführung chemischer Reaktionen an anderen Molekülteilen aussichtsreich. Darüberhinaus weist die Darstellung von $\mu_3\text{-CH}_3\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ auf die Nützlichkeit von Diazomethan zur Synthese der bisher kaum untersuchten Alkandiazo-Komplexe⁴⁷ hin.

Tab. 45. Auszug aus dem Massenspektrum von $\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}[\text{N}_2\text{CH}_3]^a$

<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m*</i>	Zerfalls- prozeß	Zuordnung
544	26			M^{\dagger}
516	11	489.4	544~516	$[\text{M} - \text{CO}]^{\dagger}$
488	9	437.8	544~488	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^{\dagger}$
460	23	410.1	516~460	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\dagger}$
432	11			$[\text{M} - 4 \text{CO}]^{\dagger}$
404	13	377.8	432~404	$[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\dagger}$
376	35	349.9	404~376	$[\text{M} - 6 \text{CO}]^{\dagger}$
348	100	322.1	376~348	$[\text{M} - 7 \text{CO}]^{\dagger}$
320	29	294.3	348~320	$[\text{M} - 8 \text{CO}]^{\dagger}$
292	48	266.5	320~292	$[\text{M} - 9 \text{CO}]^{\dagger}$
264	26	238.7	292~264	$[\text{M} - 10 \text{CO}]^{\dagger}$
236	22	211.0	264~236	$[\text{M} - 11 \text{CO}]^{\dagger}$
208	13	183.3	236~208	$[\text{M} - 12 \text{CO}]^{\dagger}$
				$\equiv [\text{Mn}_3\text{N}_2\text{CH}_3]^{\dagger}$
305	15			$[\text{Mn}_3(\text{CO})_5]^{\dagger}$
277	57			$[\text{Mn}_3(\text{CO})_4]^{\dagger}$
249	15	223.8	277~249	$[\text{Mn}_3(\text{CO})_3]^{\dagger}$
221	6	196.1	249~221	$[\text{Mn}_3(\text{CO})_2]^{\dagger}$
193	3			$[\text{Mn}_3(\text{CO})]^{\dagger}$
165	30			Mn_3^{\dagger}
110	53	73.3	165~110	Mn_2^{\dagger}
55	52			Mn^{\dagger}
206	19			$[\text{Mn}_3\text{N}_2\text{CH}]^{\dagger}$ (?)
181	39	157.5	208~181	$[\text{Mn}_3\text{NH}_2]^{\dagger}, \text{Mn}_3\text{O}^{\dagger}$ (?)
179	36			$\text{Mn}_3\text{N}^{\dagger}$ (?)
124	11			$\text{Mn}_2\text{N}^{\dagger}, [\text{Mn}_2\text{CH}_2]^{\dagger}$ (?)

^a T_0 120 °C, T_E 120 °C. Intensitäten isotopenkorrigiert. - Hochaufgelöste Massen: M^{\dagger} (543.7796; -4.9 ppm), $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\dagger}$ (459.7989; 2.7), $[\text{M} - 4 \text{CO}]^{\dagger}$ (431.8029; 0.4), $[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\dagger}$ (403.8082; 1.2), $[\text{M} - 6 \text{CO}]^{\dagger}$ (375.8322; -1.9), $[\text{M} - 7 \text{CO}]^{\dagger}$ (347.8360; -5.9), $[\text{M} - 8 \text{CO}]^{\dagger}$ (319.8242; 3.2), $[\text{M} - 9 \text{CO}]^{\dagger}$ (291.8278; -1.4), $[\text{M} - 11 \text{CO}]^{\dagger}$ (235.8397; 5.2), $[\text{M} - 12 \text{CO}]^{\dagger}$ (207.8436; -8.0)

b) $Mn_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ und $Re_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ — stabile Organometall-Derivate von Diazomethan

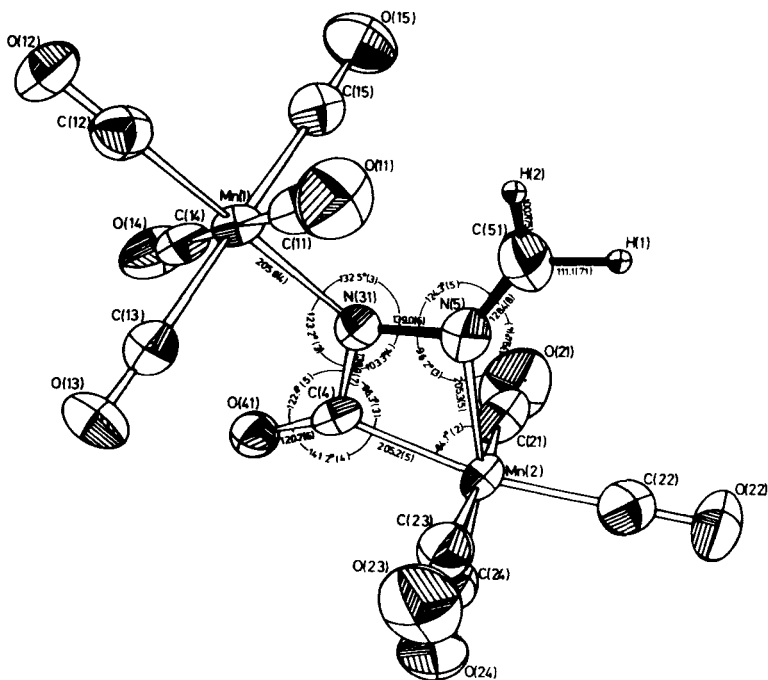
In 28 bzw. 26 % Ausbeute werden unter den Umsetzungsprodukten hellgelbe, gut kristallisierende, luftbeständige und im festen Zustand bis ca. 115-120 °C auch thermisch stabile Koordinationsverbindungen isoliert, denen die Elementaranalysen sowie die hochaufgelösten Massenspektren die Summenformeln $C_{11}H_2Mn_2O_{10}$ [(IIa): M= Mn; (IIb): M= Re] zusprechen. Die osmometrischen Molekülmassebestimmungen bestätigen ebenfalls das Vorliegen zweikerniger Neutralverbindungen. Das von HIEBER und WAGNER aufgefundene Carben-Insertionsprodukt $(CO)_5MnCH_3^{443,481,482}$ tritt bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht unter den Endprodukten der Umsetzung auf; auch $(CO)_5ReCH_3$ konnte nicht nachgewiesen werden.

Das im 1H -NMR-Spektrum der Mangan-Verbindung (IIa) ($[D_6]Aceton$) auftretende, bei $\tau = 2.50$ ppm zentrierte AB-System ($\tau_HA = 2.25$ ppm, $\tau_HB = 2.76$ ppm; $J_{HAHB} = 6.4$ Hz; Auswertung nach 1. Ordnung: $\Delta\nu_0/J = 4.9$) weist auf das Vorliegen der chemisch unveränderten Methylengruppe des Diazomoleküls hin. Da jedoch die Infrarot-Spektren (Tab. 46) zu einander widersprechenden Aussagen über die Konstitution der Verbindungen führten, wurde an (IIa) eine vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durchgeführt⁴⁴⁸. Sie bewies, daß intaktes Diazomethan in einen Zweikernkomplex eingebaut ist, wo es als Teil eines ungewöhnlichen Vierrings (der durch Umwandlung einer Metall—Carbonyl-Gruppe in eine Acyl-Funktion zustandekommt) eine $Mn(CO)_5$ - mit einer $Mn(CO)_4$ -Gruppe verknüpft. Das Brückenligandensystem ist einschließlich seiner beiden röntgenographisch lokalisierten Wasserstoffatome koplanar. Letztere sind diastereotop, was 1H -NMR-spektroskopisch bestätigt wurde.

Anhand dieser Strukturdaten lassen sich auch die Infrarot-Spektren interpretieren: Die intensiven Banden zwischen 1550 und 1600/cm [KBr, vgl. Tab. 46] sind den Valenzschwingungen der ketonischen CO- bzw. der $N=CH_2$ -Gruppen zuzuordnen.

Von den für ein Molekül der Symmetrie C_s aufgrund der Schwingungsanalyse möglichen neun IR-aktiven Valenzschwingungen ($7A' + 2A''$) der terminalen Carbonyl-Gruppen treten acht als separierte Banden auf [Cyclohexan; vgl. Tab. 46 und Abb. 10].

Kristalldaten von $Mn_2(CO)_{10}[N_2CH_2]$: Gelbe, monokline Kristalle (aus Methylchlorid/Aceton 1:1; $-35\text{ }^\circ\text{C}$); $a = 1052.6(3)$, $b = 1062.0(1)$, $c = 1429.5(7)$ pm; $\beta = 93.62(5)^\circ$; Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/c$; $Z = 4$. 2932 unabhängige, von Null verschiedene Reflexdaten (MoK α -Strahlung); $R = 4.6\%$



Wie aus der starken Entschirmung der CH_2 -Protonen im Vergleich zu freiem Diazomethan (τ_{CH_2} : 6.80 ppm; CCl_4 , $^{100}^\circ$) her-

vorgeht, erfolgt die Komplexierung hauptsächlich über den σ -Donor-Charakter des Diazomoleküls.

Die zu den cyclischen Diazomethan-Komplexen führenden Reaktionen sind die ersten Beispiele für die Koordination von Diazomethan an Metall-Zentren über seine beiden Stickstoffatome. Sie macht deutlich, daß der Basizität des Kohlenstoffatoms nicht unbedingt die Schlüsselfunktion der besonderen Reaktivität von Diazomethan gegenüber Metallverbindungen zukommen muß. Die primären Reaktionsschritte können sich ebenso ausschließlich an der Diazo-Funktion abspielen, sofern die strukturellen Voraussetzungen hierfür seitens der Organometall-Komponente gegeben sind.

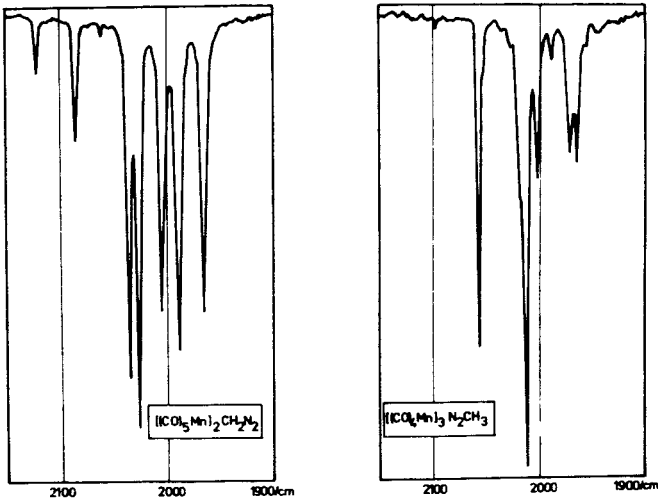


Abb. 10. IR-Spektren (CO-Valenzschwingungsbereich) von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{CH}_2\text{N}_2]$ und $\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}[\text{N}_2\text{CH}_3]$

Tab. 46. Charakteristische Infrarot-Daten der Reaktionsprodukte aus dem System (CO);MB/CH₂N₂
(M= Mn, Re)

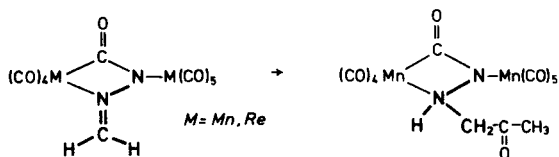
Verbindung	v(Metall—)CO-Frequenzen	VN--N-Frequen- zen ^c	VC-O-Fre- quenzen
Mn ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂] ^a (I/a)	2122 s, 2086 m, 2062 ss, 2036 sst,		
	2027 sst, 2005 st-sst, 1988 sst, 1966 sst	1644 st	1575 s- sst
Mn ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂] ^b (I/a)	2129 s, 2086 s-m, 2076 m-st, 2056 sst, 2045 sst, 2028 st, 2000 sst(Sch), 1994 sst, 1958 st		
Re ₂ (CO) ₁₀ [CH ₂ N ₂] ^c (I/b)	2145 m, 2088 m-st, 2022 sst (Sch, ca. 2043), 1987 sst, br, 1937 sst, 1923 sst	1636 m	1569 st
Mn ₂ (CO) ₁₀ [Mn ₂ CH ₂ C(=O)CH ₃] ^a (III)	2122 s-m, 2086 m, 2036 sst, 2028 sst,	-	1532 m, 1511 st
	2006 sst, 1989 sst, 1966 sst	(VNB: 3280 s-m)	1663 m-st
Mn ₂ (CO) ₁₀ [N ₂ CH ₃] ^a (I)	2056 st-sst, 2018 m-st(Sch), 2012 sst, 2002 m, 1988 s, 1971 m, 1964 m		1586 s-s-s -
Re ₂ (CO) ₁₀ ^a (IV)	2145 ss, 2112 s, 2045 st, 2015 m, 1993 m-st,	-	-
	1975 s, 1965 s, 1957 ss, 1936 s-m		
Re ₂ (CO) ₁₀ ^{a, s19} (IV)	2143.5 ss, 2100 s, 2045 st, 2014 m, 1992 m (br), 1975 s, 1966 s, 1956 ss, 1936 s-m	-	-

^aCyclohexen. ^btetrachlorkohlenstoff. ^cNBr-Preßling.

c) $Mn_2(CO)_{10}[HN_2CH_2C(=O)CH_3]$ — ein formales Acetaldehyd-Additionsprodukt von $Mn_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$

Aus der Umsetzung von $(CO)_5MnH$ mit Diazomethan läßt sich bei sorgfältiger säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts zu 9 % ein weiterer, schwach hydrolyseempfindlicher Mangan-Komplex (III) isolieren. Die aus Diethylether kristallisierende, blaßgelbe, im festen Zustand luftstabile Verbindung besitzt die elementaranalytisch ermittelte Summenformel $C_{11}H_6Mn_2N_2O_{11}$. Den dimeren Charakter bestätigt die osmometrisch bestimmte Molekülmasse ebenso wie das Massenspektrum. Für die Konstitutionsaufklärung war entscheidend, daß sich das Lösungs-IR-Spektrum [Cyclohexan] im Bereich der (Metall—)Carbonyl-Gruppen mit dem Spektrum des vorher beschriebenen, röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Diazomethan-Derivats $Mn_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ exakt zur Deckung bringen läßt (Tab. 46). Den beiden Verbindungen liegen also dieselben Metallcarbonyl-Gerüste zugrunde. Der Komplex (III) enthält zusätzlich eine NH-Funktion, ausgewiesen durch eine scharfe Bande bei $3280/cm$ [KBr]. Das Massenspektrum weist neben dem relativ intensiven Molekül-Peak bei $m/e = 476$ die lückenlose Eliminierungsfolge von insgesamt zehn Carbonyl-Gruppen auf (Tab. 47). Wie im Falle der Stammverbindung $Mn_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ stellt auch hier das Bruchstück $[M - 9 CO]^+$ ($m/e = 224$) die Basislinie im Spektrum dar, was als weitere Bestätigung für das Vorliegen einer Zweikern-Struktur mit neun terminalen und einer acylischen Carbonyl-Funktion zu werten ist. Im 1H -NMR-Spektrum ($[D_6]$ Aceton) tritt neben einem Singulett bei $\tau = 8.23$ ppm, das einer Methylgruppe zugeordnet wird, ein Dublett bei $\tau = 7.35$ ppm auf, dessen Kopplungskonstante ($J_{NH,CH_2} = 5.6$ Hz) seine Interpretation als stickstoffgebundene Methylen-Gruppe nahelegt.

Aus den Spektraldaten folgt zwangsläufig ein Strukturvorschlag, der die Verbindung (III) als formales Acetaldehyd-Additionsprodukt von $Mn_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ formuliert. Demnach ist die ursprüngliche $N=CH_2$ -Funktion von (IIa) durch $C(=O)CH_3/H$ -Addition in eine (Acetyl)methylamino-Gruppe umgewandelt worden:



Tab. 47. Auszug aus dem Massenspektrum des Acetaldehyd-Additionsprodukts $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$ (III)^a

<i>m/e</i>	rel. Int. %	<i>m</i> *	Zerfalls-prozeß	Zuordnung
476	20			M^{\dagger}
448	10	421.6	476~448	$[\text{M} - \text{CO}]^{\dagger}$
420	7	393.8	448~420	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^{\dagger}$
392	7	365.9	420~392	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\dagger}$
		343.0	448~392	
364	54	338.0	392~364	$[\text{M} - 4 \text{CO}]^{\dagger}$
		315.5	420~364	
336	51	310.2	364~336	$[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\dagger}$
		233.3	336~280	
308	4	282.3	336~308	$[\text{M} - 6 \text{CO}]^{\dagger}$
280	97			$[\text{M} - 7 \text{CO}]^{\dagger}$
252	52	226.8	280~252	$[\text{M} - 8 \text{CO}]^{\dagger}$
224	100	199.1	252~224	$[\text{M} - 9 \text{CO}]^{\dagger}$
196	81	171.5	224~196	$[\text{M} - 10 \text{CO}]^{\dagger} \equiv \text{M}^*$
167	15	142.3	196~167	$[\text{M}^* - \text{N}_2\text{H}]^{\dagger} \equiv \text{Mn}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$
113	18	65.1	196~113	$[\text{M}^* - \text{MnN}_2]^{\dagger}$
55	78			Mn^{\dagger}

^a $T_0 = 130$, $T_E = 70$ °C. - Hochaufgelöste Massen: $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\dagger}$ (ber. 391.8885, gef. 391.8843), $[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\dagger}$ (ber. 335.8987, gef. 335.9000).

2.2 MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren der Verbindungen $M_2(CO)_{10}[CH_2N_2]$ [$M = Mn, Re$] und $Mn_3(CO)_{12}[N_2CH_3]$ weisen im oberen Massenbereich erwartungsgemäß übersichtliche Fragmentierungsfolgen auf, die im wesentlichen aus sukzessiven CO-Eliminierungen bestehen. Eine eingehende, mit *K.K.MAYER* (Universität Regensburg) in Angriff genommene Untersuchung von Fragment-Ionen durch Hochauflösung ist noch nicht vollständig abgeschlossen und wird in einer getrennten Arbeit publiziert⁵⁵. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage nach konkurrierenden CO/N₂-Abspaltungsschritten. Da auch der niedere Massenbereich analysiert wird, handelt es sich hierbei um die erste komplette Hochauflösungsstudie einer metallorganischen Komplexverbindung, weshalb an dieser Stelle Detailergebnisse nicht vor-gegriffen werden.

2.3 VERSUCH EINER DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Für eine Erklärung der gefundenen Reaktionsprodukte sind wie für die Diazoalkan/ $(\eta-C_5H_5)M(CO)_3H$ -Systeme [$M = Mo, W$] mehrere Primärschritte in Betracht zu ziehen:

□ Die 1.3-Insertion führt zu einer $(CO)_5M-N=N-CH_3$ -Spezies, die sich unter CO-Eliminierung zum $(CO)_4Mn^2N=N-CH_3$ -Derivat stabilisieren könnte. Letzteres ist isoelektronisch mit dem bekannten, thermodynamisch stabilen Tetracarbonylnitrosylmangan, $(CO)_4Mn(NO)$, und entspricht formal den Komplexen $(\eta-C_5H_5)M(CO)_2[N_2CH_3]$ [$M = Mo, W$]. Da unter den Produkten nur $Mn_3(CO)_{12}[N_2CH_3]$ als Methandiazo-Komplex auftritt, muß angenommen werden, daß sich $(CO)_4Mn[N_2CH_3]$ unter Anlagerung weiterer $Mn(CO)_4$ -Fragmente in Form des dreikernigen Moleküls stabilisiert. Dies wiederum ist im Einklang mit einer Beobachtung von *KING*, wonach auch $(CO)_4Mn[N_2C_6H_5]$ eine instabile Substanz ist⁵³.

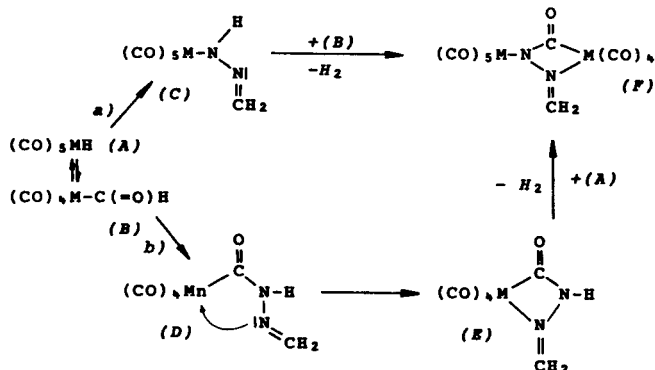
□ Unter Carbonyl-Substitution würde sich zunächst ein Diazo-methan-Komplex $(CO)_4M(H)[N_2=CH_2]$ bilden, der aufgrund seiner

Hydrid-Funktion mit überschüssigem $M(\text{CO})_5\text{H}$ rasch zu einem dimeren Produkt $(\text{CO})_4\text{M}[\text{N}_2=\text{CH}_2]-\text{M}(\text{CO})_5$ abreagieren sollte. Da Verbindungen mit dieser Konstitution nicht aufgefunden wurden, gibt es für eine einleitende CO-Substitution an $(\text{CO})_5\text{MH}$ [$M = \text{Mn}, \text{Re}$] keine Stütze.

□ Die Bildung des cyclischen Diazomethan-Derivats $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{CH}_2\text{N}_2]$ läßt sich in befriedigender Weise nur unter der Annahme der unlängst von *BROWN* aufgrund kinetischer Studien postulierten Formyl-Spezies $(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ erklären ^{78,79}, die mit $(\text{CO})_5\text{MnH}$ im Gleichgewicht steht: Dabei verbleiben immer noch zwei idealisierte Reaktionswege, zwischen denen nicht unterschieden werden kann:

a) Eine bereits für das System $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_5\text{H}$ /Diazomalonsäure-diethylester nachgewiesene einleitende 1.1-Insertion ergibt einen Imino-amido-Komplex $(\text{CO})_5\text{M}-\text{N}(\text{H})-\text{N}=\text{CH}_2$ (C), der mit der Formyl-Form $(\text{CO})_4\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ (B) unter H_2 -Eliminierung zum Cycloadditionsprodukt " $\text{M}_2(\text{CO})_{10}[\text{CH}_2\text{N}_2]$ " (F) abreagiert.

b) Umgekehrt könnte sich zuerst Diazomethan an $(\text{CO})_4\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ (B) addieren (D, E); unter nachfolgender H_2 -Abspaltung kommt es dann zum Aufbau der Zweikernsysteme.

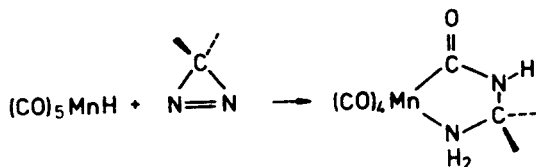


Voraussetzung für das Zutreffen eines der beiden Vorschläge ist die Existenz des analogen Formyl-Rhenium-Systems $(\text{CO})_4\text{Re}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, das bisher noch nicht nachgewiesen werden

konnte. Es sei ausdrücklich betont, daß das hier dargestellte Schema nur plausible Möglichkeiten über den Reaktionsablauf beinhaltet; kinetische Untersuchungen liegen nicht vor und dürften sich allein wegen der Komplexizität des $(\text{CO})_5\text{MnH}/(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ -Systems^{76,77} schwierig gestalten.

Das formale Acetaldehyd-Additionsprodukt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2]$ ist mit der gerechtfertigten Annahme einer Acylspezies $(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2$ erklärbar, die sich mit dem aus $(\text{CO})_5\text{MnH}$ und Diazomethan gebildeten $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2$ ins Gleichgewicht setzt⁷⁵ und das cyclische Diazomethan-Derivat $(\text{CO})_{10}\text{Mn}_2[\text{CH}_2\text{N}_2]$ acyliert. Es ist auch möglich, daß eine direkte Acetaldehyd-Addition erfolgt, denn FISCHER und AUMANN konnten in einem vergleichbaren System freien Acetaldehyd nachweisen⁵⁰¹.

Im Zusammenhang mit Diazomethan-Reaktionen von Pentacarbonylhydridomangan sei auch auf das Verhalten der konstitutionsisomeren Diazirine hingewiesen, das BECK und Mitarbeiter am Beispiel des Pentamethyldiazirins untersucht haben: Hierbei kommt es wie bei Aziridin¹⁷ und anderen Dreiring-Heterocyclen³⁸ zur Ringspaltung und Bildung eines einkernigen cyclischen Carbamoyl-Komplexes³⁹. Demnach unterscheidet sich das Diazirin in seiner Reaktivität gegenüber einem Metallhydrid grundlegend vom Diazomethan.



Da sich dasselbe Produkt auch bei Verwendung des entsprechenden Diaziridins bildet, nimmt man an, daß das Azo-Substrat zunächst durch den Hydrido-Komplex $(\text{CO})_5\text{MnH}$ hydriert wird und dann die typischen Diaziridin-Reaktionen zeigt^{117,109,191}.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit weist anhand zahlreicher Beispiele nach, daß Diazoalkanen eine vielseitige präparative Anwendbarkeit in der metallorganischen Komplexchemie zukommt. Sie eignen sich nicht nur zum Aufbau von Metallkomplexen bereits bekannter Verbindungsklassen, deren synthetische Methoden sie bereichern, sondern vermitteln auch erste Synthesewege zu neuen Komplexsystemen. Hierfür ist die Darstellung der Methylen-Komplexe $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$] ein typisches Beispiel. Die 76 neuen, aus Diazoalkanen dargestellten Organometall-Verbindungen gehören den folgenden Stoffklassen zu:

A) STICKSTOFFFREIE VERBINDUNGEN

Carben-Komplexe^{18, 57, 105}

μ -Methylen-Komplexe¹¹⁹⁻¹²¹

μ -Methylidin-Komplexe^{411, 412}

Alkyl-Komplexe⁴⁵¹

Olefin-Komplexe⁵⁷

Acetylen-Komplexe⁴¹²

Carben-Additionsprodukte (Metallacyclen)¹⁹²

σ -Halogencyclopentadienyl-Komplexe²⁵²

π -Halogencyclopentadienyl-Komplexe^{252, 268}

π -(1-Halogenindenyl)-Komplexe²⁶³

Halogenierte Sandwichkomplexe vom Ferrocen-Typ²⁵⁰

B) STICKSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN

Distickstoff-Komplexe²¹⁷

σ -koordinierte Diazoalkan-Derivate^{194, 451}

Cyclische Diazoalkan-Derivate⁴⁴⁸

Alkandiazo-Komplexe^{449, 450}

Ketimin-Komplexe^{57, 509}

Iminoamid-Komplexe⁴⁵¹

Dabei ist die von Diazocyclopentadien und dessen Derivaten bzw. Diazoinden ausgehende Synthese der η^5 -Halogencyclopenten-

tadienyl- sowie η^5 -Halogenindenyl-Komplexe vom Cymantren-Typ an Einfachheit und in den meisten Fällen auch an Ergiebigkeit nicht mehr zu überbieten. Ihre Bildung verläuft über σ -Halogencyclopentadienyl-Zwischenstufen, die in einigen Fällen isoliert werden können. Im Zuge der repetierenden Cyclopentadienylierung sind aus $(CO)_4FeX_2$ -Systemen hetero-Dihalogenferrocene erhältlich.

Acyclische Diazoverbindungen bilden bevorzugt Carben- und μ -Methylen-Komplexe, falls die Metallsubstrate nicht zur Carben-Insertion befähigte Metall-Hydrid- oder Metall-Halogen-Funktionen enthalten und dann hauptsächlich zu Alkyl- und/oder Alkandiazo-Komplexen reagieren. Die Bildung cyclischer Carben-Additionsprodukte ist an das Vorliegen zusätzlicher basischer Zentren in der Diazokomponente gebunden: So ergeben Diazoester-Derivate im Zuge von {2+3}-Carben-Additionen fünfgliedrige Metallacyclen.

Komplexierte Carbine sind bei der Verwendung α -mercurierter Diazoalkane zu erwarten. Aus den Umsetzungen von Diazoessigester-Derivaten mit Bromo-pentacarbonylmangan resultieren neben Acetylen-Komplexen auch Koordinationsverbindungen mit verbrückten Carbin(Methylidin)-Liganden.

Vereinzelte lassen sich auch die unfragmentierten Diazomoleküle an Übergangsmetallzentren fixieren. Diese 1:1-Addukte sind gewöhnlich ziemlich instabile Substanzen, was auf ihren dominierenden Primärstufen-Charakter in der metallorganischen Chemie der Diazoalkane hinweist.

Das breite und sich über den gesamten Bereich der metallorganischen Komplexchemie erstreckende Produktspektrum soll jedoch nicht verbergen, daß reaktionsmechanistische Prinzipien gegenwärtig nur in groben Ansätzen erkennbar sind. Viele Detailfragen harren noch ihrer vermutlich schwierigen Klärung. Die Zukunft der metallorganischen Diazoalkan-Chemie muß daher über die aussichtsreiche präparative Fortentwicklung hinaus auch eingehenden mechanistischen Studien gewidmet sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK

Alle im Zusammenhang mit der Darstellung von Metallkomplexen stehenden Arbeiten wurden in Stickstoff-Atmosphäre (Schlenkrohr-Technik) durchgeführt. Geschlossene Apparaturen wurden über Quecksilber-Rückschlagventile an die Abgasleitung angeschlossen. Tieftemperatur-Reaktionen wurden in thermostatisierbaren Schlenk-Gefäßen (Abb. 10) durchgeführt, die an ein externes Kühlsystem (LAUDA UK 75 DL oder LAUDA K 120 W) angeschlossen waren. Die Temperatursteuerung erfolgte gegebenenfalls über einen Programmgeber LAUDA P 250. Für Photoreaktionen im präparativen Maßstab wurde eine Tauchlampenapparatur (Inhalt 200 ml) mit Innen- und Außenkühlung verwendet (Abb. 11); als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/ Z 1 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau.

Die Umsetzungen von Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)hydrido-wolfram mit den aliphatischen Diazoverbindungen wurden wegen dessen besonderer Lichtempfindlichkeit³⁷⁶ im abgedunkelten System durchgeführt.

Soweit nicht anders beschrieben, erfolgte die chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte an wassergekühlten Säulen (Säulentemperatur 10-15 °C). Für Chromatographien bei tieferen Temperaturen (0 - -20 °C) wurde ein Kryostat HAAKE KT 33 eingesetzt. Als stationäre Phasen wurden verwendet:

- a) Kieselgel 60, Akt. II-III (Merck 7734; 0.063-0.200 mm); 10 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum entgast und mit Stickstoff beladen
- b) Kieselgel 60, Akt. I (wie a), nur zusätzlich bei ca. 150 °C im Hochvakuum 10 h ausgeheizt)
- c) Aluminiumoxid neutral, Akt. Super I nach Brockmann (Typ W 200 der Fa. Woelm-Pharma, Eschwege/Harz; ausgeheizt wie b)).

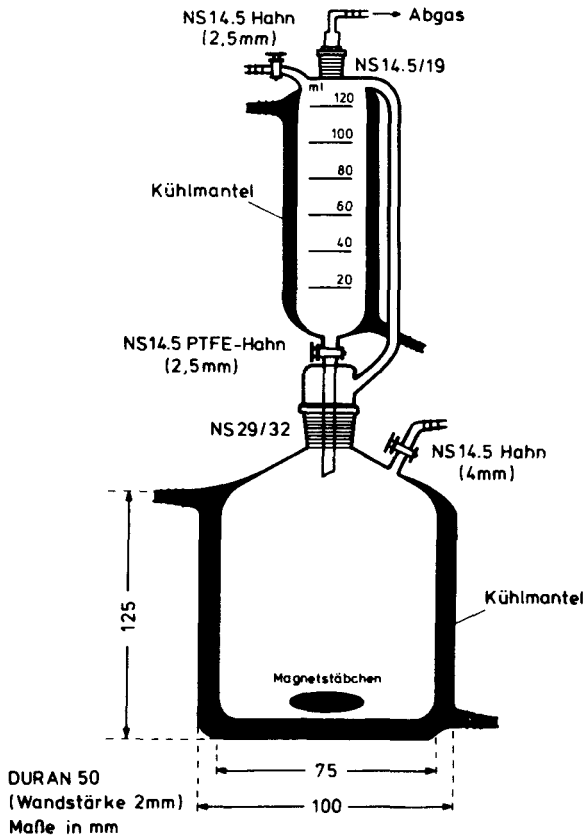


Abb. 10.

Versuchsanordnung für Tieftemperatur-Reaktionen

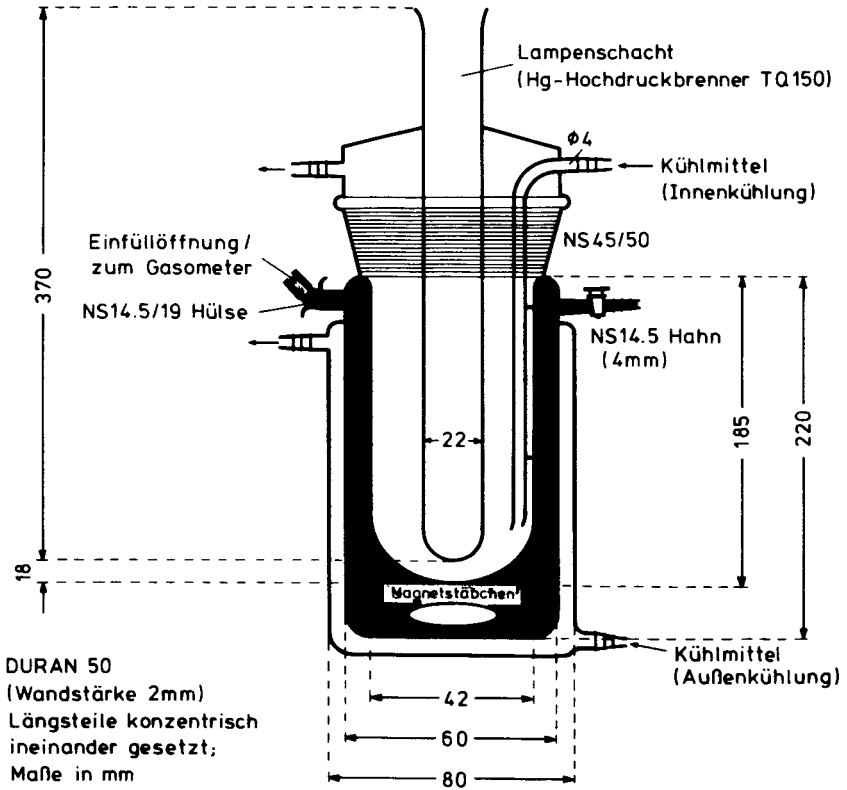


Abb. 11.
Apparatur für präparative Photoreaktionen

Die Kristallisation der Komplexverbindungen erfolgte in der Regel bei -35°C aus möglichst konzentrierten Lösungen; Mutterlaugen wurden sofort nachkristallisiert, bis die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Kristallfraktionen von denjenigen der Reinprodukte eine Abweichung von mehr als $1-2^{\circ}\text{C}$ aufwiesen. Die Ausbeuten beziehen sich auf die vereinigten Kristallfraktionen.

Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen wurden nach der Diffusionsmethode im Zweischenkelgefäß bei -18°C gezüchtet, dessen eine Seite mit ca. 25 g ausgeheiztem Kieselgel 60 als Lösungsmittelabsorbens beschickt war. Für die Züchtung von Einkristallen wurden dieselben Lösungsmittelgemische wie für die Umkristallisation zur Gewinnung der analysereinen Präparate verwendet.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte aller Metallkomplexe wurden in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Schmelzpunktapparatur BÜCHI SMP-20 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $1-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bestimmt.

Alle neuen Komplexverbindungen sind, falls nicht anders vermerkt, zumindest mehrere Monate bei -35°C unter Ausschluß von Sauerstoff haltbar.

B. REAGENZIEN UND LABORPRÄPARATE

Für die Darstellung der organischen und metallorganischen Ausgangsverbindungen war die Qualität handelsüblicher Chemikalien im allgemeinen ausreichend; sie wurden daher ohne weitere Reinigung eingesetzt. Im folgenden sind diejenigen Reagenzien, für die ein besonderer Reinheitsgrad erforderlich ist, unter Angabe der Bezugsquellen alphabetisch aufgeführt:

- Acetylessigsäure-t-butylester (Fieser 1, 83; Aldrich)
- Diazoessigsäureethylester (purum; Fluka. Das Präparat enthält beträchtliche Mengen N-Ace-

tyl-N-nitrosoglycinethylester
und muß vor Verwendung vakuum-
destilliert werden [Kp. 28-30 °C/
3 Torr]).

- Decacarbonyldimangan (Pressure Chemical; HV-Sublimation 35°C)*
- Decacarbonyldirhenium (Pressure Chemical; HV-Sublimation 45°C)*

- 5.5-Dimethyl-1.3-cyclohexandion ("Dimedon") (99%; Aldrich)
- N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff (purissimum; Fluka. Die zur Stabi-
lisierung gegen den Diazoethan-
Zerfall zugesetzte Essigsäure wird
durch gründliches Waschen mit Was-
ser entfernt. Das vakuumgetrockne-
te Präparat wird anschließend aus
warmem Methanol umkristallisiert
[Schmp. 103-104 °C, Zers.]).
- Glycinmethylester-Hydrochlorid (Fp. 175 °C/Zers.; Fluka)
- Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram (Pressure Chemical;
HV-Sublimation 30-45 °C)*
- N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid ("Diazald", 99%; Aldrich)
- 4-Nitrophenyllessigsäureethylester (z.Synth.; Merck)

- Octacarbonyldicobalt (z.Synth.; Merck)
- Pentacarbonyleisen (98 %; Merck. Destillation über Alumini-
umoxid im N₂-Strom [Kp. 100-102
°C/Normaldruck])
- Rhodium(III)-chlorid-3-Hydrat (Degussa; 37.8-38.3 % Rh)
- Tricarbonylchloroiridium dimer (Schmp. 235 °C, Zers; Ventron)
- Tricarbonyl-η-methylcyclopentadienylmangan ("Methylcymantren";
Pressure Chemical. Reinigung durch
Vakuumdestillation über Aluminium-
oxid [Kp. 104-105 °C/10 Torr])*
- 1.1.1-Trifluorethylamin-Hydrochlorid (Fp. 220-222 °C; Aldrich)

*Pressure Chemical Company, 25 Smallman Street, Pittsburgh, Penn-
sylvania 15201 (USA)

Die kommerziell nicht erhältlichen Laborpräparate sind versehen mit den Literaturzitaten der angewendeten Arbeitsvorschriften nachfolgend in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet. Geringfügige Abänderungen der Literaturvorschriften oder zusätzliche Reinigungsoperationen sind in Klammern angegeben. Mit * gekennzeichnete Verbindungen müssen wegen ihrer geringen Haltbarkeit unmittelbar vor Gebrauch dargestellt werden.

Für den Umgang mit den teils toxischen und gelegentlich explosiven Diazoalkanen ist insbesondere bei deren Destillation besondere Vorsicht geboten. Auch auf die bekanntermaßen cancerogene Wirkung der N-Nitrosamine sei erneut hingewiesen.

- Acetonhydrazon³⁰¹
- Anisaldehydhydrazon³⁰²
- Benzaldehyd-tosylhydrazon³⁰³
- Benzilmonohydrazon³⁰⁴
- Benzophenonhydrazon³⁰⁵ (20 g Benzophenon, 7 g 80 %iges Hydrazinhydrat, 5 ml absol. Ethanol 6 h bei 150 °C im evakuierten Einschlußrohr; Schmp. 98 °C [aus Ethanol])
- Benzoylphenyldiazomethan ("Azibenzil")³⁰⁶
- Bis(tert.-butoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber³⁰⁷
- Bis(μ -chloro-dicarbonylrhodium)³⁰⁸ [Normaldruckverfahren bei 140 - 180 °C]
- Bis(p-chlorphenyl)diazomethan³⁰⁹
- Bis(cyclopentadienyl)mangan^{312, 313, 314}
- Bis(ethoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber³¹⁵
- Bis(p-methoxyphenyl)diazomethan³¹⁶
- Bromo-pentacarbonylmangan³¹⁷
- Campherchinonmonohydrazon³¹⁸
- p-Chlorbenzophenonhydrazon³²⁰
- (p-Chlorphenyl)phenyldiazomethan³²⁰

- *Cyclopentadien³²¹
- Cyclopentadienylnatrium³²²
- Cyclopentadienylthallium³⁷⁹
- Diacetylmonohydrazon³²³
- ω-Diazoacetophenon³²⁴
- 3-Diazo-2-butanon³²³
- Diazocampher³²⁵
- *Diazocyclopentadien³²⁶ [Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol]
- Diazodimedon (2-Diazo-5.5-dimethyl-1.3-cyclohexandion)³²⁷
- Diazoessigsäure-tert.-butylester³²⁸
- Diazoessigsäure-methylester³²⁹
- *Diazoethan (Lösung in Diethylether)³³⁰
- 9-Diazofluoren³³¹
- Diazomalonsäure-diethylester³²⁸
- Diazomalonsäure-dimethylester³⁷⁴
- Diazomethan (ethanolfreie Lösung in Diethylether, 0.20-0.25M; mehrwöchige Aufbewahrung bei -35 °C ist ohne beträchtliche Zersetzung möglich)³³²
- *1-Diazo-1-phenylethan³⁶³
- *2-Diazopropan (Lösung in Diethylether)³³³
- Dibromo-tetracarbonyleisen³³⁵ (Aufbewahrung bei -35 °C unter N₂-Schutz)
- Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)cobalt³³⁶ [Chromatographie des vakuumdestillierten Rohprodukts an Kieselgel (Akt. I)/n-Pentan zur Entfernung von Dicyclopentadien (gelber Vorlauf)]
- Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)iridium³⁵⁷
- 4.4'-Dichlorbenzophenonhydrazon³³⁷
- 2.5-Dijod-1-diazocyclopentadien²³⁷
- 4.4'-Dimethoxybenzophenonhydrazon³¹⁶
- Diphenyldiazomethan³³⁸ [Kristallisation aus n-Pentan/-35 °C; Schmp. 28 °C]
- Diphenylessigsäurechlorid³³⁹
- Diphenylketen³³⁹
- Enneacarbonyldieisen³⁴²
- Ethoxycarbonyl-diazomethylsilber³⁴³
- Ethoxycarbonyl(4-nitrophenyl)diazomethan³⁴⁴

- 9-Fluorenonhydrazon³⁴⁶
- (4-Methoxyphenyl)diazomethan³⁰²
- 4-Methylbenzophenonhydrazon³³⁰
- N-Methyl-N-nitrosoharnstoff [Umkristallisation aus Methanol; Schmp. 124 °C (Zers.)]³⁴⁰
- (4-Methylphenyl)phenyldiazomethan³⁴⁹
- Nitrobenzaldehydtosylhydrazon³⁰²
- (4-Nitrophenyl)diazomethan³⁷⁷
- (4-Nitrophenyl)phenyldiazomethan (Zers. 80 °C)³⁵⁰
- [3-Oxo-3-phenyl-1-propanal]-Natriumsalz³⁵¹
- Pentacarbonyl-chloromangan³⁵²
- Pentacarbonyl-hydridomangan [im Hochvakuum zuerst über Granusic A abdestilliert und dann dreifach umkondensiert]³⁴⁰
- Pentacarbonyl-hydridorhenium [wie (CO)₅MnH nachgereinigt]³⁴⁷
- *Phenyldiazomethan³⁰²
- Tetracarbonyl-dijodo-eisen³³⁵
- 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadienonhydrazon³⁵⁴
- 1.2.3.4-Tetrachlor-diazocyclopentadien³⁵⁴
- Tetracarbonyl(σ-heptafluor-n-propyl)jodo-eisen³⁰⁰
- (Tricarbonyl)chloro(η-cyclopentadienyl)molybdän³⁶⁴
- Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)deuterowolfram³⁵⁵
- Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)hydridomolybdän (resublimiert)^{356, 376}
- Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)hydridowolfram (resublimiert)^{356, 376}
- Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)mangan ("Cymantren") [20 g im Hochvakuum sublimiertes (C₅H₅)₂Mn im 0.5-l-Rollautoklaven bei einem Anfangsdruck von 300 atm Kohlenmonoxid und einer Betriebstemperatur von 90-110 °C innen; Reaktionsdauer 20 h vgl.³⁵⁰]
- Stickstoffmonoxid-Gas wurde im Kippschen Gasentwickler aus Natriumnitrit-Stangen (Riedel-de Haen) und halbkonzentrierter Schwefelsäure dargestellt³⁷³ und durch Passieren zweier auf ca. -40 °C gekühlter U-Rohre von Stickstoffdioxid sowie Wasser befreit. Mitgerissene Säuredämpfe werden zuletzt im Ätzkali-Turm absorbiert.

□ Die Tetrahydrofuran-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ sowie $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ wurden aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ bzw. $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ nach E.O.FISCHER und M.HERBERHOLD³⁸² dargestellt und unmittelbar danach in THF-Lösung weiterverarbeitet. Bei Verwendung der in Abb. 11 gezeigten Photolyseapparaturs können bis zu ca. 2 g Ausgangsmaterial innerhalb von etwa 8 h zu 95 % in die entsprechenden THF-Komplexe übergeführt werden (Reaktionstemperatur ca. +10 °C).

□ Der Gehalt der Diazomethan-Lösungen³³² wurde titrimetrisch mit 0.2N etherischer Benzoesäure-Lösung und Rücktitration un-
verbraucher Säure mit 0.1N NaOH bestimmt (Indikator Phenolphthalein)³⁸³.

Die Arbeitsvorschriften für folgende Ausgangsverbindungen wurden zur Erzielung höherer Ausbeuten oder durch Vereinfachung modifiziert:

□ Pentacarbonyl-jodomangan, $(\text{CO})_5\text{MnJ}$

3.90 g (10 mMol) feingepulvertes Decacarbonyldimangan und 2.70 g (10.6 mMol) Jod werden in einem evakuierten 100-ml-Bombenrohr langsam auf 110±3 °C erhitzt und 15 h bei dieser Temperatur belassen. Vom erkalteten rotbraunen Rohprodukt wird zuerst unumgesetztes Jod im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgedampft. Pentacarbonyl-jodomangan sublimiert in rubinroten, lichtbrechenden Kristallen rasch im Hochvakuum bei 45 °C. Ausb. 5.35 g (83 %). Dunkelrotfärbung ab 118 °C bei teilweiser Sublimation; bei höheren Temperaturen Zersetzung unter Abgabe gelber Dämpfe; kein Schmelzpunkt bis 250 °C [Lit.³⁷⁸; Schmp. 115 °C (Zers.)]. - Diese Arbeitsvorschrift ist im präparativen Maßstab ausgelegt und optimiert das von E.O.BRIMM und Mitarbeitern angegebene Verfahren³⁷⁸.

C_5JMNO_5 (321.9)

Ber. C 18.66 H 0.00 Mn 17.07

Gef. C 18.75 H 0.13 Mn 17.17

□ Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)rhodium, (η -C₅H₅)Rh(CO)₂

Die hier wiedergegebene Arbeitsvorschrift basiert auf dem von E.O.FISCHER und K.BITTLER aufgefundenen Syntheseverfahren^{365,366} und modifiziert die von J.KNIGHT und M.J.MAYS verbesserte Methode³⁶⁷ geringfügig: 7.78 g (20 mMol) Bis(μ -chloro-dicarbonylrhodium) und 16.2 g (60 mMol) sublimiertes Cyclopentadienylthallium werden in 300 ml n-Pentan-Suspension 15 h unter Licht- und Luftausschluß und Rühren bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt. Nach Filtration (G3-Fritte mit Filterwatte) engt man die intensivgelbe Lösung im Wasserstrahlvakuum ein und kondensiert das zurückbleibende, mit braungrünen Zersetzungsprodukten verunreinigte orangegelbe Öl im Hochvakuum bei ca. 40 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr um. Das Kondensat wird in 15 ml n-Pentan gelöst und durch Filtration über eine mit Filterwatte belegte G3-Fritte von wenig unlöslichen weißen Beiprodukten abgetrennt. Das Produkt ist im gefrorenen Zustand (-35 °C) unter N₂-Schutz unbegrenzt haltbar. Ausb. 7.1-7.6 g (80-85 %).

C₇H₅O₂Rh (224.0)

Ber. C 37.53 H 2.25

Gef. C 37.59 H 2.32

Molmasse 218 (osmometrisch in Benzol)

□ μ -Carbonyl-bis(carbonyl- η -cyclopentadienylrhodium) (Rh—Rh),
(η -C₅H₅)₂Rh₂(CO)₃

4.0 g (17.9 mMol) Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)rhodium werden in 70 ml Benzol 80 h unter Rückfluß gekocht. Bereits kurz nach Erreichen der Siedetemperatur setzt unter schwacher Gasabspaltung eine Farbvertiefung von hellorange nach hellrot ein. Das im Wasserstrahlvakuum zur Ölkonsistenz eingeeengte Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III; 30x2 cm). Mit n-Pentan/Benzol (5:1) eluiert man die gelboran-

ge Zone von unumgesetztem Ausgangscarbonyl $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$, das durch Abziehen des Laufmittels im Wasserstrahlvakuum als orangegelbes Öl isoliert wird. Ausb. 670 mg (17 %). Mit Benzol wird das dimere Produkt, $\mu\text{-CO}-[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$, als rasch wandernde tiefrote Zone entwickelt, aus der man durch Abziehen des Lösungsmittels 2.52 g (67 %) der zweikernigen Verbindung in mikrokristalliner Form erhält. - Schmp. 139 °C [Lit.^{368,372}; Schmp. 123 °C]. Der Identitätsnachweis wurde zusätzlich durch Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektrum geführt. IR [cm^{-1}]: νCO : 1963 sst, 1816 sst [KBr]; Lit.³⁶⁹: νCO : 1989, 1841 [n-Pentan]; Lit.³⁶⁶: νCO : 1961, 1812 [KBr].

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Rh}_2$ (420.0)

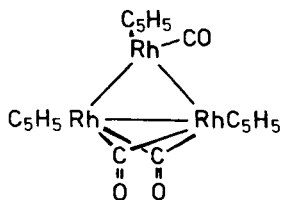
Ber. C 37.17 H 2.40

Gef. C 37.05 H 2.58

Molmasse 422 (osmometrisch in Benzol)

420 (MS)

Anwendung von siedendem Toluol oder siedendem 1.4-Dioxan führt, selbst bei kürzeren Reaktionszeiten, zur Bildung wechselnder Mengen brauner Zersetzungsprodukte bei gleichzeitiger Begünstigung der trimeren Carbonylrhodium-Verbindung $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_3$ mit der teilverbrückten Struktur^{370,371}:



Die hier gegebene Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\mu\text{-CO}-[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ ist die bisher optimalste. Gleichzeitig weist sie darauf hin, daß nicht vorwiegend die Einwirkung von Licht für die "Dimerisierung" von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$

zu $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$, verantwortlich ist (vgl. l.c.³⁶⁸). Die Originalarbeit (3wöchiges Stehen einer Petrolether-Lösung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ an der Luft³⁷²) gibt zwar keine Ausbeute an, doch bildet sich nach eigenen Beobachtungen das zweikernige Carbonyl $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$ unter diesen Bedingungen zu ca. 45 %. Die nicht näher spezifizierte Langzeitbestrahlung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ mit UV-Licht ergibt neben $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$; nur 5 % des "dimeren" Produkts³⁶⁹ (vgl. hierzu l.c.³⁶⁸).

o Tetrabrom-diazocyclopentadien

Tetrabrom-diazocyclopentadien wird in Abänderung einer von D.J. CRAM und Mitarb.²³⁷ gegebenen Vorschrift bereitet, wobei die Reingewinnung der explosiven Zwischenverbindung Diazocyclopentadien umgangen wird. Die Verbindung kann auf diese Weise gefahrlos im 20-g-Maßstab dargestellt werden.

Aus 14.2 g (0.2 Mol) Cyclopentadien nach der Vorschrift von M. REGITZ und Mitarb.³²⁶ synthetisiertes und im Wasserstrahlvakuum bei max. 25 °C von flüchtigen Anteilen befreites rohes Diazocyclopentadien wird ohne destillative Nachreinigung in 500 ml Acetonitril z.Synth. gelöst und unter magnetischem Rühren bei 15 °C innerhalb von 30 min portionsweise mit insgesamt 142.5 g (0.8 Mol) N-Bromsuccinimid z.Synth. versetzt. Die tiefbraune Lösung verdünnt man dann mit demselben Volumen Wasser und rührt kurzzeitig. Der schwarzbraune, durch Abdekantieren der überstehenden Lösung gewonnene mikrokristalline Niederschlag wird mit 100 ml Wasser gewaschen, in 1 l Diethylether aufgenommen und im Schütteltrichter mit 500 ml Wasser, dann zweimal mit je 250 ml 10%iger wässriger Natriumbisulfit-Lösung (pH 8) und zuletzt noch zweimal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Etherphase wird am Rotationsverdampfer eingengt, wobei die Diazoverbindung in Form dunkelgelber Nadeln oder

brauner Brocken anfällt. Ausb. 20.0 g (24.5 %, bezogen auf Cyclopentadien) nach Umkristallisation aus Diethylether. Durchscheinende, zentimeterlange gelbe Nadeln. Dunkelfärbung ab 145 °C, schlagartige Zersetzung bei 150 °C. Tetrabrom-diazocyclopentadien sublimiert im Hochvakuum bei 55 °C mit mäßiger Geschwindigkeit ohne jede Zersetzung. Wie Tetrachlor-diazocyclopentadien³⁵⁴ ist Tetrabrom-diazocyclopentadien auf Schlag nicht explosiv.

$C_5Br_4N_2$ (407.7)

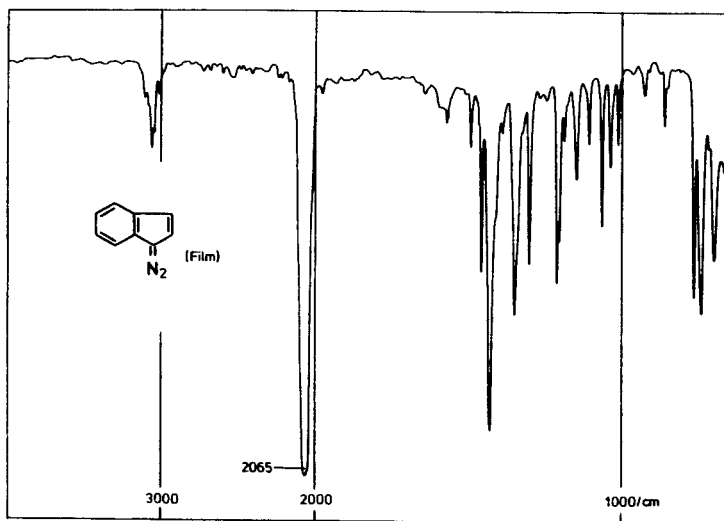
Ber. C 14.73 H 0.00 N 6.87

Gef. C 14.80 H 0.00 N 6.86

Molmasse 407 (osmometrisch in Chloroform)

[Lit.⁵³³: Schmp. 132 °C (Zers.)]

~~~~~



Beckman-IR 4240

Abb. 12. IR-Spektrum von Diazoinden (vgl. Arbeitsvorschrift auf Seite 227)

o Diazoinden

Diazoinden wurde zuerst von T.WEIL und M.CAIS<sup>2\*2</sup> in Form seines Phosphazins beschrieben, aber erst von D.REWICKI und Ch.TUCHSCHERER<sup>2\*3</sup> als Reinsubstanz dargestellt. Aufgrund unserer eigenen Erfahrungen scheint die Verbindung nicht explosiv zu sein. So unterzogen wir das Rohprodukt mehrfach in Mengen bis zu 10 g der Kurzwegdestillation (Kugelrohr) bei Temperaturen bis zu 150 °C, ohne Anzeichen einer Zersetzung feststellen zu können. Die Reinsubstanz destilliert unzersetzt bei 67 °C/5·10<sup>-3</sup> Torr<sup>2\*3</sup>. Reines Diazoinden bereiteten wir nach der folgenden modifizierten Arbeitsvorschrift:

46.4 g (0.4 Mol) Inden, 78.8 g (0.4 Mol) Tosylazid und 82 ml (57.8 g; 0.8 Mol) Diethylamin werden 4 Tage im Kühlschrank bei +6 °C stehen gelassen. Die zuletzt braunrote Mischung wird nach dem Verdünnen mit 200 ml Wasser viermal mit je 100 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden bis zur annähernden Neutralität (pH ≈ 8) mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das durch beträchtliche Mengen Tosylazid [ $v_{N_2}$  (Film): 2125/cm] verunreinigte Rohprodukt chromatographiert man in 30-ml-Portionen an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule (Akt. I; l= 70, Ø= 4 cm), wobei mit n-Pentan/Benzol (10:1) Diazoinden als rote Zone relativ rasch wandert. Tosylazid und andere Verunreinigungen bleiben am Säulenmaterial absorbiert (gelbe, sehr langsam wandernde Banden in der oberen Säulenhälfte). Das eingeengte Eluat wird im Hochvakuum bei ca. 40 °C von Inden befreit (ca. 25 % der Gesamtmenge). Das Produkt ist dann analysenrein. Gesamtausbeute ≈ 8 g (≈ 14 %). Die Reinheit des Präparats kann auch IR-spektroskopisch geprüft werden (Abb. 12), wobei sich Inden durch Banden um 2900/cm anzeigt. Tosylazid ist nach der Chromatographie nicht mehr nachweisbar.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (142.2)

Ber. C 76.04 H 4.25 N 19.71

Gef. C 76.50 H 4.42 N 19.76

## C. LÖSUNGSMITTEL

Die für präparative Arbeiten verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Rückflußkochen in Umlaufapparaturen absolutiert und stickstoffgesättigt. Der Reinheitsgrad und die Trockenmittel sind nachfolgend tabelliert. Den über Natrium und Natrium/Kalium-Legierung absolutierten

| Lösungsmittel                 | Reinheitsgrad         | Trockenmittel                                                                                                                               |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aceton                        | chem.rein             | Granusic B*                                                                                                                                 |
| Acetonitril                   | p.A.                  | 1. Granusic A;<br>2. Pottasche                                                                                                              |
| Benzol                        | chem.rein             | Na/K-Legierung                                                                                                                              |
| Chloroform                    | z.Synth.              | Granusic B*                                                                                                                                 |
| Cyclohexan                    | z.Synth.              | Natrium                                                                                                                                     |
| Diethylether                  | chem.rein             | Na/K-Legierung                                                                                                                              |
| 1,4-Dioxan                    | z.Synth.              | Natrium                                                                                                                                     |
| N,N-Dimethylformamid<br>(DMF) | z.Synth.              | Molekularsieb 3Å<br>(Merck; Periform,<br>etwa 2mm)<br><br>Aufbewahrung im ab-<br>gedunkelten Kolben <sup>3,81</sup>                         |
| Ethanol                       | 99.6 %, chem.<br>rein | Natrium/Phthalsäure-<br>diethylester                                                                                                        |
| n-Hexan, n-Heptan             | chem.rein.<br>(Roth)  | Na/K-Legierung                                                                                                                              |
| Methanol                      | chem.rein             | Magnesium (Grignard)                                                                                                                        |
| Methylenchlorid               | chem.rein             | Granusic B*                                                                                                                                 |
| n-Octan                       | z.Synth.              | Natrium                                                                                                                                     |
| n-Pentan                      | chem.rein<br>(Roth)   | Na/K-Legierung                                                                                                                              |
| Tetrahydrofuran (THF)         | z.Synth.              | Vortrocknung durch Ab-<br>destillation über Na-<br>trium; Nachreinigung<br>durch mehrtägige Umlauf-<br>destillation über Na/K-<br>Legierung |



|              |          |                                                                 |
|--------------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| Toluol       | z.Synth. | Natrium                                                         |
| Triethylamin | z.Synth. | Ätzkali; anschließende Rektifikation (Kp. 86-88 °C/Normaldruck) |

\*Granusic der Fa.T.J.Baker Chemicals

Lösungsmitteln wurde Benzophenon als  $H_2O/O_2$ -Indikator zugesetzt.

#### D. SPEKTREN

Für die Infrarot-, Elektronen- und Kernresonanz-Spektroskopie wurden UVASOLE der Fa.E.Merck, Darmstadt, verwendet, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs im Hochvakuum von Sauerstoffspuren befreit und beim Aufwärmen unter Normaldruck mit Stickstoff gesättigt wurden.

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Spektren mit folgenden Geräten aufgezeichnet:

- INFRAROT-SPEKTREN      Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; Frequenzangaben in  $cm^{-1}$ . - Intensitätsangaben sind wie folgt abgekürzt: *ss* sehr schwach, *s* schwach, *m* mittelstark, *st* stark, *sst* sehr stark; *br* breite Bandenform, *Sch* Schulter
- ELEKTRONENSPEKTREN      CARY-14-Recording-Spectrophotometer
- $^1H$ -NMR-SPEKTREN      VARIAN-Spectrometer T-60 und T-60 A (Betriebstemperatur ca. 33 °C). - Vor den  $\tau$ -Werten [ppm] hochgestellte Ziffern geben die Multiplizität

der Signale an (*m* Multiplett, *br* breite Bandenform); die nachgestellten Werte in Klammern sind die relativen Intensitäten. Falls nicht anders vermerkt, sind die chemischen Verschiebungen gegen int.-TMS standardisiert.

□ <sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN

Gerät BRUKER WH 90 (Betriebsfrequenz 22.63 MHz; Betriebstemperatur ca. 32 °C). Die  $\delta$ -Werte [ppm] sind gegen int.-TMS standardisiert; die Konzentrationen der vermessenen Proben betragen ca. 1.5M.

□ MASSENSPEKTREN

Niedrigaufgelöste Spektren

Gerät VARIAN MAT CH 5; Direkteinlaß; P 70 eV; Em 300  $\mu$ A

Hochaufgelöste Spektren

AEI MS-902 High Resolution Spectrometer (Standard PFK); Massenkalkulation: DS-10 Data Acquisition and Analysis System (Pennsylvania State University)

E. ELEMENTARANALYSEN

Außer den im Analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen, angefertigten Brom- und Quecksilber-Analysen sowie den im Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen, bestimmten Sauerstoff- und Jod-Gehalten wurden alle Analysen im Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Regensburg durchgeführt. Die Metallanalysen wurden an sauren Aufschlüssen der Substanzen mit einem Beckman-Absorptionsspektralphotometer Modell 1272 ausgeführt. Die

Molekülmassen wurden osmometrisch mit einem Knauer Dampfdruck-osmometer entweder in Benzol- oder in Chloroform-Lösungen ermittelt.

#### F. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die quantitative Untersuchung der zeitabhängigen Isomerisierung der  $\mu$ -Methylen-Cobalt-Komplexe vom Typ  $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{R})\text{H-}\mu\text{-(CO)}_2\text{-}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2$  [R=  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $^t\text{C}_6\text{H}_5$ ] erfolgte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (vgl. Seite 75) an einem Varian T-60 A Spectrometer. Die Meßtemperaturen wurden mithilfe der Methanol-Standardprobe bestimmt.

Die Auswertung der Integralverhältnisse (Tab. 49 und 50) erfolgte zur Veranschaulichung zunächst graphisch (vgl. Abb. 5). Dabei bestätigte sich im  $[\log B/A+B]/t$ -Diagramm, daß die Isomerisierung (B) $\rightarrow$ (A) einem Zeitgesetz 1.Ordnung folgt; hierfür gilt:

$$-\int_{B_0}^B \frac{dB}{B_0} = \int_0^t k \cdot dt$$

$$\Rightarrow -\ln \frac{B}{B_0} = -2.303 \cdot \log \frac{B}{B_0} = k \cdot t$$

$$\text{Mit } B_0 = A + B \Rightarrow \log \frac{A}{A+B} = -\frac{k}{2.303} \cdot t$$

[A, B: momentane Konzentrationen zur Zeit t;  $B_0$ : Anfangskonzentration des Startisomers zur Zeit t= 0; k: Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung (B) $\rightarrow$ (A)]

Die exakten Geschwindigkeitskonstanten k wurden durch Berechnung der Regressionsgeraden  $y = a \cdot x + b$  ermittelt\* [ $y = \log B/A+B$ ;  $x = t$ ]. Die mittleren quadratischen Fehler  $\Delta k$  der

---

\*Herrn Prof.Dr.V.Freise sei für die Erstellung der Rechenprogramme herzlich gedankt.

Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wurden mithilfe eines Ausgleichsrechnungsprogrammes bestimmt\*. Für die Ermittlung der Fehlerbelastungen  $\Delta(\Delta G^\ddagger)$  der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  sowie  $\Delta\tau_{1/2}$  der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  wurden die Bestimmungsgleichungen

$$\Delta G^\ddagger(T, k) = 47.22 \cdot T - RT \cdot \ln(k/T)^{5.24}$$

$$\text{bzw. } \tau_{1/2}(k) = \ln 2 / k$$

nach den Variablen total differenziert.

## G. ARBEITSVORSCHRIFTEN

### 1. (Benzoylphenylcarben) (dicarbonyl) ( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan (Benzoylphenylcarben) (dicarbonyl) ( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)- mangan

Zu einer aus 1.02 g (5 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>, bzw. 1.09 g (5 mMol) ( $\eta$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>, bereiteten Lösung des THF-Komplexes ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>THF bzw. ( $\eta$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>THF werden unter magnetischem Rühren 8 ml (8 mMol) einer 1M Lösung von Benzoylphenyldiazomethan ("Azibenzil") in Benzol getropft. Das Gemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Den öligen, braunschwarzen Rückstand entgast man unter Zusatz von ca. 10 g Kieselgel (Akt. I) 5 h im Hochvakuum, nimmt ihn dann in 15 ml Benzol auf und filtriert über eine G4-Fritte. Das auf ca. 5 ml eingeengte Filtrat wird anschließend an einer mit Kieselgel (Akt. I)/Benzol beschickten Säule (l= 45,  $\phi$ = 2.5 cm) chromatographiert. Mit Benzol wird als erste, hellgelbe Zone ein Gemisch aus ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>, bzw. ( $\eta$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub> und Diphenylketen eluiert. Nach einer kurzen, blauen Zwischenzone, die eine nicht näher charakterisierte, extrem luftempfindliche Substanz enthält, wandern die Benzoylphenylcarben-Komplexe ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>[C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C(=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] bzw. ( $\eta$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>[C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C(=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] als braune Zonen. Nachdem man das Eluat im Wasserstrahlvakuum eingeengt hat, wird das zurückbleibende zähe Öl im Hochvakuum getrocknet und sodann in möglichst wenig n-Pentan/Diethylether {3:1} aufgenommen. Beim allmählichen Abkühlen auf -50 °C kristallisieren die Produkte in Form grüner Nadeln oder rautenförmiger Tafeln aus.

I: Ausb. 907 mg (49 %); Schmp. 102 °C.

$C_{21}H_{15}MnO_3$  (370.3)

Ber. C 68.12 H 4.08 N 0.00 Mn 14.84

Gef. C 68.20 H 4.14 N 0.00 Mn 15.02

Molmasse 365 (osmometrisch in Benzol)

II: Ausb. 710 mg (37 %); Zers.p. 90.5 °C.

$C_{22}H_{17}MnO_3$  (384.3)

Ber. C 68.76 H 4.46 N 0.00 Mn 14.30 O 12.49

Gef. C 68.93 H 4.48 N 0.00 Mn 14.77 O 11.82

Molmasse 369 (osmometrisch in Chloroform)

## 2. Photochemische Umlagerung der Benzoylphenylcarben—Mangan-Komplexe (I) bzw. (II)

370 mg (1 mMol) (I) [R= H] bzw. 384 mg (1 mMol) (II) [R=  $CH_3$ ] werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter magnetischem Rühren 30 min bei +10 bis +15 °C (Wasserkühlung) bestrahlt. Arbeitet man das nach dem Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt nach der auf Seite 234 gegebenen Arbeitsvorschrift 3 auf, so erhält man 18.5 mg (5 %) Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan bzw. 11.5 mg (3 %) Dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)-mangan, deren Identität durch Vergleich mit authentischen Proben sichergestellt ist.

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan:

Zers.p. 90-91 °C [Lit.<sup>75</sup> 90 °C]. - IR [n-Hexan]:  $\nu_{CO}$ : 2000, 1946 und 1787  $cm^{-1}$  [Lit.<sup>75</sup> 1999, 1946 und 1787  $cm^{-1}$ ].

$C_{21}H_{15}MnO_3$  (370.3)

Ber. C 68.12 H 4.08

Gef. C 68.22 H 4.06

Dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan:

Zers.p. 92 °C [Lit.<sup>75</sup> : 93 °C]. - IR [n-Hexan]:  $\nu_{\text{CO}}$ : 1996, 1944 und 1751  $\text{cm}^{-1}$  [Lit.<sup>75</sup> : 1996, 1943 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$  (384.3)

Ber. C 68.76 H 4.46

Gef. C 68.43 H 4.26

3. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (I)  
 Dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)-  
 mangan (II)

*(Direkte Synthese)*

Die durch UV-Bestrahlung hergestellte Lösung von 10 mMol ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  bzw. ( $\eta$ - $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit 10 mMol (1.8 ml) Diphenylketen versetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der tiefrote ölige Rückstand mit 5 ml Benzol verrührt und einer mit Aluminiumoxid beschickten Chromatographiersäule aufgegeben. Die Stammmcarbonyle ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw. ( $\eta$ - $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  sowie unumgesetztes Diphenylketen werden mit Benzol, die Diphenylketen-Komplexe (I) bzw. (II) mit Diethylether als hellgelbe Zonen eluiert. Nach Abziehen des Elutionsmittels im Wasserstrahlvakuum und Umkristallisation des Rückstands aus n-Hexan/Diethylether (5:2) bei -35 °C erhält man die Produkte als gelbe Nadeln.

I: Zers.p. 90 °C. - Ausb. 2.1 g (58 %)

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$  (370.3)

Ber. C 68.12 H 4.08 Mn 14.84

Gef. C 68.16 H 4.15 Mn 15.02

Molmasse 372 (osmometrisch in Benzol)  
 370 (MS)

II: Zers.p. 93 °C. - Ausb. 2.0 g (53 %).

$C_{22}H_{17}MnO_3$  (384.3)

Ber. C 68.76 H 4.46 Mn 14.29

Gef. C 68.43 H 4.26 Mn 13.94

Molmasse 388 (osmometrisch in Benzol)  
384 (MS)

### 3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diarylcarben-Komplexe $(\eta-R^1C_5H_4)Mn(CO)_2[C(p-R^2C_6H_4)(p-R^3C_6H_4)]$

Zu einer mit 15 mg Kupferpulver versetzten Lösung der Ether-Komplexe  $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_2THF$  bzw.  $(\eta-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2THF$  [dargestellt aus 5 mMol  $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_3$  bzw. 5 mMol  $(\eta-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ ] tropft man eine Lösung von 10 mMol der entsprechenden Diazoverbindung [vgl. Tab. 53] in 25 ml Tetrahydrofuran. Nach 20 - 25 h Rühren bei Raumtemperatur engt man im Wasserstrahlvakuum ein, verrührt das Rohprodukt mit 20 ml Benzol und filtriert über eine mit Filterwatte beschickte G4-Fritte ab. Das Filtrat wird erneut eingengt und anschließend unter den in Tab. 54 angegebenen Bedingungen chromatographiert. Dabei läuft unumgesetztes  $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_3$  bzw.  $(\eta-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$  als gelbe Zone der grün bis braun gefärbten Zone des jeweiligen Diarylcarben—Mangan-Komplexes voraus. Nach dem Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum wird durch langsames Abkühlen auf Trockeneisttemperatur [vgl. Tab. 54] umkristallisiert. Ausb., Zers.p. und analytische Daten vgl. Tabellen 51 und 53.

### 4. Reaktionen von Dicarboxyl(diphenylcarben)( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)mangan (I)

#### a) Mit Triphenylphosphin

356 mg (1 mMol) (I) und 524 mg (2 mMol) Triphenylphosphin werden in 30 ml *n*-Heptan 10 h unter Rückfluß gekocht. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird sodann an

Kieselgel (Akt. I)/Benzol chromatographiert ( $l = 55$ ,  $\varnothing = 1.6$  cm), wobei Dicarboxyl(*n*-methylcyclopentadienyl)(triphenylphosphin)mangan<sup>7a</sup> als gelbe Zone langsam wandert. Nach Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum erhält man 208 mg (46 %) des Phosphin-Substitutionsprodukts - Schmp. 118-120 °C [Lit.<sup>7a</sup>: 119-120 °C]. - IR [n-Hexan]:  $\nu_{\text{CO}}$ : 1938 und 1875  $\text{cm}^{-1}$  [Lit.<sup>7a</sup>: (CHCl<sub>3</sub>): 1934 und 1862  $\text{cm}^{-1}$ ].

*b) Mit Kohlenmonoxid*

Eine Lösung von 712 mg (2 mMol) (I) in 30 ml Tetrahydrofuran wird in einem 300-ml-Laborautoklaven unter Kohlenmonoxid-Druck gesetzt (130 atm). Nachdem man das System unter Rühren 30 h auf 70 °C (Innentemperatur) gehalten hat, engt man den Autoklaveneinhalt im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert das zurückbleibende Öl bei 10 Torr. Kp. 104-105 °C [Lit.<sup>310</sup>: 106.5 °C/ 12 Torr]. - Ausb. 240 mg (55 %). - IR [Cyclohexan]:  $\nu_{\text{CO}}$ : 2033 und 1948  $\text{cm}^{-1}$  [Lit.<sup>30</sup>: 2030 und 1946  $\text{cm}^{-1}$ ].

*c) Mit Ammoniumcer(IV)-nitrat*

Eine Lösung von 356 mg (1 mMol) (I) in einem Gemisch aus 30 ml Aceton und 4 ml Wasser wird mit 1.00 g (1.8 mMol) Ammoniumcer(IV)-nitrat versetzt und dann 3h unter schwachem Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird filtriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Die etherische Lösung des Rückstandes wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Abkühlen auf -35 °C kristallisieren 51 mg Benzophenon (28 %) vom Schmp. 47-48 °C aus. Das IR-Spektrum [KBr] stimmt mit dem einer authentischen Probe überein [ $\nu_{\text{CO}}$ : 1655  $\text{cm}^{-1}$ ].

*d) Thermolyse*

712 mg (2 mMol) (I) werden im Ölpumpenvakuum 2 h auf 100 °C erhitzt. Der danach verbleibende ölige Rückstand wird in 25 ml Chloroform aufgenommen und filtriert. Die klare Lösung engt man bis etwa auf die Hälfte ihres Vo-



lumens ein, setzt 3 ml Ethanol zu und kühlt langsam auf  $-35^{\circ}\text{C}$  ab. Durch erneute Umkristallisation des ausfallenden mikrokristallinen Produkts erhält man 45 mg (7 %) Tetraphenylethylen vom Schmp.  $224-227^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$  (332.4)

Ber. C 93.94 H 6.06

Gef. C 93.80 H 6.12

Molmasse 330 (osmometrisch in Benzol)

5. (Ethoxycarbonyl-4-nitrophenylcarben) (dicarbonyl) ( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan (I)

(Ethoxycarbonyl-4-nitrophenylcarben) (dicarbonyl) ( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)mangan (II)

Eine aus 1.02 g (5 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw. 1.09 g (5 mMol)  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 150 ml Tetrahydrofuran dargestellte Lösung des THF-Komplexes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  bzw.  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter magnetischem Rühren mit einer Lösung von 1.41 g (6 mMol) Ethoxycarbonyl(4-nitrophenyl)diazomethan in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1h entfernt man die Kühlung und läßt noch 6 h bei Raumtemperatur rühren. Das im Wasserstrahlvakuum vom Solvens befreite braungrüne ölige Rohprodukt nimmt man in 30 ml Benzol auf, filtriert über eine G4-Fritte von unlöslichen Anteilen ab und chromatographiert das auf etwa 5 ml eingeeengte Filtrat an Kieselgel (Akt. II-III) mit Benzol als Laufmittel ( $l=35$ ,  $\varnothing=2.5$  cm). In sauberer Trennung folgt einer schnellwandernden, das Stammmcarbonyl  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw.  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  enthaltenden gelben Zone eine weitere gelbe Fraktion nach, aus der nach Einengen unumgesetzte Diazoverbindung durch Kristallisation (Ethanol) isoliert wird (Charakterisierung: IR-Spektrum und Schmelzpunkt [gef. Schmp.  $79-81^{\circ}\text{C}$ ; Lit. <sup>344</sup>:  $82^{\circ}\text{C}$ ]). Die Carben-Komplexe (I) bzw. (II) werden als sehr lang-

sam laufende grüne Zonen eluiert. Zur Entfernung geringer Mengen des bei der Reaktion mitentstandenen, IR- sowie massenspektroskopisch nachgewiesenen 4-Nitrophenyl-essigsäureethylesters chromatographiert man die vorgereinigten Komplexe erneut an Kieselgel (Akt. I) mit einem Benzol/Diethylether-Gemisch (5:1) ( $l = 35$ ,  $\phi = 2.5$  cm). Die nach dem Einengen der Eluate anfallenden grünen Rückstände sind nach mehrfachem Umfällen aus Diethylether/n-Pentan ( $-10$  °C), wiederholtem Waschen mit je 2 ml eiskaltem Diethylether sowie mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum analysenrein.

I: Schmp. 106 °C (Zers.)  
Ausb. 345 mg (18 %)

$C_{17}H_{14}MnNO_6$  (383.2)

Ber. C 53.28 H 3.68 N 3.65 Mn 14.34  
Gef. C 53.62 H 3.76 N 3.51 Mn 14.32

Molmasse 370 (osmometrisch in Benzol), 383 (MS)

II: Schmp. 117 °C (Zers.)  
Ausb. 278 mg (14 %)

$C_{18}H_{16}MnNO_6$  (397.3)

Ber. C 54.42 H 4.06 N 3.53  
Gef. C 54.34 H 4.25 N 3.62

Molmasse 399 (osmometrisch in Benzol), 397 (MS)

#### 6. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methylphenylketimin)-mangan (I)

Dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)(methylphenylketimin)mangan (II)

Die aus 2.04 g (10 mMol) ( $\eta$ - $C_5H_5$ )Mn(CO)<sub>3</sub> bzw. 2.18 g (10 mMol) ( $\eta$ - $CH_3C_5H_4$ )Mn(CO)<sub>3</sub> in 80 ml Tetrahydrofuran dargestellten THF-Komplexe ( $\eta$ - $C_5H_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>THF bzw. ( $\eta$ - $CH_3C_5H_4$ )Mn(CO)<sub>2</sub>THF werden unter magnetischem Rühren

tropfenweise mit einer Lösung von 1.32 g (10 mMol) 1-Diazo-1-phenylethan in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man läßt noch 20 h bei Raumtemperatur rühren, engt im Wasserstrahlvakuum ein und entgast das zurückbleibende zähe Öl nach Zusatz von 10 g Kieselgel (Akt. I) 5 h im Hochvakuum. Nach Verrühren der Suspension mit 15 ml Benzol und Abtrennen des Kieselgels mittels einer G4-Fritte wird das Filtrat einer mit Kieselgel (Akt. I)/Benzol beschickten Chromatographiersäule aufgegeben ( $l = 50$ ,  $\phi = 2.8$  cm). Die bei Elution mit Benzol am schnellsten wandernde, rote Zone wird aufgefangen, im Wasserstrahlvakuum eingengt und an Aluminiumoxid unter Verwendung derselben Säule chromatographiert. Dabei wandert mit Benzol zuerst unumgesetzte Ausgangsverbindung [( $n\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO) $_3$  bzw. ( $n\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ )Mn(CO) $_3$ ]. Mit einem Benzol/Diethylether-Gemisch {1:1} wird eine rote Zone eluiert, die man im Wasserstrahlvakuum einengt. Der ölige Rückstand wird durch Verrühren mit wenig  $n$ -Pentan kristallin. Nach Umkristallisation aus  $n$ -Pentan/Diethylether {2:1} bei  $-80$  °C und Trocknen der orangefarbenen Kristalle im Hochvakuum bei Raumtemperatur sind die Komplexe analysenrein.

I:      Zers. > 82 °C  
          Ausb. 710 mg (24 %)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{MnNO}_2$  (295.2)

Ber. C 61.03 H 4.78 N 4.74 Mn 18.61

Gef. C 60.92 H 4.78 N 4.48 Mn 19.09

Molmasse 295 (MS)

II:      Zers. > 80 °C  
          Ausb. 620 mg (20 %)

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{MnNO}_2$  (309.3)

Ber. C 62.14 H 5.22 N 4.53 O 10.35

Gef. C 62.10 H 5.22 N 4.50 O 10.04

Molmasse 310 (osmometrisch in Benzol)

Das mit 17-29 % anfallende Acetophenonazin ist in einer zweiten, mit Diethylether als Elutionsmittel wandern- den schwach gelben Zone der Chromatographie an Kiesel- gel (s.o.) enthalten; es wurde abschließend noch durch Umkristallisation aus Diethylether gereinigt und IR- sowie elementaranalytisch charakterisiert. - Schmp. 120-121 °C [Lit.<sup>171</sup>: 119-121 °C].

$C_{16}H_{16}N_2$  (236.3)

Ber. C 81.33 H 6.83 N 11.84

Gef. C 81.39 H 7.00 N 11.12

Molmasse 241 (osmometrisch in Benzol)

#### *Deuterierung der Ketimin-Funktion*

2 mMol der nach obiger Vorschrift dargestellten und ge- reinigten Komplexe werden in 3 ml Diethylether gelöst und einer Chromatographiersäule aufgegeben, die mit Aluminiumoxid beschickt ist (l= 60,  $\phi$ = 1.0 cm). Die stationäre Phase wurde vorher mit 10 Gew.-% Deuterium- oxid und 1 Gew.-% Deuterotrifluoressigsäure desakti- viert. Nach Elution mit Diethylether wird die orange- gelbe Fraktion eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Im Produkt ist laut Infrarot-Spektrum (vgl. Tab. 26) der Ketimin-Wasserstoff der Ausgangskomplexe quantitativ durch Deuterium ersetzt.

#### 7. Dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)(2-oxobornan- 3-ylidenamin)mangan

Eine aus 2.18 g (10 mMol) ( $\eta$ - $CH_3C_5H_4$ )Mn(CO)<sub>3</sub> darge- stellte Lösung von ( $\eta$ - $CH_3C_5H_4$ )Mn(CO)<sub>2</sub>THF wird mit 2.00 g (11.2 mMol) 3-Diazocampher und 5 mg Kupferpulver versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschlies- send wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ent- fernt. Das zurückbleibende zähe Öl verrührt man mit 20

ml Benzol, filtriert (G4-Fritte) und chromatographiert das Filtrat an Kieselgel (Akt. I)/Benzol ( $l = 80$ ,  $\varnothing = 2.5$  cm). Als erste, gelbe Zone eluiert man wenig  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Der Ketimin-Komplex wandert sehr langsam als blauviolette zweite Zone, die aufgefangen und im Wasserstrahlvakuum eingeengt wird. Bei Kristallisation aus n-Pentan bei  $-80^\circ\text{C}$  erhält man die Verbindung in Form stark luftempfindlicher tiefblauer Kristalle, die nach Trocknung im Hochvakuum analysenrein sind. Zers.  $95\text{--}100^\circ\text{C}$ . Ausb. 248 mg (7 %).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{MnNO}_3$  (355.3)

Ber. C 60.85 H 6.24 N 3.94

Gef. C 61.02 H 6.10 N 4.00

Molmasse 355 (MS)

8. (3—4- $\eta$ -3-Buten-2-on) (dicarbonyl) ( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)mangan

Eine aus 1.09 g (5 mMol)  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  dargestellte Lösung von  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  wird mit 1.5 ml (1.6 g; 16.3 mMol) 3-Diazo-2-butanon versetzt. Die Mischung rührt man 24 h bei Raumtemperatur, engt dann im Wasserstrahlvakuum ein und chromatographiert den öligen Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. I)/Benzol beschickten Säule ( $l = 45$ ,  $\varnothing = 2.5$  cm). Die mit Benzol laufende Zone enthält wenig  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Der Olefin-Komplex wird mit Diethylether eluiert und durch nochmalige Chromatographie an Aluminiumoxid ( $l = 200$ ,  $\varnothing = 1.6$  cm) mit Diethylether/Tetrahydrofuran {1:1} als Laufmittel nachgereinigt (Säulentemperatur  $-10^\circ\text{C}$ ). Nach Umkristallisation aus Diethylether/n-Pentan {1:2} bei  $-80^\circ\text{C}$  ist der Komplex analysenrein. Schmp.  $36\text{--}37^\circ\text{C}$ . Ausb. 403 mg (31 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{MnO}_3$  (260.2)

Ber. C 55.40 H 5.04 N 0.00

Gef. C 55.46 H 4.96 N 0.00

Molmasse 266 (osmometrisch in Chloroform)

9.  $\mu_3$ -Carbonyl- $\mu_3$ -(diphenylmethylenhydrazido)*N,N,N*-  
cyclotris( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(3 Co—Co) (I)

Eine Lösung von 2.50 g (13.8 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und 4.85 g (25 mMol) Diphenyldiazomethan in 150 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren 24 h bei  $-110^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die tiefbraune Reaktionslösung engt man anschließend bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum ein und arbeitet dann den öligen Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III) auf ( $l=80$ ,  $\phi=1.6$  cm). Mit *n*-Pentan wird dabei zunächst unumgesetztes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  (ca. 550 mg) eluiert, dessen Identität IR-spektroskopisch nachgewiesen ist. Mit Benzol folgt der  $\mu$ -Diphenylmethylen-Komplex als tiefviolette Zone (ca. 400 mg) [vgl. Arbeitsvorschrift 19], und mit Diethylether läßt sich eine tiefbraune bis schwarze Zone entwickeln, die den Dreikern-Cluster (I) sowie Benzophenonazin enthält. Zur Trennung der beiden Produkte suspendiert man den beim Einengen des Eluats anfallenden öligen Rückstand in 20 ml Diethylether und filtriert über eine G4-Fritte. Der schwarze mikrokristalline Frittenrückstand — der Kobalt-Komplex (I) — wird mehrmals mit je 5 ml Diethylether gewaschen und zuletzt mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. - Zers. ca.  $130^\circ\text{C}$ . - Ausb. 293 mg (11 %).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}$  (594.3)

Ber. C 58.61 H 4.24 N 4.71 O 2.69 Co 29.75

Gef. C 58.47 H 4.24 N 4.54 O 3.01 Co 29.22

Molmasse 591 (osmometrisch in Chloroform)

594 (MS)

Der  $\mu$ -Diphenylmethylen-Komplex wird wie in Arbeitsvorschrift 19 beschrieben nachgereinigt. Seine Identität

ist durch Spektrenvergleich (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ) mit einer authentischen Probe belegt.

Das Filtrat wird auf etwa 30 ml eingengt, nochmals filtriert und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Benzophenonazin fällt dabei in Form weißer Nadeln an, die mit einigen ml kaltem Diethylether gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet werden. Schmp.  $162\text{ }^\circ\text{C}$  [Lit.<sup>341</sup>: Schmp.  $164\text{ }^\circ\text{C}$ ; Lit.<sup>334</sup>: Schmp.  $162\text{ }^\circ\text{C}$ ].

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (360.5)

Ber. C 86.66 H 5.55 N 7.77

Gef. C 86.51 H 5.57 N 7.55

Molmasse 364 (osmometrisch in Chloroform)  
360 (MS)

10. Photochemische Umsetzung von Dicarbyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt mit Diazomalonsäure-dimethylester: Das Carben-Addukt ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co(CO)[ $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ ]

3.60 g (20 mmol) ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co(CO) $_2$  und 3.79 g (24 mmol) Diazomalonsäure-dimethylester werden in 200 ml Tetrahydrofuran 10 h unter magnetischem Rühren bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die unter Gasentwicklung entstehende grüne Lösung wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit, wobei auch unumgesetztes ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co(CO) $_2$  weitgehend abgedampft wird. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 48$ ,  $\varnothing = 2.0$  cm). Dabei wird zuerst mit Benzol wenig ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co(CO) $_2$  als rote Zone eluiert (Identitätsnachweis: IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren). Mit Diethylether folgt eine kurze braune Zone, aus der sich ca. 200 mg  $\mu$ -Bis(methoxycarbonyl)methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt)(Co—Co) gewinnen lassen. Aceton entwickelt schließlich das Carben-Addukt ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co(CO)[ $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ ] als tiefgrüne Zone. Der nach dem Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum verbleibende meist ölige Rückstand

wird aus Diethylether/Methylenchlorid {10:1} bei -35 °C kristallisiert. Die dunkelgrünen metallglänzenden Kristalle sind nach wiederholtem Waschen mit je 5 ml Diethylether sowie mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum analysenrein. - Schmp. 145-149 °C. Ausb. 3.60 g (58 %).

$C_{12}H_{11}CoO_6$  (310.2)

Ber. C 46.48 H 3.57 N 0.00 Co 19.00 O 30.95

Gef. C 46.52 H 3.56 N 0.00 Co 19.03 O 31.61

Molmasse 305 (osmometrisch in Chloroform)

11. Photochemische Umsetzung von Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt mit Diazomalonsäure-diethylester: Das Carben-Addukt ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]

Darstellung und Aufarbeitung des Carben-Addukts erfolgen in der für das Methyl-Derivat [vgl. Arbeitsvorschrift 10] beschriebenen Weise; eingesetzt werden 3.60 g (20 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> und 4.50 g (24 mMol) Diazomalonsäure-diethylester. Dunkelgrüne Kristalle (aus Diethylether/Methylenchlorid {10:1}). - Schmp. 118-119 °C. Ausb. 4.13 g (61 %).

$C_{14}H_{15}CoO_6$  (338.2)

Ber. C 49.72 H 4.47 N 0.00 Co 17.43 O 28.38

Gef. C 50.23 H 4.51 N 0.00 Co 17.41 O 28.10

Molmasse 315 (osmometrisch in Chloroform)

12. Dicarboxyl(diazomalonsäure-diethylester)( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan (I)

Dicarboxyl(diazomalonsäure-diethylester)( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)mangan (II)

1.02 g (5 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> bzw. 1.09 g (5 mMol)



( $\eta$ - $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  werden in 120 ml Tetrahydrofuran 8 h bei +10 - +15 °C bestrahlt. Die so dargestellte Lösung des Ether-Komplexes ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  bzw. ( $\eta$ - $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ )- $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  wird mit 930 mg (5 mMol) frisch destilliertem Diazomalonsäure-diethylester versetzt und noch 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Der im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel vollständig befreite Rückstand wird in 25 ml Benzol aufgenommen und über Kieselgel (l=  $\varnothing$ = 1 cm) filtriert. Das auf das halbe Volumen eingengt Filtrat chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol (l= 35,  $\varnothing$ = 2.5 cm). Mit Benzol wird eine gelb bis braun gefärbte Zone eluiert, die neben unumgesetztem ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (R= H,  $\text{CH}_3$ ) bereits geringe Mengen Ethantetracarbonsäure-tetraethylester (III) enthält. Als darauffolgende, mit Benzol/Diethylether {1:1} eluierbare, langgezogene gelbe Zone wandert (III), das man durch Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum und wiederholte Kristallisation des Rückstands aus möglichst wenig Diethylether in farblosen Nadeln vom Schmp. 72 °C [Lit.<sup>216</sup>: Schmp. 72 °C] isoliert [IR:  $\nu(\text{CO})$ : 1733 sst, 1722 st (KBr)]. Die Diazo-Komplexe (I) bzw. (II) werden mit Benzol/Diethylether {1:2} als braune Zonen eluiert. Die nach dem Einengen der Lösungen als Öle anfallenden Komplexe werden durch Verrühren mit n-Pentan in eine feinkristalline Form übergeführt. Bei Umkristallisation aus n-Pentan/Diethylether {1:3} erhält man die Produkte als tiefbraune Nadeln oder Plättchen, die im Hochvakuum abschließend getrocknet werden. - Ausbeuten: R= H: 561 mg (31 %); R=  $\text{CH}_3$ : 489 mg (25 %);  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 150-250 mg. - Elementaranalytische Daten vgl. Tab. 56.

13.  $\mu$ -Methylen-bis[dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan]  
( $\text{Mn}-\text{Mn}$ ) (Ia)

$\mu$ -Methylen-bis[dicarbonyl( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)-mangan]( $\text{Mn}-\text{Mn}$ ) (Ib)

In einem 250-ml-Schlenk-Kolben wird zu einer aus 3.06 g (15 mmol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw. 3.27 g (15 mmol)  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  dargestellten Lösung der THF-Komplexe  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  bzw.  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  in 150 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren bei  $-85^\circ\text{C}$  eine auf  $-35^\circ\text{C}$  vorgekühlte, ca. 0.2M Lösung von 7.5 mmol Diazomethan in Diethylether so langsam zugetropft, daß das Quecksilber-Überdruckventil keine Gasentwicklung anzeigt. Daraufhin erwärmt man die Reaktionsmischung allmählich auf Raumtemperatur ( $60^\circ\text{C}/\text{min}$ ) und läßt noch 15 h rühren. Das im Wasserstrahlvakuum bei  $+20^\circ\text{C}$  vom Lösungsmittel befreite braune ölige Produkt nimmt man in 50 ml Benzol auf, filtriert über eine mit Filterwatte belegte G3-Fritte, engt das Filtrat auf etwa 1/5 des ursprünglichen Volumens ein und chromatographiert es an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 85$ ,  $\varnothing = 1.8$  cm). Die mit Benzol eluierbare braunrote Zone wird aufgefangen, im Wasserstrahlvakuum eingeengt und durch erneute Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan nachgereinigt ( $l = 85$  cm,  $\varnothing = 1.3$  cm). Dabei wandert mit n-Hexan eine hellgelbe, die Stammverbindung  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw.  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  enthaltende Zone voraus (Identitätsnachweis durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren). Ist das Eluat bereits nahezu farblos geworden, so wird die Laufgeschwindigkeit der im unteren Säulendrittel befindlichen zweiten gelben Zone durch Zusatz von Benzol (Elutionsgemisch: n-Hexan/Benzol (9:1)) erhöht. Nach dem Einengen der zweiten Zone im Wasserstrahlvakuum ( $+20^\circ\text{C}$ ) hinterbleibt ein hellgelbes, zähes Öl, das in 30 ml n-Pentan gelöst, filtriert (G4-Fritte) und dann langsam auf  $-35^\circ\text{C}$  (IIa) bzw.  $-80^\circ\text{C}$  (IIb) abgekühlt wird. Die auf diese Weise in kristalliner Form anfallenden Komplexe Dicarbonyl( $\eta$ -ethylen)( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan (IIa) bzw. Dicarbonyl( $\eta$ -ethylen)( $\eta$ -methylcyclopentadienyl)mangan (IIb) sind nach wiederholter Umkristallisation aus n-Pentan analysenrein;

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$  kann auch durch Hochvakuum-Sublimation bei  $35^\circ\text{C}$  abschließend gereinigt werden. - Analytische Daten vgl. Tab. 57.

Die  $\mu$ -Methylen-Komplexe (Ia) bzw. (Ib) folgen den  $\pi$ -Ethylen-Komplexen bei der Chromatographie als sauber abgetrennte Zonen nach, die einen charakteristischen Grünstich besitzen; die Lösungsfarbe ist rotbraun. Die Lösungsmittelfreien öligen Rückstände nimmt man in 30 ml n-Pentan auf, filtriert über eine G4-Fritte und überläßt das Filtrat bei  $-35^\circ\text{C}$  der Kristallisation. Die  $\mu$ -Methylen-Komplexe stellen dunkelbraune Rauten oder Nadeln mit grünem Metallglanz dar; sie sind nach mindestens 10 h Trocknen im Hochvakuum analysenrein. Analytische Daten und Ausbeuten vgl. Tab. 57.

14.  $\mu$ -Methoxycarbonylmethylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

Eine Lösung von 3.0 g (16.7 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und 3.0 g (30 mMol) Diazoessigsäuremethylester werden bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Rühren 6 h bestrahlt. Die anfangs zügig ablaufende Gasentwicklung klingt nach etwa 5 h ab. Die tiefbraune Reaktionslösung wird im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingeengt und der ölige Rückstand dann säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Akt. II-III;  $l = 48$ ,  $\phi = 1.6$  cm). Hierbei wandert mit Benzol eine rote Zone, aus der ca. 400 mg unumgesetztes Carbonyl  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  isoliert werden können. Mit Benzol/Diethylether (10:1) ist der  $\mu$ -Methylen-Komplex als eine dunkelbraune Zone eluierbar; seine Reingewinnung erfolgt durch Kristallisation des nach dem Einengen des Eluats zurückbleibenden braunroten Öls aus Pentan/Diethylether (1:2) bei  $-35 - -78^\circ\text{C}$ . Tiefbraune Kristalle; Schmp.  $120^\circ\text{C}$ . Ausb. 177 mg (3 %).

$C_{15}H_{14}Co_2O_4$  (376.1)

Ber. C 47.87 H 3.72 N 0.00

Gef. C 48.15 H 4.22 N 0.00

Molmasse 379 (osmometrisch in Chloroform)  
376 (MS)

15.  $\mu$ -Ethoxycarbonylmethylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt) (Co—Co)

1.08 g (6 mmol)  $(\eta-C_5H_5)Co(CO)_2$  und 680 mg (6 mmol) frisch destillierter Diazoessigsäureethylester [Kp. 28–30 °C/ 3 Torr; Lit.<sup>329</sup>; Kp. 29–31 °C/ 5 Torr] werden in 30 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wird sodann im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Unumgesetzte Ausgangsmaterialien entfernt man im Hochvakuum und chromatographiert den öligen Rückstand anschließend an einer Kieselgel-Säule (Akt. II–III; l= 48,  $\phi$ = 1.6 cm). Dabei wird mit Benzol wenig  $(\eta-C_5H_5)Co(CO)_2$  als rote Zone eluiert. Der  $\mu$ -Methylen-Cobalt-Komplex wandert mit Benzol/Diethylether {10:1} als braune Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingedampft wird. Das zurückbleibende braune Öl wird aus einer möglichst konzentrierten filtrierten Diethylether/n-Pentan-Lösung {20:1; -35 °C} kristallisiert, wobei das Produkt in Form anthrazitfarbener Nadeln oder Schuppen anfällt, die zweimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet werden. Die Verbindung zersetzt sich langsam ab ca. 90 °C (kein Schmelzpunkt bis 250 °C). Ausb. 714 mg (61 %).

$C_{16}H_{16}Co_2O_4$  (390.2)

Ber. C 49.26 H 4.13 N 0.00 Co 30.21 O 16.40

Gef. C 48.98 H 4.40 N 0.00 Co 30.41 O 16.53

Molmasse 392 (osmometrisch in Benzol)  
390 (MS)

16.  $\mu$ -[Bis(ethoxycarbonyl)methylen]-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

1.08 g (6 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> und 1.12 g (6 mMol) Diazomalonsäurediethylester [Kp. 46-48 °C/ ca. 0.001 Torr] werden in 30 ml Benzol 10 h unter Rückfluß gekocht. Die sich unter Gasentwicklung braun färbende Lösung wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Flüchtige Anteile entfernt man im Hochvakuum. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III; l= 48,  $\phi$ = 1.6 cm) gereinigt. Dabei eluiert man mit Diethylether den  $\mu$ -Methylen-Komplex, nachdem wenig ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> mit Benzol als Elutionsmittel entfernt worden ist. Er wird durch Umkristallisation aus einer nahezu gesättigten Diethylether-Lösung bei -35 °C nachgereinigt und fällt dann analysenrein in Form schwarzer Nadeln an. Zers. oberhalb von ca. 130 °C (kein Schmp. bis 250 °C). Ausb. 887 mg (64 %).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (462.2)

Ber. C 49.37 H 4.36 N 0.00 Co 25.50

Gef. C 49.69 H 4.45 N 0.00 Co 25.59

Molmasse 462 (osmometrisch in Benzol)  
462 (MS)

17.  $\mu$ -[tert.-Butoxycarbonyl]methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

2.13 g (15 mMol) Diazoessigsäure-tert.-butylester und 3.60 g (20 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> werden in Tetrahydrofuran-Lösung (200 ml) bei -15 °C unter Rühren 8 h bestrahlt. Die sich unter Gasentwicklung braun färbende Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingeengt. Den braunen, öligen Rückstand chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III; l= 48,  $\phi$ = 2.0 cm). Dabei eluiert man mit n-Pentan/Benzol {1:1} unumgesetzte

Ausgangsverbindung ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co(CO)<sub>2</sub> als rote Zone. Mit Benzol/Diethylether {5:1} wandert der  $\mu$ -Methylen-Komplex als sehr breite, tiefbraune Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingeengt und aus Diethylether/*n*-Pentan {1:2} bei -35 °C kristallisiert wird. Die schwarzbraunen Kristallnadeln werden im Hochvakuum getrocknet. Zers. ab ca. 150 °C (kein Schmp. bis 250 °C). Ausb. 1.92 g (46 %).

Die Reaktion von ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co(CO)<sub>2</sub> mit Diazoessigsäure-tert.-butylester in siedendem Benzol ohne UV-Bestrahlung ergibt den  $\mu$ -Methylen-Komplex nur in Ausbeuten zwischen 14 und 21%.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{O}_4$  (418.2)

Ber. C 51.70 H 4.82 N 0.00 Co 28.18

Gef. C 52.16 H 4.95 N 0.00 Co 28.01

Molmasse 422 (osmometrisch in Chloroform)  
418 (MS)

18.  $\mu$ -Bis(methoxycarbonyl)methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

Darstellung und Reinigung dieser Verbindung erfolgen genau in der für das Ethyl-Derivat [vgl. Arbeitsvorschrift 16] beschriebenen Weise; eingesetzt werden 0.95 g (6 mMol) Diazomalonsäuredimethylester und 1.08 g (6 mMol) ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co(CO)<sub>2</sub>. Tiefbraune Nadeln, Zers. oberhalb 170 °C (kein Schmp. bis 250 °C). Ausb. 743 mg (57 %).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{O}_6$  (434.2)

Ber. C 47.03 H 3.71 N 0.00

Gef. C 47.02 H 3.75 N 0.00

Molmasse 433 (osmometrisch in Chloroform)  
434 (MS)

ABBAU DES ZWEIKERN-SYSTEMS DURCH TRIPHENYLPHOSPHIN

50 mg (11.5 mMol)  $\mu$ -Bis(methoxycarbonyl)methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co) und 100 mg Triphenylphosphin werden in 30 ml Benzol 30 h unter Rückfluß miteinander umgesetzt. Der Fortgang der Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Hierbei nimmt die Intensität der  $\nu$ CO-Bande der Startverbindung bei 1985/cm [Benzol] ab, während gleichzeitig eine neue Bande bei 1910/cm auftritt. Erstere besitzt nach der angegebenen Reaktionszeit nur mehr  $\approx 10$  % der anfänglichen Fläche (Auswertung durch Planimetrie). Das Lösungsmittel wird sodann im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Den braunen öligen Rückstand chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III; l= 20,  $\phi$ = 3 cm), wobei sich mit Benzol als Laufmittel die braune Zone von Carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(triphenylphosphin)cobalt<sup>516</sup> eluieren läßt. Das Produkt wird aus n-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 23 mg (24 %, bez. auf Gesamt-Cobalt).

$C_{24}H_{20}CoOP$  (414.3)

Ber. C 69.58 H 4.87

Gef. C 69.38 H 4.68

IR-Spektrum [KBr]:  $\nu$ CO: 1909/cm sst; Phenyl-Gerüstschwingungen zwischen 1400 und 1600/cm [Lit.<sup>516</sup>:  $\nu$ CO [KBr]: 1905/cm].

19.  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -diphenylmethylen-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

1.08 g (6 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> und 1.16 g (6 mMol) Diphenyldiazomethan werden in 30 ml Benzol 10 h unter Rückfluß gekocht. Das im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel und im Hochvakuum von unumgesetztem ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> befreite Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III; l= 48,  $\phi$ = 1.6 cm). Dabei wird der  $\mu$ -Diphenylmethylen—Cobalt-Komplex mit Benzol als extrem luftempfindliche Zone eluiert. Nach wiederholter Chromatographie unter denselben Bedingungen und Kristallisation aus n-Pentan bei -35 °C erhält man die Verbindung als violette Nadeln. Größere Kristalle sind schwarz. Die Verbindung kann bei -35 °C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre unzeretzt aufbewahrt werden. Benzol-Lösungen färben sich bei Luftzutritt sofort grün, im festen Zustand zersetzt sich der Komplex, ebenfalls unter Grünfärbung, innerhalb weniger Minuten. Zers.> ca. 90 °C (kein Schmp. bis 250 °C). Ausb. 862 mg (65 %).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Co<sub>2</sub>O (442.3)

Ber. C 65.18 H 4.56 N 0.00 Co 26.64

Gef. C 65.65 H 4.86 N 0.00 Co 26.84

Molmasse 442 (MS)

20.  $\mu$ -Dicarbonyl- $\mu$ -ethoxycarbonylcarben(o,c)-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)

Bei -110 °C wird eine Lösung von 3.50 g (19.4 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> und 3.0 g (26.3 mMol) Diazoessigsäureethylester in 200 ml Tetrahydrofuran 24 h bestrahlt. Während dieser Zeit werden insgesamt 270 ml Gas (CO und N<sub>2</sub>) abgespalten. Die tiefbraune Reaktionslösung wird bei -15 °C im Hochvakuum bis zur Ölkonsistenz eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man bei



derselben Temperatur an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 48$ ,  $\varnothing = 1.6$  cm). Mit Toluol wird dabei unumgesetztes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  als rotbraune, sich rasch entwickelnde Zone von den Reaktionsprodukten abgetrennt (Identitätsnachweise: IR-Spektrum). Anschließend wird mit Diethylether eine dunkelbraune Zone entwickelt, deren Hauptbestandteil der Komplex  $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  ist. Dieser wird nach der beschriebenen Methode [vgl. Arbeitsvorschrift 15] gereinigt; Ausb. zwischen 200 und 450 mg schwankend. Mit Aceton als Elutionsmittel erhält man schließlich die langsam wandernde grasgrüne Zone des dreifach verbrückten Cobalt-Komplexes. Sie wird in einer auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage aufgefangen und bei derselben Temperatur im Hochvakuum zur Trockene gebracht; da durch Aceton ca. 2 ml Wasser aus dem Säulenmaterial herausgewaschen werden, ist eine Trocknungszeit von mindestens 4 h erforderlich. Der grüne Rückstand wird aus einer möglichst konzentrierten Methylenchlorid/Diethylether-Lösung (ca. 1:3) bei  $-35$  -  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Das mehrere Stunden bei  $0^\circ\text{C}$  getrocknete Produkt ist dann analysenrein. Zers. oberhalb ca.  $150^\circ\text{C}$  (kein Schmp.). Ausb. 80 mg (2.7 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{O}_4$  (390.2)

Ber. C 49.26 H 4.13 N 0.00 Co 30.21 O 16.41

Gef. C 49.52 H 4.26 N 0.00 Co 30.18 O 16.58

Molmasse 390 (MS)

21.  $\mu$ -Dicarbonyl- $\mu$ -tert.-butoxycarbonylcarben(o,c)-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)

Bei  $-110^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 3.0 g (16.7 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und 3.0 g (21.1 mMol) Diazoessigsäure-tert.-butylester in 150 ml Tetrahydrofuran 24 h bestrahlt. Die braune Reaktionslösung wird bei  $0^\circ\text{C}$  im Hochvakuum eingengt. Den braunen öligen Rückstand

arbeitet man durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 48$ ,  $\varnothing = 1.6$  cm) auf (Säulentemperatur  $-15$  °C). Mit *n*-Hexan eluiert man unumgesetztes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  als rote Zone; der Anteil zurückgewonnenen Startcarbonyls schwankt zwischen 200 und 650 mg. Mit Diethylether wird eine tiefbraune Zone entwickelt, aus der jedoch keine Komplexverbindung isoliert werden konnte; beim Einengen des Eluats verbleibt vielmehr ein braunes Öl, dessen Infrarot-Spektrum auf ein organisches Produkt mit Estergruppen hindeutet. Mit Aceton erhält man schließlich eine sehr langsam laufende grüne Zone, die bei  $-15$  °C aufgefangen und bei derselben Temperatur im Hochvakuum eingeengt wird [vgl. die Bemerkungen in Arbeitsvorschrift 20]. Umkristallisation des grünen Rückstands aus Methylenchlorid/Diethylether {1:2} bei  $-35$  -  $-78$  °C liefert 75 mg (2.5 %) des dreifach verbrückten Cobalt-Komplexes. Zers.  $\approx 150$  °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{O}_4$  (418.2)

Ber. C 51.70 H 4.82 N 0.00

Gef. C 51.69 H 4.79 N 0.00

Molmasse 418 (MS)

22. Isomerisierung von  $\mu$ -Dicarbonyl- $\mu$ -ethoxycarbonylcarben(*o,c*)-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt) zu  $\mu$ -Ethoxycarbonylmethylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co)

50 mg  $\mu$ -Dicarbonyl- $\mu$ -ethoxycarbonylcarben(*o,c*)-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt) werden etwa 1 h in Methylenchlorid-Lösung (10 ml) bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die ursprünglich tiefgrüne Lösungsfarbe geht dabei allmählich in Tiefbraun über. Nach dem Einengen der Lösung zur Trockene hinterbleibt ein braunes, mikrokristallines Pulver; sein IR-Spektrum (KBr) ist mit dem

einer authentischen Probe von  $\mu$ -Ethoxycarbonylmethylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylcobalt) ( $Co-Co$ ) deckungsgleich. Zers.  $>90^\circ C$  (kein Schmp. bis  $250^\circ C$ ).

$C_{16}H_{16}Co_2O_4$  (390.2)

Ber. C 49.26 H 4.13

Gef. C 49.77 H 4.21

Molmasse 391 (osmometrisch in Benzol)

23.  $\mu$ -Bis(ethoxycarbonyl)methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylrhodium) ( $Rh-Rh$ )

1.12 g (5 mMol) ( $\eta$ - $C_5H_5$ ) $Rh(CO)_2$  und 930 mg (5 mMol) Diazomalonsäure-diethylester werden in 80 ml Tetrahydrofuran 18 h bei  $+10 - +15^\circ C$  (Wasserkühlung) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Phillips HPK 125 Watt bestrahlt. Im Vergleich zu Abb. 11 wird für diese Reaktion eine entsprechend kleinere Bestrahlungsapparatur verwendet. Während der Belichtung nimmt die ursprünglich reingelbe Lösung einen rötlichen Farbton an. Beim Einengen im Wasserstrahlvakuum bleibt ein rotes Öl zurück, das an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 20$ ,  $\phi = 3$  cm) säulenchromatographiert wird. Mit  $n$ -Pentan/Benzol (5:1) läßt sich die gelbe Zone von unumgesetztem ( $\eta$ - $C_5H_5$ ) $Rh(CO)_2$  entwickeln, der mit Benzol die rote Zone von ( $\eta$ - $C_5H_5$ ) $_2Rh_2(CO)_3$  (45 mg) nachfolgt. Mit Diethylether wandert die langgezogene orangegelbe Zone des  $\mu$ -Methylen-Rhodium-Komplexes, der mit einem nicht näher identifizierten, esterartig riechenden schwerflüchtigen Öl verunreinigt ist. Durch Kristallisation aus einer Diethylether/Methylenchlorid-Lösung (10:1) bei  $-35^\circ C$  lassen sich 605 mg (41 %) hellrote, feine Nadeln des Produkts gewinnen, die mit 5 ml  $n$ -Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Die Kristalle sind luftstabil; sie färben sich ab ca.  $150^\circ C$  langsam dun-

kel und schmelzen bei 197 °C unter vollständiger Zersetzung.

$C_{19}H_{20}O_6Rh_2$  (550.2)

Ber. C 41.48 H 3.66 N 0.00 Rh 37.41 O 17.45

Gef. C 41.67 H 3.75 N 0.00 Rh 37.50 O 17.57

Molmasse 553 (osmometrisch in Chloroform)  
550 (MS)

24.  $\mu$ -Methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylrhodium)  
(Rh—Rh)

420 mg (1.0 mMol)  $\mu$ -CO-[( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)]<sub>2</sub> und 1.03 g (10 mMol) N-Methyl-N-nitrosoharnstoff werden in 50 ml siedendem Benzol 25 h miteinander umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III; l= 30,  $\phi$ = 2 cm) gereinigt, wobei der  $\mu$ -Methylen—Rhodium-Komplex mit n-Pentan/Benzol {2:1} als orangegelbe Zone eluiert und im Wasserstrahlvakuum vom Laufmittel befreit wird. Umkristallisation aus n-Pentan bei -78 °C ergibt 349 mg (86 %) rote Nadeln von  $\mu$ -CH<sub>2</sub>[( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)]<sub>2</sub>. Unumgesetztes ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> (ca. 40 mg) kann durch Verwendung von Benzol als Laufmittel zurückgewonnen werden (dunkelrote Zone im Anschluß an die orangegelbe Zone des  $\mu$ -Methylen-Komplexes).

$C_{13}H_{12}O_2Rh_2$  (406.0)

Ber. C 38.45 H 2.98 N 0.00 Rh 50.69 O 7.88

Gef. C 38.47 H 2.29 N 0.00 Rh 50.37 O 8.02

Molmasse 418 (osmometrisch in Benzol)  
406 (MS)

25.  $\mu$ -Ethyliden-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylrhodium)  
(Rh—Rh)

Diese Verbindung kann wie das  $\mu$ -Methylen—Rhodium-Derivat [vgl. Arbeitsvorschrift 24] dargestellt werden. 420 mg

(1.0 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{CO})_3$  und 1.17 g (10 mMol) N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff in 50 ml siedendem Benzol ergeben 240 mg (57 %) des  $\mu$ -Ethyliden-Derivates. Rotbraune Nadeln, Zers. 111-112 °C unter teilweisem Schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Rh}_2$  (420.1)

Ber. C 40.03 H 3.36 N 0.00 Rh 48.99

Gef. C 41.04 H 3.39 N 0.00 Rh 49.17

Molmasse 435 (osmometrisch in Chloroform)  
420 (MS)

26.  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -nitrosyl-bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt  
(Co—Co)

a) Stickstoffmonoxid-Variante

Bei -120 °C leitet man durch eine magnetisch gerührte Lösung von 1.80 g (10 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  in 100 ml n-Pentan einen schwachen Strom (0.5-mm-Kapillare) trockenen NO-Gases. Nach 10 min wird im Hochvakuum bei -40 °C das Lösungsmittel und bei Raumtemperatur unverbrauchtes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  abgezogen. Der braune Rückstand kristallisiert aus Diethylether/Methylenchlorid (2:1) (-35 °C). Ausb. 410 mg (27 %).

b) N-Alkyl-N-nitrosoharnstoff-Variante

1.80 g (10 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und 15 mMol N-Methyl- oder N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff (1.55 bzw. 1.76 g) werden in 40 ml Benzol gelöst und 8 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird im Hochvakuum eingengt und der Rückstand an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 20$ ,  $\phi = 3$  cm) mit Benzol chromatographiert. Umkristallisation der aus der braunen Zone erhaltenen Substanz (Diethylether/Methylenchlorid 2:1; -35 °C) ergibt 918 mg (61 %) analysenreines  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -nitrosyl-bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt) (Co—Co).

$C_{11}H_{10}Co_2NO_2$  (306.1)

Ber. C 43.17 H 3.29 N 4.58 Co 38.51

Gef. C 43.25 H 3.59 N 4.50 Co 37.09

Molmasse 345 (osmometrisch in Benzol)  
306 (MS)

## 27. Tricarbonyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)mangan

7.0 g rohes Diazocyclopentadien werden an einer Kieselgel-Säule (Akt. II-III;  $l = 20$ ,  $\phi = 3$  cm) mit Benzol chromatographiert. Das gelbe Benzol-Eluat (ca. 100 ml) wird mit 4.0 g (12.4 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan versetzt und 1h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließendem 2 h Rückflußkochen, das von starker Gasentwicklung begleitet ist, wird die braune Reaktionslösung im Wasserstrahlvakuum auf ca. 20 ml eingengt und schließlich an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 20$ ,  $\phi = 3$  cm) säulenchromatographiert. Das gelbe Benzol-Eluat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeampft. Vom zurückbleibenden rotbraunen Öl wird unumgesetztes Diazocyclopentadien im Hochvakuum bei Raumtemperatur abgedampft (ca. 1 h), in der 5fachen Menge  $n$ -Pentan aufgenommen, filtriert und bei  $-35^\circ C$  der Kristallisation überlassen. Hierbei fällt das Produkt,  $(\eta-C_5H_4J)Mn(CO)_3$ , in dünnen, bis zu 1 cm langen hellgelben Blättchen an. Die Kristallfraktion wird noch 2-3mal mit je 10 ml kaltem  $n$ -Pentan ( $-35^\circ C$ ) gewaschen und zuletzt im Hochvakuum getrocknet. Schmp.  $36^\circ C$  (Zers.  $220^\circ C$ ). Ausb. 2.99 g (73 %) \*).

$C_8H_4MnJO_3$  (330.0)

Ber. C 29.12 H 1.22 N 0.00 Mn 16.66 J 38.46 O 14.54

Gef. C 29.19 H 1.52 N 0.00 Mn 16.40 J 38.40 O 14.36

Molmasse 338 (osmometrisch in Chloroform)

---

\*) Größere Ansätze führen nicht zu Ausbeuteveränderungen: 16.1 g (50 mMol)  $(CO)_5MnJ/29$  g rohes Diazocyclopentadien in 300 ml siedendem Benzol ergaben unter denselben Bedingungen 12.4 g (75 %) Tricarbonyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)mangan.

28. Tricarbonyl( $\eta$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan

2.75 g (10 mMol) Bromo-pentacarbonylmangan und 4.08 g (10 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien werden in 150 ml Benzol 15 h bei 55 °C (Innentemperatur) gerührt und zuletzt noch 10 min am Rückfluß gekocht. Die auf ca. 30 ml eingeengte Lösung chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 25$ ,  $\phi = 3$  cm) mit Benzol als Laufmittel. Die braungelbe Benzol-Zone wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockene gebracht. Den Rückstand unterwirft man einer Hochvakuum-Sublimation. Dabei werden zuerst bei ca. 40 °C etwa 30-50 mg  $Mn_2(CO)_{10}$  und anschließend bei 65 °C 4.55 g (76 %) Perbromcymentren an einen wassergekühlten Einsatz sublimiert. ( $\eta$ -C<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> ist im festen Zustand luftstabil und schmilzt bei 117-117.5 °C unzersetzt. Lichtbrechende gelbe quadratische Platten (aus Petrolether/Diethylether 5:1).

C<sub>8</sub>Br<sub>5</sub>MnO<sub>3</sub> (598.6)

Ber. C 16.05 H 0.00 N 0.00 Mn 9.19 Br 66.75 O 8.02

Gef. C 16.29 H 0.27 N 0.00 Mn 9.40 Br 66.62 O 8.48

Molmasse 597 (osmometrisch in Chloroform)

29. Tricarbonyl( $\eta$ -tetrabromjodcyclopentadienyl)mangan

3.22 g (10 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan und 4.08 g (10 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien werden in 150 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie für ( $\eta$ -C<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> [vgl. Arbeitsvorschrift 28] beschrieben. Die Sublimationstemperatur beträgt 85-95 °C. Ausb. 4.65 g (72 %). Luftstabile, gelbe Nadeln (aus Petrolether). Schmp. 115 °C.

C<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>MnJO<sub>3</sub> (645.6)

Ber. C 14.88 H 0.00 N 0.00 Mn 8.51 Br 49.51 J 19.66 O 7.44

Gef. C 14.82 H 0.09 N 0.00 Mn 8.51 Br 49.23 J 19.56 O 7.32

Molmasse 630 (osmometrisch in Chloroform)

30. Tricarbonyl( $\eta$ -tetrachlorjodcyclopentadienyl)mangan

2.0 g (6.2 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan und 1.43 g (6.2 mMol) Tetrachlor-diazocyclopentadien werden in 150 ml Benzol-Lösung zuerst 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Erwärmen der Lösung zum Sieden setzt eine starke Gasentwicklung ein, die nach ca. 30 min abklingt. Die braune Reaktionslösung wird im Wasserstrahlvakuum auf ca. 20 ml eingengt und an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 20$ ,  $\varnothing = 3$  cm) säulenchromatographiert. Das gelbe Benzol-Eluat wird im Wasserstrahlvakuum vollständig eingengt. Beim Trocknen des meist öligen Rückstands im Hochvakuum geht das Produkt in die kristalline Form über. Nach Umkristallisation aus Petrolether ( $-35$  °C) erhält man 1.70 g (36 %) hellgelbe Nadeln von  $(\eta\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{J})\text{Mn}(\text{CO})_3$  vom Schmp.  $77$  °C (Zers.  $220$  °C).

$\text{C}_8\text{Cl}_4\text{MnJO}_3$  (467.7)

Ber. C 20.54 H 0.00 N 0.00 Mn 11.75 Cl 30.32 J 27.13 O 10.26

Gef. C 20.67 H 0.19 N 0.00 Mn 11.75 Cl 30.31 J 27.02 O 10.52

Molmasse 470 (osmometrisch in Chloroform)

31. Tricarbonyl[ $\eta$ -(1.2.3-trijod)cyclopentadienyl]mangan

1.61 g (5 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan und 1.72 g (5 mMol) 1.3-Dijod-2-diazocyclopentadien werden in 150 ml Benzol zuerst 1 h bei  $45$  °C und dann noch 2 h unter schwachem Rückfluß miteinander umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für  $(\eta\text{-C}_5\text{Br}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$  [vgl. Arbeitsvorschrift 28] beschrieben, zur Hochvakuum-Sublimation gelangt jedoch nur der Petrolether-Extrakt der Benzol-Zone aus der Chromatographie. Die Sublimationstemperatur beträgt  $65\text{--}68$  °C. Ausb. 2.04 g (70 %). Luftstabile, zitronengelbe Nadeln (aus Petrolether). Schmp.  $90\text{--}91$  °C.



$C_8H_2MnJO_3$  (581.9)

Ber. C 16.52 H 0.35 N 0.00 Mn 9.44 J 65.44 O 8.25

Gef. C 16.42 H 0.75 N 0.00 Mn 8.71 J 65.53 O 8.07

Molmasse 602 (osmometrisch in Chloroform)

### 32. Pentacarbonyl( $\sigma$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan

1.37 g (5 mMol) Bromo-pentacarbonylmangan und 2.04 g Tetrabrom-diazocyclopentadien werden in 130 ml Benzol-Suspension bei +20 °C gerührt. Die während der Reaktion auftretende Gasentwicklung nimmt folgenden Verlauf: 1h/43 ml; 2h/62 ml; 4h/84 ml; 6h/100 ml; 8h/116 ml; 24h/165 ml; 26h/175 ml; 28h/185 ml (8.3 mMol/Normalbedingungen). Nach 28 h wird das Lösungsmittel bei derselben Temperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen. Den gelben Rückstand chromatographiert man an einer Kieselgel-Säule (Akt. II-III; l= 20,  $\phi$ = 3 cm), wobei man mit den angegebenen Laufmitteln folgendes Chromatogramm erhält: a) n-Pentan: Hellgelbe Zone, bestehend aus  $(CO)_5MnBr$  und  $Mn_2(CO)_{10}$  (ca. 9:1, IR-spektroskopisch). - b) n-Pentan/Benzol {2:1}: Hellgelbe Zone, aus der durch Einengen und Kristallisation des Rückstands (Petrol-ether, -35 °C) 310 mg (9.5 %)  $(CO)_5Mn(\sigma-C_5Br_5)$  isoliert werden. - c) Benzol: Dunkelgelbe Zone; Aufarbeitung wie in Arbeitsvorschrift 28 ergibt 420 mg (14 %)  $(\eta-C_5Br_5)Mn(CO)_3$ .

$C_{10}Br_5MnO_5$  (654.6)

Ber. C 18.35 H 0.00 N 0.00 Mn 8.39

Gef. C 18.53 H 0.57 N 0.00 Mn 8.28

Molmasse 648 (osmometrisch in Benzol)

Spektroskopische Daten von  $(CO)_5Mn(\sigma-C_5Br_5)$ :

IR [ $\nu_{CO}$ ]: 2124 st, 2074 s, 2042 sst, 2008 st [ $CCl_4$ ]

MS [70 eV;  $T_Q$  150,  $T_E$  20 °C;  $^{79}Br$ ]:  $M^+$  (m/e 650; rel.Int.)

bzgl. Gesamt-Brom 16 %);  $[M - 2 CO]^{\dagger}$  (594, 9);  $[M - 3 CO]^{\dagger}$  (566, 7);  $[M - 4 CO]^{\dagger}$  (538, 20);  $[M - 5 CO]^{\dagger}$  (510, 100); außer  $Mn(CO)_5^{\dagger}$  (195, 37) keine weiteren wesentlichen Peaks.

$(CO)_5Mn(\sigma-C_5Br_5)$  schmilzt bei 115 °C unter Gasentwicklung und gleichzeitiger Bildung von  $(\pi-C_5Br_5)Mn(CO)_3$  (Nachweis IR-spektroskopisch). Die Verbindung ist im kristallinen Zustand mäßig luftstabil; Lösungen in Benzol zersetzen sich bei Luftzutritt im Laufe von mehreren Tagen.

### 33. Dicarboxyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)( $\sigma$ -perfluoropropyl)eisen

2.0 g (4.9 mMol)  $(CO)_4Fe(\sigma-C_3F_7)J$  werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 600 mg (6.5 mMol) Diazocyclopentadien versetzt. Bereits bei der Zugabe der Diazoverbindung setzt eine schwache Gasentwicklung ein. Die Lösung wird langsam zum Sieden gebracht und nach 2 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur eingeeengt. Das zurückbleibende braune Öl wird durch Kugelrohrdestillation bei 120-135 °C (Hochvakuum) gereinigt. Das Produkt,  $(\eta-C_5H_4J)Fe(CO)_2(\sigma-C_3F_7)$ , ist ein dunkelgelbes Öl; Ausb. 1.76g (76 %).

$C_{10}H_4F_7FeJO_2$  (471.9)

Ber. C 25.45 H 0.85 N 0.00 F 28.18 J 26.89

Gef. C 25.78 H 1.51 N 0.00 F 28.09 J 26.95

Molmasse 482 (osmometrisch in Chloroform)

472 (MS)

### 34. Dicarboxyl( $\eta$ -tetrachlorjodcyclopentadienyl)( $\sigma$ -perfluoropropyl)eisen

1.16 g (2.5 mMol)  $(CO)_4Fe(\sigma-C_3F_7)J$  und 575 mg (2.5 mMol)

Tetrachlor-diazocyclopentadien werden in 100 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht (Gasentwicklung ab ca. 45 °C beim Aufwärmen der Reaktionslösung). Das durch Abdampfen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum anfallende gelbbraune Öl wird durch mehrfaches Verreiben mit je 5 ml n-Pentan und Trocknen im N<sub>2</sub>-Strom kristallin und kann dann bei 50 °C hochvakuumsublimiert werden. Orangegelbes Sublimat. Ausb. 1.45 g (80 %). Schmp. 61 °C.

C<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>7</sub>FeJO<sub>2</sub> (609.7)

|      |         |        |        |          |         |
|------|---------|--------|--------|----------|---------|
| Ber. | C 19.70 | H 0.00 | N 0.00 | Cl 23.26 | F 21.81 |
|      |         |        |        | Fe 9.16  | J 20.81 |
| Gef. | C 19.67 | H 0.24 | N 0.00 | Cl 23.41 | F 22.01 |
|      |         |        |        | Fe 8.69  | J 21.18 |

Molmasse 618 (osmometrisch in Chloroform)  
610 (MS)

35. Dicarboxyl(η-tetrabromjodcyclopentadienyl)(σ-perfluoropropyl)eisen

2.32 g (5 mmol) (CO)<sub>4</sub>Fe(σ-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)J und 2.04 g (5 mmol) Tetrabrom-diazocyclopentadien werden in 100 ml Benzol 2 h unter schwachem Rückfluß gekocht. Die tiefbraune Reaktionslösung wird nach Filtration (Abtrennung unlöslicher schwarzer Zersetzungsprodukte) im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Umkristallisation des gelbbraunen, meist mikrokristallinen, seltener pulverigen Rückstands aus n-Pentan (-35 - -78 °C) ergibt 3.47 g (88 %) orangegelbes (η-C<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>J)Fe(CO)<sub>2</sub>(σ-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), das bei 95-100 °C unter starken Verlusten hochvakuumsublimiert werden kann (schwarze Zersetzungsprodukte). Schmp. 101-102 °C.

C<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>F<sub>7</sub>FeJO<sub>2</sub> (787.5)

|      |         |        |        |          |         |         |
|------|---------|--------|--------|----------|---------|---------|
| Ber. | C 15.25 | H 0.00 | N 0.00 | Br 40.59 | F 16.89 | J 16.11 |
|      |         |        |        |          |         | Fe 7.09 |

Gef. C 15.38 H 0.21 N 0.00 Br 40.62 F 17.06 J 15.95  
Fe 6.71

Molmasse 785 (osmometrisch in Chloroform)

36.  $\mu$ -Distickstoff(N,N')-bis(dicarbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylmangan)

$\mu$ -Distickstoff(N,N')-bis(dicarbonyl- $\eta$ -methylcyclopentadienylmangan)

Zu einer aus 2.04 g (10 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw. 2.18 g (10 mMol)  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 150 ml Tetrahydrofuran bereiteten Lösung von  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  bzw.  $(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  werden bei  $-80^\circ\text{C}$  10 ml einer 0.5M Lösung von 2-Diazo-1.1.1-trifluorethan<sup>361</sup> in Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nimmt die ursprünglich weinrote Lösung einen orangegelben Farbton an. Nach 3 h wird im Hochvakuum eingedampft, der Rückstand in n-Pentan/Benzol {2:1} an Kieselgel (Fisher Scientific Co., 100-200 mesh; l= 40,  $\phi$ = 1.2 cm; Säulentemperatur  $+10^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Umkristallisation aus n-Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  ergibt analysenreines  $\mu\text{-N}_2\text{-}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  bzw.  $\mu\text{-N}_2\text{-}[(\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ . Ausb. 45-175 mg (nicht optimiert). Physikalische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 25.

$\mu\text{-N}_2\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$

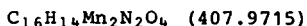
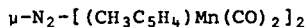
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (379.9402)

Ber. C 44.24 H 2.66 N 7.49 Mn 28.91

Gef. C 43.87 H 2.32 N 7.50 Mn 28.90

Molmasse 371 (osmometrisch in Benzol)

379.9405 (MS-Hochauflösung; vgl. Tab. 65)



Ber. C 47.08 H 3.45 N 6.86 Mn 26.92

Gef. C 47.11 H 2.50 N 6.85 Mn 26.34

Molmasse 379 (osmometrisch in Benzol)

407.9707 (MS-Hochauflösung; vgl. Tab. 65)

### 37. Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(*p*-toluolsulfonylamido)wolfram

In einem abgedunkelten 250-ml-Schlenk-Kolben (vgl. Abb. 10) werden unter magnetischem Rühren zu einer auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.67 g (8 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 80 ml Tetrahydrofuran 1.97 g (10 mMol) *p*-Toluolsulfonylazid<sup>360</sup> in 30 ml desselben Lösungsmittels langsam zugetropft. Man läßt noch 1 h bei  $-75^\circ\text{C}$  rühren, wobei bereits eine langsame  $\text{N}_2$ -Abspaltung erfolgt. Zur Beschleunigung der Reaktion erhöht man die Temperatur dann allmählich auf  $+20^\circ\text{C}$ ; die ab ca.  $-30^\circ\text{C}$  einsetzende rasche Gasentwicklung ist bei  $+20^\circ\text{C}$  beendet (Aufheizgeschwindigkeit  $45^\circ\text{C}/\text{h}$ ). Flüchtige Anteile werden bei  $+20^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum entfernt. Die Suspension des orangefarbenen, teilkristallinen Rückstands in 15 ml Benzol gibt man einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol beschickten Chromatographiersäule auf ( $l = 85$ ,  $\phi = 1.8$  cm). Mit Benzol eluiert man eine langgezogene, karminrote Zone, die den dimeren Komplex  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  enthält ( $\nu\text{CO}$ : 1960 sst, 1920 sst und 1880 sst [KBr]; Lit.<sup>345</sup>: 1958 sst, 1919 sst und 1882 sst [KJ]). Eine mit Benzol/Diethylether (1:1) wandernde orangefarbene Zwischenzone wird verworfen, da sie keine Banden im  $\nu\text{CO}$ -Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums enthält. Mit insgesamt 200 ml reinem Diethylether eluiert man schließlich das Produkt als weitere langgezogene, hellgelbe Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingeengt wird. Der orangefarbene pulvri-

ge Rückstand wird in einem Diethylether/Methylenchlorid-Gemisch {1:1} aufgenommen und nach Filtration (G4-Fritte mit Filterwatte) durch allmähliches Abkühlen auf Trockeneis-Temperatur ausgefällt. Das bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  über eine G4-Fritte abfiltrierte und anschließend bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknete Pulver färbt sich ab  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  dunkel und schmilzt bei  $133\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung. Ausb. 3.14 g (78 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{SW}$  (503.2)

Ber. C 35.81 H 2.60 N 2.78 W 36.54

Gef. C 35.80 H 2.66 N 2.83 W 36.50

Molmasse 547 (osmometrisch in Chloroform)

**Partielle Deuterierung der Amido-Funktion:**

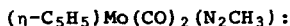
40 mg Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(*p*-toluolsulfonylamido)wolfram werden in einem Gemisch aus 5 ml Aceton *p.A.* und 1 ml Deuteriumoxid (Merck, 99.9 %) gelöst. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur engt man im Ölvakuum ein und trocknet das zurückbleibende Öl solange im Hochvakuum, bis es sich in ein staubtrockenes orangegelbes Pulver umgewandelt hat (IR-Daten Tab. 44).

**38. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methandiazo)molybdän (I)**

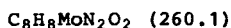
Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methandiazo)wolfram (II)

Eine magnetisch gerührte Lösung von 1.23 g (5 mMol) ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )Mo(CO) $_3$ H bzw. 1.67 g (5 mMol) ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )W(CO) $_3$ H in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 10 mMol Diazomethan in Diethylether tropfenweise versetzt. Man beläßt das System noch 1 h bei  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  und erwärmt dann binnen

2 h auf Raumtemperatur, bei der man die Umsetzung durch 12 h Rühren vervollständigt. Das eingeeengte Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III). Dabei wird mit Benzol eine schnell wandernde gelbe Zone entwickelt, aus deren Rückstand durch Hochvakuum-Sublimation bei 50 bzw. 55 °C eine kleine Menge des Methyl-Derivates  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  bzw.  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  gewonnen werden kann [Ausb.  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ : 39 mg (3 %);  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ : 26 mg (1.5 %)]. In deutlichem Abstand folgt eine rote Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingeengt und bei gleichen Bedingungen einer erneuten Säulenchromatographie unterworfen wird. Die als rote Öle anfallenden Methandiazo-Komplexe (I) bzw. (II) werden durch Umfällen (Diethylether/n-Pentan; -10 bzw. 0 °C) feinkristallin und sind nach Kristallisation aus Diethylether/n-Pentan (1:2) bei -100 °C sowie mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum bei -10 bzw. 0 °C analysenrein. Beide Verbindungen können in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei -35 °C über Monate ohne jede Zersetzung aufbewahrt werden.



Ausb. 858 mg (66 %). Fp. 17-18 °C.



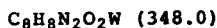
Ber. C 36.94 H 3.10 N 10.77 Mo 36.89

Gef. C 37.11 H 3.06 N 10.69 Mo 35.49

Molmasse 259 (MS, bzgl.  $^{95}\text{Mo}$ )



Ausb. 1.08 g (62 %). Schmp. 36-39 °C (>39 °C Zers.).



Ber. C 27.61 H 2.32 N 8.05 W 52.83

Gef. C 27.70 H 2.38 N 7.81 W 53.10

Molmasse 348.0076 (ber. 348.0094; MS-Hochauflösung, bzgl. W= 183.9510)

39. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl) (ethandiazo)wolfram

Zu einer auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 2.67 g (8 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 75 ml Tetrahydrofuran tropft man unter magnetischem Rühren eine auf dieselbe Temperatur gekühlte etherische Lösung von Diazoethan, das frisch aus 16.2 g (16 mMol) N-Ethyl-N-nitrososarnstoff dargestellt wurde<sup>330</sup>. Nach 1 h Rühren bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt man auf Raumtemperatur, läßt weitere 2 h reagieren und engt die rote Suspension sodann im Wasserstrahlvakuum bis zur Ölkonsistenz ein. Den Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Akt. II-III; Benzol). Als erste Zone wandert dabei das gelbe Ethyl-Derivat  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ , das bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus n-Hexan kristallisiert und nach Hochvakuum-Sublimation bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  anhand seines IR-Spektrums sowie seines Schmelzpunktes charakterisiert wird [Schmp.  $93\text{-}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Lit.<sup>441</sup>: Schmp.  $93.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ].

Deutlich abgetrennt folgt die rote Zone des Ethandiazo-Wolfram-Komplexes, der in ca. 30 ml n-Pentan/Diethylether-Gemisch (10:1) gelöst und nach Filtration über eine G4-Fritte durch langsames Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht wird. Nach mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum bei  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind die Kristallnadeln vom Schmp.  $26\text{-}27\text{ }^{\circ}\text{C}$  analysenrein. Ausb. 1.19 g (41 %).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$  (362.0)

Ber. C 29.86 H 2.78 N 7.74

Gef. C 29.90 H 2.83 N 7.45

Molmasse 362 (MS, bzgl.  $18^4\text{W}$ )



40. Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(1-methylethandiazo)-  
wolfram

Die Umsetzung erfolgt wie für das Ethandiazo-Derivat beschrieben [vgl. Arbeitsvorschrift 39]. Eingesetzt werden 2.67 g (8 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>H in 75 ml Tetrahydrofuran und eine frisch dargestellte Lösung von 2-Diazopropan<sup>333</sup> (aus 3.60 g (50 mMol) Acetonhydrazon).

Tricarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(isopropyl)wolfram:  
Ausb. 121 mg (5 %); Kp. 38.47 °C/ca. 10<sup>-3</sup> Torr [Lit.<sup>311</sup>: Kp. 40 °C/10<sup>-3</sup> Torr]; IR [ $\nu$ CO]: 2005 sst, 1908 sst, br {kap.} [Lit.<sup>311</sup>: 2005 sst, 1905 sst {Lsg. in CS<sub>2</sub>}]

Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(1-methanethandiazo)-  
wolfram:

Ausb. 825 mg (34 %); rotbraunes Öl; Fp. 13-18 °C.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>W (376.0)

Ber. C 31.94 H 3.21 N 7.45

Gef. C 35.15 H 3.24 N 7.28

Molmasse 376 (MS, bzgl. <sup>184</sup>W)

41. Umsetzung von Tricarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)hy-  
dridomolybdän bzw. -wolfram mit Phenyl diazomethan

Eine magnetisch gerührte Lösung von 1.84 g (7.5 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>H bzw. 2.50 g (7.5 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>H in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei -85 °C tropfenweise mit einer Lösung von 4 ml Phenyl diazomethan in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt, die auf dieselbe Temperatur vorgekühlt ist. Man beläßt das System noch 30 min bei -85 °C und erwärmt dann binnen 2 h auf Raumtemperatur,

bei der man die Umsetzung durch 12 h Rühren vervollständigt. Das im Wasserstrahlvakuum eingeeengte, bereits sehr reine, gelbe Rohprodukt wird in n-Hexan aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II-III) chromatographiert. Mit einem n-Hexan/Benzol-Gemisch (1:1) eluiert man eine orangegelbe Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und dann bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus wenig Diethylether kristallisiert wird. Die hellgelben, lichtbrechenden Kristallnadeln der Benzyl-Derivate  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  bzw.  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  werden abschließend einige Stunden im Hochvakuum getrocknet.

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ : Ausb. 2.11 g (84 %); Schmp.  $86^{\circ}\text{C}$  [Lit.<sup>497</sup>: Schmp.  $87\text{-}88^{\circ}\text{C}$ ]

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ : Ausb. 2.30 g (73 %); Schmp.  $88\text{-}89^{\circ}\text{C}$  [Lit.<sup>498</sup>:  $101^{\circ}\text{C}$ ].

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  [( $\sigma$ -Benzyl) (tricarbonyl) ( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram]:

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{W}$  (424.1)

Ber. C 42.48 H 2.85 N 0.00

Gef. C 42.49 H 2.95 N 0.00

Molmasse 421 (osmometrisch in Benzol)

#### 42. Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridowolfram mit 4-Nitrophenyl-diazomethan

Einer auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.67 g (5 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 60 ml Tetrahydrofuran werden 815 mg (5 mMol) 4-Nitrophenyl-diazomethan in 30 ml desselben Lösungsmittels zugetropft. Man beläßt das System noch 1 h bei  $-80^{\circ}\text{C}$ , erhöht die Reaktionstemperatur auf  $25^{\circ}\text{C}$  und läßt noch 3 h rühren. Das im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt nimmt man in 30

ml Benzol auf, filtriert über eine mit Filterflocken beschickte G4-Fritte und chromatographiert das auf etwa 10 ml eingeeengte Filtrat an einer Kieselgel-Säule (Akt. II-III). Mit Benzol als Elutionsmittel wandert rasch eine rote, den dimeren Komplexe  $[(n-C_5H_5)W(CO)_3]_2$  enthaltende Zone, welcher ohne vollständige Trennung eine über die ganze Säule verteilte orangerote Zone nachfolgt. Diese wird aufgefangen, im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und erneut an Kieselgel (Akt. I)/Benzol unter denselben Bedingungen chromatographiert. Der 4-Nitrobenzyl—Wolfram-Komplex läßt sich dabei als dunkelgelbe, langsam wandernde Zone eluieren. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wird aus Diethylether/Methylenchlorid {5:1} bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht, wobei  $(n-C_5H_5)W(CO)_3[\sigma-(4-NO_2CH_2C_6H_5)]$  in Form gelber Nadeln anfällt, die sich ab ca.  $40\text{ }^\circ\text{C}$  rotorange färben und bei  $140-141\text{ }^\circ\text{C}$  schmelzen. Ausb. 2.40 g (96 %).

$[\sigma-(4\text{-Nitrobenzyl})](\text{tricarbonyl})(n\text{-cyclopentadienyl})\text{-wolfram:}$

$C_{15}H_{11}NO_5W$  (469.1)

Ber. C 38.41 H 2.36 N 2.99

Gef. C 38.57 H 2.38 N 2.99

Molmasse 460 (osmometrisch in Chloroform)

#### 43. Umsetzung von Tricarbonyl( $n$ -cyclopentadienyl)hydridomolybdän mit 4-Methoxyphenyl-diazomethan

Die Umsetzung erfolgt wie in Arbeitsvorschrift 42 beschrieben [2.45 g (10 mmol)  $(n-C_5H_5)Mo(CO)_3H$  in 100 ml Tetrahydrofuran; aus 2.72 g (20 mmol) Anisaldehyd frisch dargestelltes 4-Methoxyphenyl-diazomethan<sup>302</sup>].

[ $\sigma$ -(4-Methoxybenzyl)](tricarbonyl)( $\eta$ -cyclopentadienyl)-molybdän: Ausb. 1.94 g (56 %); Schmp. 103-104 °C [Lit.<sup>499</sup>: Schmp. 101-103 °C].

44. Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridowolfram mit 9-Diazo fluoren

Bei -85 °C wird eine Lösung von 1.50 g (4.5 mMol) ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>H in 70 ml Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer Lösung von 1.20 g (6.3 mMol) 9-Diazo fluoren in 35 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren versetzt. Nach 1 h Rühren bei -85 °C erwärmt man binnen 2 h auf Raumtemperatur, bei der man die Umsetzung durch 12 h Rühren vervollständigt. Das im Wasserstrahlvakuum eingeeengte Rohprodukt wird an Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol chromatographiert, wobei sich folgendes Chromatogramm ergibt:

a) Mit Benzol eluiert man eine rote Zone mit einer nicht vollständig abgetrennten gelben Vorzone. Beim Einengen bleibt ein orangerotes Öl zurück.

b) Darauf folgt, ebenfalls mit Benzol, eine blaue Zone, die beim Einengen einen dunkelblauen Feststoff hinterläßt.

Zur weiteren Aufarbeitung wird die Zone a) an Aluminiumoxid/Benzol chromatographiert. Mit Benzol eluiert man dabei zuerst eine orange Zone, die 9.9'-Bifluorenyliden enthält (Ausb. 40-60 mg; Schmp. 178-182 °C, Lit.<sup>500</sup>: Schmp. 187 °C).

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub> (328.4)

Ber. C 95.09 H 4.91

Gef. C 94.62 H 5.10

Molmasse 322 (osmometrisch in Chloroform)

Mit Benzol/Diethylether (10:1) entwickelt sich eine gel-

be Zone, aus der man durch Einengen und nachfolgender Kristallisation des Rückstands aus wenig Diethylether (-78 °C)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3[\sigma\text{-Fluorenyl}]$  gewinnt. Ausb. 960 mg (65 %). Zers. ab 127 °C.

Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\sigma$ -(9-fluorenyl)]wolfram:

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{W}$  (498.2)

Ber. C 50.63 H 2.83 N 0.00 W 36.03

Gef. C 50.79 H 2.78 N 0.00 W 36.10

Molmasse 479 (osmometrisch in Chloroform)

Die blaue Verbindung b) wird durch Chromatographie an Kieselgel (Akt. I)/Benzol nachgereinigt. Einer sauber abgetrennten Vorzone (vgl. a) folgt langsam eine blaue Zone, aus der durch Einengen, Verreiben des Rückstands mit n-Pentan und Umfällen aus Methylenchlorid/n-Pentan ca. 60 mg eines blauen Pulvers gewonnen werden.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{W}$  (770.5)

Ber. C 68.58 H 3.92 N 3.64 W 23.86

Gef. C 65.56 H 3.73 N 3.60 W 23.80

Molmasse 798 (osmometrisch in Chloroform)

#### 45. Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)-hydridomolybdän bzw. -wolfram mit $\omega$ -Diazoacetophenon

Zu einer auf -65 °C vorgekühlten Lösung von 2.46 g (10 mmol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  bzw. 3.34 g (10 mmol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 80 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 1.46 g (10 mmol)  $\omega$ -Diazoacetophenon. Nach 30 min Rühren erhöht man die Temperatur allmählich und läßt schließlich noch 12 h bei Raumtemperatur

rühren. Das im Wasserstrahlvakuum eingeengte Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. I)/Benzol. Dabei wandert eine rote Zone voraus, die den dimeren Komplex  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  (M=Mo bzw. W) enthält. Ihr folgt eine violette Zone nach, die solange aufgefangen wird, bis sich ihr Farbton eben nach Rot verändert. Bei Wiederholung der Chromatographie läßt sich die violette Verbindung in reiner Form gewinnen. Das im Wasserstrahlvakuum zur Trockene gebrachte Eluat wird aus einem unterkühlten Zweiphasensystem {Diethylether/n-Pentan 1:5; -78 °C} kristallisiert. Die mikrokristallin anfallenden, tiefvioletten Molybdän- bzw. Wolfram-Komplexe werden mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)( $\omega$ -diazacetophenon)-  
[tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdänio]molybdän:

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6$  (696.2)

Ber. C 46.64 H 2.72 N 4.02

Gef. C 46.03 H 2.41 N 4.12

Molmasse 711 (osmometrisch in Chloroform)

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)( $\omega$ -diazacetophenon)-  
[tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolframio]wolfram:

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}_2$  (784.1)

Ber. C 35.23 H 2.06 N 3.57 W 46.89

Gef. C 35.00 H 2.17 N 3.53 W 47.15

Molmasse 766 (osmometrisch in Chloroform)

#### 46. Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydri- dowolfram mit Diazodimedon

Bei -90 °C wird eine Lösung von 1.50 g (4.5 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 70 ml Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer Lösung von 1.00 g (6 mMol) Diazodimedon in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Beim langsamen Aufhei-

zen (2 h) erfolgt bei  $-50$  bis  $-40$  °C eine Farbvertiefung von blaßgelb nach orange. Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur durch 12 h Rühren vervollständigt. Das Reaktionsgemisch ist danach dunkelrot. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in Benzol/Diethylether (3:1) aufgenommen und einer mit Benzol/Kieselgel (Akt. II-III) beschickten Säule aufgegeben. Man erhält folgendes Chromatogramm:

a) Mit Benzol wandert eine intensiv rot gefärbte Zone, die  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  enthält.

b) Werden dem Fließmittel 20 Vol.-% Diethylether zugesetzt, so läßt sich eine rote, violettstichige Zone gewinnen, die beim Einengen als Öl anfällt und den  $\omega$ -Diazodimedon-Komplex enthält. Dieser wird durch erneute Chromatographie unter denselben Bedingungen nachgereinigt. Der ölige Rückstand wird durch Verreiben mit *n*-Pentan fest und aus einem unterkühlten Zweiphasensystem {Diethylether/*n*-Pentan 2:5;  $-78$  °C} kristallisiert. Die braunen Kristalle, die in Benzol oder Diethylether rote Lösungen ergeben, werden mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 271 g (16 %).

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diazodimedon)[tricarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolframio]wolfram:

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7\text{W}_2$  (804.1)

Ber. C 34.36 H 2.51 N 3.48

Gef. C 33.89 H 2.03 N 3.54

Molmasse 818 (osmometrisch in Chloroform)

#### 47. Umsetzung von Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridowolfram mit Diazomalonsäure-diethylester

Eine Lösung von 2.00 g (6 mMol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 70 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.2 ml frisch destilliertem Diazomalonsäure-diethylester versetzt. Nach 12 h

Rühren bei Raumtemperatur ist das Reaktionsgemisch dunkelrot gefärbt. Das nach dem Einengen im Wasserstrahlvakuum hinterbleibende dunkelbraune Öl wird in einigen ml Benzol aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II-III) chromatographiert. Mit Benzol wandert zunächst  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  als rote Zone; ihr folgt mit Benzol/Diethylether {10:1} eine gelb bis hellbraun gefärbte Zone, die nicht umgesetzten Diazoester enthält. Mit reinem Diethylether wird eine dritte, orangefarben gefärbte Zone entwickelt, die beim Einengen ölig bleibt. Letztere enthält den Hydrazido-Wolfram-Komplex, der durch erneute Chromatographie unter denselben Bedingungen von restlichem  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  sowie Diazoester befreit wird. Nach dem Einengen seiner etherischen Lösung im Wasserstrahlvakuum erhält man ein braunes Öl, das man aus ca. 15 ml Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Kristallisation bringt. Braune Nadeln; Schmp.  $82\text{-}83^\circ\text{C}$ . Ausb. 655 mg (21 %).

{[Bis(ethoxycarbonyl)methylen]hydrazido}tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7\text{W}$  (520.2)

Ber. C 34.64 H 3.08 N 5.38 W 35.35

Gef. C 34.54 H 3.02 N 5.26 W 35.61

Molmasse 479 (osmometrisch in Chloroform)

48. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methandiazo[D<sub>1</sub>])-wolfram

Die Darstellung des Deuteromethandiazo-Komplexes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_2\text{D})$  erfolgt genau wie für die nichtdeuterierte Verbindung  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$  beschrieben [vgl. Arbeitsvorschrift 38]; eingesetzt werden 1.68 g  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  in 100 ml Tetrahydrofuran. Das rote Reaktionsprodukt wird aus möglichst



wenig n-Pentan/Diethylether (2:1) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Schmp.  $35-37^{\circ}\text{C}$ . Ausb. 1.15 g (66 %).

Das gelbe Carben-Insertionsprodukt  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{D}$  [Ausb. 35 mg (2%)] wird durch Hochvakuum-Sublimation bei  $55^{\circ}\text{C}$  abgetrennt.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{DN}_2\text{O}_2\text{W}$  (349.0158, bzgl.  $^{103.9510}\text{W}$ )

Ber. C 27.53 H+D 2.60 N 8.08

Gef. C 27.91 H+D 2.48 N 7.78

Molmasse 349.0129 (MS-Hochauflösung)

#### 49. Umsetzung von Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methandiazo)wolfram mit Triphenylphosphin

1.99 g (3.5 mmol)  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CH}_3)$  werden mit 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Benzol 15 h unter schwachem Rückfluß umgesetzt. Beim Einengen des Reaktionsgemisches im Wasserstrahlvakuum hinterbleibt ein dunkler öliger Rückstand, dessen Suspension in möglichst wenig Diethylether über eine G4-Fritte filtriert wird. Der zur Entfernung überschüssigen Triphenylphosphins gründlich mit n-Hexan gewaschene Frittenrückstand wird an Kieselgel (Akt. II-III)/Benzol chromatographiert. Dabei wandert zunächst das Methyl-Derivat  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CH}_3$  als gelbe Zone, die im Wasserstrahlvakuum eingeengt wird und dabei einen öligen, durch Verreiben mit n-Pentan in den festen Zustand überführbaren Rückstand ergibt. Mit einem Benzol/Diethylether-Gemisch (5:1) entwickelt sich die orange bis rot gefärbte Zone des phosphin-substituierten Methandiazo-Komplexes  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{N}_2\text{CH}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ . Die nach dem Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum ölig anfal-

lende Verbindung erhält man durch Fällen aus einer konzentrierten Methylenchlorid-Lösung mit n-Pentan als leuchtend orangen Feststoff. Kristallisation des Produkts gelingt nicht. Ausb. 4.13 g (71 %).  
IR [KBr]:  $\nu_{\text{CO}}$ : 1842 sst;  $\nu_{\text{N}_2}$ : 1554 sst.

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methyl)(triphenylphosphin)wolfram:

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PW}$  (582.3)

Ber. C 53.63 H 3.98 N 0.00

Gef. C 54.28 H 4.20 N 0.00

Molmasse 600 (osmometrisch in Chloroform)

Carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(methandiazo)(triphenylphosphin)wolfram:

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OPW}$  (582.3)

Ber. C 51.57 H 3.98 N 4.81

Gef. C 51.36 H 4.34 N 4.80

Molmasse 596 (osmometrisch in Chloroform)

50. Umsetzung von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)-(hydrido)(triphenylphosphin)wolfram mit Diazomethan

Eine magnetisch gerührte Lösung von 2.84 g ( $\eta$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )- $\text{W}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{H}^{\text{h}73}$  in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-85^\circ\text{C}$  mit einer auf  $-35^\circ\text{C}$  vorgekühlten äthanol-freien, ca. 0.25M Lösung von Diazomethan in Diethylether tropfenweise versetzt. Man beläßt das System noch 1 h bei  $-85^\circ\text{C}$  und erwärmt dann binnen 2 h auf Raumtemperatur, wo man noch 12 h rühren läßt. In der dunkelbraun gefärbten Lösung sind polymere weiße Anteile suspendiert, die durch Zersetzung von nicht umgesetztem Diazomethan entstanden sind. Das im Wasserstrahlvakuum eingeengte Rohprodukt wird in ca. 50 ml

Benzol aufgenommen und über eine mit Filterwatte belegte G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und an Kieselgel (Akt. II-III) chromatographiert. Mit Benzol wird die intensiv gelbe, schnell wandernde Zone des Methyl-Derivates ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )W(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub> eluiert, die beim Einengen fest anfällt. Der Rückstand wird in ca. 40 ml Diethylether suspendiert und über eine G4-Fritte filtriert. Der Frittenrückstand ist nach kurzzeitigem Trocknen im Hochvakuum analysenrein. Ausb. 800 mg (28 %).

IR [KBr]:  $\nu\text{CO}$ : 1920 sst und 1828 sst (Lit.<sup>463</sup>:  $\nu\text{CO}$ : 1930 sst und 1825 sst [CHCl<sub>3</sub>]).

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>PW (582.3)

Ber. C 53.63 H 3.98 N 0.00

Gef. C 54.54 H 4.07 N 0.00

#### 51. Umsetzung von Pentacarbonyl-hydridomangan mit Diazomethan

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 11.8 g (60 mMol) Pentacarbonyl-hydridomangan in 150 ml Tetrahydrofuran werden bei -110 °C 100 ml einer auf Trockeneistemp. vorgekühlten ethanolfreien, ca. 0.1M Diethylether-Lösung von Diazomethan getropft (vgl. Abb. 10). Dabei färbt sich die ursprünglich farblose Lösung des Metallhydrids tiefrot. Anschließend wärmt man auf (30 °C/h), wobei ab ca. -80 °C Gasentwicklung einsetzt. Bei -20 °C ist die Gasentwicklung beendet. Die flüchtigen Anteile\* werden bei dieser Temperatur im Hochvakuum entfernt. Nach 30 min Hochvakuumtrocknung bei Raum-

---

\* Das in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle gesammelte Destillat wurde unter Normaldruck auf -5 °C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 2 l Wasser versetzt, um die Lösung auf den Gehalt von Pentacarbonyl-methylmangan, (CO)<sub>5</sub>MnCH<sub>3</sub>, zu prüfen<sup>481,482</sup>; eine

temperatur wird der rotbraune, halbfeste Rückstand in 200 ml Benzol suspendiert und über eine G4-Fritte filtriert.

Das eingegangte Filtrat chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 85$ ,  $\varnothing = 1.8$  cm), wobei zunächst mit n-Hexan eine gelbe, Decacarbonyldimangan enthaltende Zone [Charakterisierung: IR- und Massenspektrum] und mit n-Hexan/Benzol {1:1} die rote Zone des  $\mu_3$ -Methandiazo-Komplexes  $\mu_3\text{-CH}_2\text{N}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , eluiert wird. Nachdem eine mit Benzol wandernde hellgelbe kurze Zone verworfen worden ist, eluiert man mit Diethylether eine rasch laufende orangefarbene Zone; sie enthält den Komplex  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}\text{CH}_2\text{N}_2$ , der aus wenig Diethylether bei  $-35$  °C kristallisiert wird und dabei in Form gelber Nadeln anfällt.

Der Frittenrückstand wird in Aceton/Methanol {5:1} aufgenommen, von wenig unlöslichen Anteilen durch Filtration befreit und bei  $-18/-35$  °C kristallisiert. Hierbei erhält man die Hauptmenge des cyclischen Diazomethan-Derivats (IIa).

$\mu_3$ -Methandiazo(*N,N,N'*)-tris(tetracarbonylmangan) (*2Mn—Mn*),  
(I):

$\text{C}_{13}\text{H}_3\text{Mn}_3\text{N}_2\text{O}_{12}$  (543.7823)

Ber. C 28.70 H 0.56 N 5.15 Mn 30.30

Gef. C 28.94 H 0.80 N 4.87 Mn 29.85

Molmasse 548 (osmometrisch in Chloroform)  
543.7796 (MS-Hochauflösung)

"Cyclisches Diazomethan-Derivat  $(\text{CO})_{10}\text{Mn}_2\text{CH}_2\text{N}_2$ " (IIa):

$\text{C}_{11}\text{H}_2\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$  (431.8467)

Ber. C 30.58 H 0.47 N 6.48 Mn 25.43

Gef. C 30.73 H 0.63 N 6.43 Mn 25.45

Molmasse 431 (osmometrisch in Benzol)  
431.8479 (MS-Hochauflösung)

Dieses Reinigungsverfahren erbringt am einfachsten und ohne Verluste das cyclische Diazomethan-Derivat (IIa), vernachlässigt aber dessen Folgeprodukt (III) vollständig. Um letzteres sowie zusätzlichen  $\mu_3$ -Methandiazo-Komplex zu gewinnen, verfährt man folgendermaßen:

Der Frittenrückstand wird nicht unmittelbar umkristallisiert, sondern zuerst in 50 ml Methylenchlorid zu einer Suspension aufgerührt, die durch Filtration über eine G4-Fritte von unlöslichen Anteilen befreit wird. Das rotbraune, klare Filtrat chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II-III, vgl. oben)/Methylenchlorid, wobei man folgendes Chromatogramm erhält:

a) Die erste, mit Methylenchlorid rasch wandernde gelbe Zone enthält (I). Gemeinsam mit der aus der roten Zone der ersten Chromatographie gewonnenen Substanz wird die Verbindung zur Nachreinigung an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 85$ ,  $\phi = 1.2$  cm) erneut chromatographiert, wobei mit n-Hexan restliches  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  von der mit n-Hexan/Benzol {1:1 bis 1:2} eluierbaren roten Zone des  $\mu_3$ -Methandiazo-Komplexes (I) vollständig abgetrennt werden kann.

b) Mit Methylenchlorid/Aceton (10:1) wandert die hellgelbe Zone der Verbindung (III), die mit demselben Elutionsgemisch erneut an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 85$ ,  $\phi = 1.2$  cm) chromatographiert wird.

c) Mit reinem Aceton wird die sehr schnell wandernde Verbindung (IIa) als orangefarbene Zone entwickelt. (IIa) muß durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid ( $l = 50$ ,  $\phi = 1.2$  cm) mit Aceton als Laufmittel nachge-

---

Trübung, hervorgerufen durch hydrophobes  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ , konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auch massenspektroskopisch war  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  nicht nachweisbar.

reinhgt werden. Ausbeuten und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Produkte vgl. Tab. 48.

Acetaldehyd-Additionsprodukt " $(\text{CO})_{10}\text{Mn}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_2$ ", III:

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$  (476.1)

Ber. C 32.80 H 1.27 N 5.88 Mn 23.08

Gef. C 33.09 H 1.46 N 6.18 Mn 23.46

Molmasse 476 (MS)

## 52. Umsetzung von Pentacarbonyl-hydridorhenium mit Diazomethan

Einer Lösung von 6.5 g (20 mmol) Pentacarbonyl-hydridorhenium in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  40 ml einer auf dieselbe Temperatur vorgekühlten ethanolfreien, ca. 0.1 M Diethylether-Lösung von Diazomethan unter kräftigem magnetischem Rühren zugetropft. Dabei tritt eine Farbvertiefung nach Dunkelgelb ein. Während der Erwärmung des Systems auf Raumtemperatur tritt ab ca.  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  eine mäßige, ab ca.  $0\text{ }^\circ\text{C}$  eine starke Gasentwicklung ein, die bei ca.  $+15\text{ }^\circ\text{C}$  wieder abgeklungen ist ( $\Delta T = 30\text{ }^\circ\text{C/h}$ ). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die inzwischen rotbraun gewordene Reaktionslösung im Hochvakuum ein. Den dunkelbraunen, meist pulvrigen Rückstand suspendiert man in 150 ml Benzol, filtriert über eine G4-Fritte und kristallisiert den gelben Frittenrückstand aus einer Methanol/Aceton-Mischung {5:1} bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  um. Ausbeuten und physikalische Daten vgl. Tab. 48.

"Cyclisches Diazomethan-Derivat  $(\text{CO})_{10}\text{Re}_2\text{CH}_2\text{N}_2$ ", IIB:

$\text{C}_{11}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Re}_2$  (694.5)

Ber. C 19.02 H 0.29 N 4.03

Gef. C 19.33 H 0.41 N 4.10

Molmasse 685 (osmometrisch in Chloroform)

696 (MS, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ )

Aus der Benzol-Lösung konnten durch säulenchromatographische Aufarbeitung keine neuen Rhenium-Komplexe isoliert werden. Bei Verwendung von Kieselgel (Akt. II-III) als Trägermaterial eluiert man mit Diethylether eine orange Verbindung, die nach dem Einengen des Elutionsmittels mikrokristallin anfällt. Aufgrund des Massenspektrums, des IR-Spektrums, des Schmelzpunkts sowie der Elementaranalyse handelt es sich dabei um den Hydrido-Cluster  $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}^{519}$  (vgl. Tabellen 46 und 48).

$\text{C}_{14}\text{HO}_{14}\text{Re}_3$  (951.8)

Ber. C 17.67 H 0.11 N 0.00

Gef. C 17.42 H 0.15 N 0.00

Molmasse 958 (osmometrisch in Benzol)

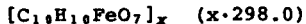
954 (MS, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ )

Tab.48. Ausbeuten und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Mangan- und Rhenium-Verbindungen (Arbeitsvorschriften 51 und 52)

| Verbindung                                                                          | Ausb. (%) | Schmp. bzw. Zers.p.                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{CH}_2\text{N}_2]$                                | 28        | Zers. $>115^\circ\text{C}$ (Dunkelfärbung)                                           |
| $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}[\text{CH}_2\text{N}_2]$                                | 26        | Zers. $>120^\circ\text{C}$ (Dunkelfärbung)                                           |
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}[\text{HN}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$ | 9         | $117-118^\circ\text{C}$ (Zers.)                                                      |
| $\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}[\text{N}_2\text{CH}_3]$                                | 7         | ab ca. $115^\circ\text{C}$ Dunkelfärbung                                             |
| $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$                                                      | 11        | Schmp. $129^\circ\text{C}$ mit vorangehender teilweiser Zers. ab $125^\circ\text{C}$ |

### 53. Umsetzung von Enneacarbonyl-dieisen mit Diazomalonsäure-diethylester

Eine Suspension von 3.64 g (10 mMol) Enneacarbonyl-dieisen in 150 ml Benzol wird mit 1.86 g (10 mMol) Diazomalonsäure-diethylester unter Lichtausschluß 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion werden insgesamt 220 ml (9.5 mMol/Normalbedingungen) Gas abgespalten. Die braune Lösung wird von ungelösten Anteilen über eine G3-Fritte (Filterwatte) abgetrennt und im Ölpumpenvakuum zur Trockene gebracht. Der Frittenrückstand wird erneut in 50 ml Benzol gelöst und sofort über eine G3-Fritte unter Rühren in 100 ml n-Pentan einfiltriert. Dabei fällt ein gelbes Pulver aus, das abfiltriert, mehrmals mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und schließlich einige Stunden im Hochvakuum getrocknet wird. Ausb. 1.31 g (44 %, bzgl.  $1/2$  Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>).



Ber. C 40.30 H 3.38 N 0.00 Fe 18.74 O 37.58

Gef. C 40.14 H 3.68 N 0.00 Fe 18.18 O 38.00

*(Sauerstoff aus der Differenz auf 100 %)*

Infrarot-Daten:  $\nu_{CO}$  [KBr]: 2036 sst und 1978 sst (Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  ca. 35/cm); weitere sehr intensive Banden im Bereich zwischen 1500 und 1600/cm.

### 54. Bis[( $\mu$ -ethoxycarbonylmethylidin)tetracarbonylmangan] und ( $\eta$ -Acetylendicarbonsäure-diethylester) (bromomercurio)tetracarbonylmangan

2.75 g (10 mMol) (CO)<sub>5</sub>MnBr und 2.13 g (5 mMol) Bis-(ethoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber werden in 200 ml Diethylether 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem



Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der in Benzol lösliche Anteil des Rohprodukts über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird erneut eingengt und dann an einer Kieselgel-Säule (Akt. I;  $l = 65$ ,  $\phi = 1.5$  cm) chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man zuerst wenig Decacarbonyldimangan als hellgelbe Zone (IR: 2045 st, 2015 sst, 1979 st [n-Hexan][vCO]; Lit.<sup>534</sup>: 2044 m, 2012 st, 1981 m [CCl<sub>4</sub>]). Mit einem n-Hexan/Benzol-Gemisch (5:1) wandert eine orangegelbe Zone, aus der man nach Einengen und wiederholter Kristallisation des Rückstands aus n-Pentan (-85 °C) feine Nadeln des  $\mu$ -Methylidin-Derivats [(CO)<sub>4</sub>Mn- $\mu$ -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> erhält. Zuletzt wird mit reinem Benzol der in einer tiefgelben Zone wandernde  $\pi$ -Acetylen-Komplex (CO)<sub>4</sub>Mn(HgBr)(RO<sub>2</sub>CC $\equiv$ CCO<sub>2</sub>R) [R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] eluiert, der als zweite Kristallfraktion aus n-Pentan/Diethylether (1:2) anfällt, während die erste Fraktion im wesentlichen unverändertes Bromopentacarbonylmangan enthält (IR: 2133 m, 2050 sst, 2005 sst [CHCl<sub>3</sub>]; Lit.<sup>535</sup>: 2133, 2049, 2004 [CHCl<sub>3</sub>]). Die gelben Kristallnadeln werden mit wenig n-Hexan gewaschen und anschließend mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten, Eigenschaften und analytische Daten vgl. die Tabellen 62 und 63. - Zur Gewinnung von HgBr<sub>2</sub> und (CO)<sub>4</sub>MnHgBr vgl. Arbeitsvorschrift 55.

55. Bis[( $\mu$ -tert.-butoxycarbonylmethylidin)tetracarbonylmangan] und ( $\eta$ -Acetylendicarbonsäure-di-tert.-butylester)(bromomercurio)tetracarbonylmangan

2.75 g (10 mmol) (CO)<sub>4</sub>MnBr und 2.41 g (5 mmol) Bis-(tert.-butoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber werden in 200 ml Diethylether 10 h unter Rückfluß gekocht. Das im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt wird in 50 ml Benzol suspendiert und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird wiederum eingengt, um dann den braungelben Rückstand als Suspension in ca. 10 ml n-Hexan einer mit Kieselgel (Akt. I)/n-Hexan beschickten Chromatographiersäule aufzugeben ( $l = 65$ ,  $\phi =$

1.5 cm). Sobald die mit n-Hexan rasch wandernde, Decacarbonyldimangan enthaltende hellgelbe Zone vollständig eluiert ist (Charakterisierung: IR-Spektrum, vgl. Arbeitsvorschrift 54), erhöht man die Laufgeschwindigkeit des darauffolgenden  $\mu$ -Methylidin-Komplexes  $[(CO)_4Mn-\mu-CCO_2^tC_6H_5]_2$  durch Zusatz von 10 Vol.-Teilen Benzol. Der nach dem Abziehen des Elutionsgemisches anfallende hellgelbe Rückstand wird aus n-Hexan durch allmähliches Abkühlen der Lösung auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Der mit reinem Benzol in Form einer orangegelben Zone eluierbare  $\pi$ -Acetylen-Komplex  $(CO)_4Mn(HgBr)(^tC_6H_5O_2CC\equiv CCO_2^tC_6H_5)$  wird aus n-Pentan/Diethylether (1:1) bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert; dabei ist die zweite Kristallfraktion analysenrein (vgl. Arbeitsvorschrift 54). Ausbeuten, Eigenschaften und analytische Daten vgl. die Tabellen 62 und 63.

Pentacarbonyl(bromomercurio)mangan,  $(CO)_5Mn(HgBr)$ , und Quecksilber(II)-bromid,  $HgBr_2$ , werden aus dem in Benzol unlöslichen Teil des Rohprodukts aus der Darstellung der  $\mu$ -Methylidin- sowie  $\pi$ -Acetylen-Komplexe (vgl. diese Arbeitsvorschrift sowie Arbeitsvorschrift 54) isoliert. Dazu wird der Filtrationsrückstand der Rohprodukte in ca. 50 ml heißem Aceton aufgenommen und rasch filtriert (G4-Fritte). Wird das Filtrat durch langsames Abkühlen auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht, erhält man Pentacarbonyl(bromomercurio)mangan als fast farblose, zentimeterlange Nadeln. Der in Aceton unlösliche Anteil stellt aufgrund der qualitativen Analyse Quecksilber(II)-bromid dar.

#### 56. Umsetzung von Tricarbonyl(chloro)( $\eta$ -cyclopentadienyl)-molybdän mit Bis(ethoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber

1.41 g (5 mMol)  $(\eta-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$  werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit einer

Lösung von 1.07 g (2.5 mMol) Bis(ethoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung läßt man noch 20 h rühren, entfernt sodann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Akt. I;  $l = 65$ ,  $\phi = 1.5$  cm), wobei das mit Benzol eluierbare Verbindungsgemisch aufgefangen und unter denselben Bedingungen einer erneuten Chromatographie unterworfen wird. Der Quecksilber-Komplex wird mit einem n-Hexan/Benzol-Gemisch (2:1) als orangefelbe Zone eluiert, die man im Wasserstrahlvakuum einengt; der Rückstand wird aus Methylenchlorid/n-Pentan (1:1) bei  $-35$  °C kristallisiert, wobei  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  in Form stark lichtbrechender gelber Nadeln anfällt. Ausb. 363 mg (21 %). Zersp. 199–203 °C [Lit.<sup>13</sup>]: Schmp. 201–203 °C]. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ : 4.40 (Singulett) [int.-TMS].

Bis[tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]quecksilber:

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{HgMo}_2\text{O}_6$  (690.7)

Ber. C 27.82 H 1.46 N 0.00

Gef. C 27.85 H 1.50 N 0.00

Molmasse 677 (osmometrisch in Chloroform)

#### 57. Dicarbonyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)(triphenylphosphin)-mangan

990 mg (3.0 mMol) Tricarbonyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)-mangan werden in 200 ml Tetrahydrofuran bei  $+10$  -  $+15$  °C (Wasserkühlung) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150/Z1) bestrahlt (vgl. Photolyseapparatur Abb.11). Bereits nach wenigen Minuten beginnt die ursprünglich gelbe Lösung einen rötlichen Farbton anzunehmen. Inner-

halb einer Stunde werden 110 ml CO abgespalten (4.9 mMol/ Normalbedingungen). Man unterbricht nun die Belichtung, versetzt die rote Lösung des THF-Komplexes ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{J}$ )Mn(CO)<sub>2</sub>-THF mit 1.31 g (5.0 mMol) Triphenylphosphin und läßt noch 15 h rühren. Dabei hellt sich die Reaktionsmischung nach orangerot auf, enthält aber suspendierte weißliche Zerstellungsprodukte. Das durch Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum erhältliche braune ölige Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel/Benzol (Akt. II-III; 35,  $\phi = 2.5$  cm), wobei die gelbe Benzol-Zone aufgefangen und eingengt wird. Den meist etwas öligen Rückstand überführt man durch mehrfaches Verrühren mit wenig n-Pentan in die mikrokristalline Form, wäscht zur Entfernung von überschüssigem Triphenylphosphin mindestens fünfmal mit insgesamt 250 ml n-Pentan (zweckmäßig auf einer G4-Fritte) und trocknet das eigelbe Reinprodukt einige Stunden im Hochvakuum. Ausb. 1.18 g (70 %). Schmp. 130-132 °C. Luftstabiles Pulver, löslich in Benzol, Methylenchlorid, Aceton; unlöslich in Petrolether.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{MnJO}_2\text{P}$  (564.2)

Ber. C 53.22 H 3.39

Gef. C 53.83 H 3.34

Molmasse 568 (osmometrisch in Chloroform)  
564 (MS)

#### Spektroskopische Daten:

IR [ $\nu\text{CO}$ ]: 1950 sst und 1890  $\text{cm}^{-1}$  sst [ $\text{CCl}_4$ ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; int.-TMS):  $\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ :  $\text{m}2.7$ ;  $\tau_{\text{C}_5\text{H}_4}$ :  $\text{m}5.48$  und  $\text{m}6.07$   
(Intensitätsverhältnis  $\text{C}_6\text{H}_5$ : $\text{C}_5\text{H}_4$  = 15:4)

MS ( $T_Q$  150,  $T_E$  80 °C):  $\text{M}^+$  (m/e 564),  $[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$  (m/e 508);  
Intensitätsverhältnis 5.6:1; kein  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ -Peak.

58. Umsetzung von Bromo(dicarbonyl)( $\eta$ -cyclopentadienyl)eisen mit Diazocyclopentadien: Ferrocen und Bromferrocen

10 ml rohes Diazocyclopentadien (vgl. Seite 258) wird säulenchromatographisch gereinigt. Das Benzol-Eluat wird mit 3.0 g (11.7 mMol) Bromo(dicarbonyl)( $\eta$ -cyclopentadienyl)eisen<sup>319</sup> versetzt und langsam zum Sieden erhitzt. Bereits beim Aufwärmen der Lösung setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 2 h läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, engt im Wasserstrahlvakuum ein und trocknet den rotbraunen, festen Rückstand zuletzt kurzzeitig im Ölpumpenvakuum. Das Rohprodukt wird mit 100 ml n-Hexan (ca. 35 °C) ausgezogen, der orangefelbe Extrakt eingengt und an Kieselgel (Akt. II-III; l= 60,  $\phi$ = 2.0 cm) mit n-Pentan als Laufmittel chromatographiert. Beim Einengen der gelben Zone hinterbleiben 345 mg einer kristallinen, im Hochvakuum bei 35 °C innerhalb von 15 min vollständig und unzersetzt sublimierbaren, intensiv campherartig riechenden Substanz, die einen Schmelzbereich von 80 - 110 °C aufweist. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums handelt es sich um ein Gemisch aus 55 % Bromferrocen und 45 % Ferrocen, das weder durch Chromatographie noch durch fraktionierte Hochvakuum-Sublimation in die Komponenten getrennt werden kann.

Datenvergleich: Schmp. Bromferrocen: 31-32 °C<sup>353</sup>; 32-33 °C<sup>362</sup>. - Schmp. Ferrocen: 173-174 °C<sup>313</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR [CCl<sub>4</sub>] <sup>3</sup>5.68, <sup>1</sup>5.87, <sup>3</sup>6.05 (Bromferrocen) und <sup>1</sup>5.96 (Ferrocen); Zusatz von 20 % Ferrocen (Merck, z.Synth.) führt zu Intensitätserhöhung des Singulettts bei  $\tau$ = 5.96 ppm. - Lit.<sup>527</sup> für Bromferrocen [CCl<sub>4</sub>] <sup>3</sup>5.67, <sup>1</sup>5.85, <sup>3</sup>6.00.

IR [KBr]: Keine Banden zwischen 2800 und 1500/cm. Die in Lit.<sup>530</sup> angegebenen intensiven Absorptionen bei 1107 sst und 1005 sst sind für Bromferrocen nicht typisch, da sie auch im Ferrocen-Spektrum (1104 st, 1001 st<sup>531</sup>) auftreten. - Gefunden für Bromferrocen/Ferrocen (55:45): 1106 sst und 1002 st-sst.

59. Bromo(dicarbonyl)( $\eta$ -bromcyclopentadienyl)eisen

30 ml rohes Diazocyclopentadien (vgl. Seite 258) werden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die eluierte Benzol-Lösung wird auf  $\approx +5$  °C abgekühlt und mit 6.0 g (18.3 mMol) Dibromo-tetracarboneisen versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur ist die anfänglich mäßige Gasentwicklung abgeklungen. Der Ansatz wird auf etwa 15 ml eingengt und an 1.5x60 cm Kieselgel (Akt. II-III) chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine gelborange Zone, die hauptsächlich aus Diazocyclopentadien besteht (IR-Spektrum). Ihr folgt, ebenfalls mit Benzol, eine wesentlich langsamer laufende rote Bande nach, die im Wasserstrahlvakuum eingengt wird. Der Rückstand läßt sich aus wenig Diethylether bei -78 °C umkristallisieren, wobei man bis zu 7 mm lange, flache, schwarzrote Nadeln von ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Br)Fe(CO)<sub>2</sub>Br erhält. Schmp. 60 °C (ohne Zersetzung). - Ausb.  $\approx$ 100 mg ( $\approx$ 1.6 %)

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> (335.8)

Ber. C 25.04 H 1.20 N 0.00 Fe 16.63

Gef. C 25.23 H 1.12 N 0.00 Fe 16.63

Molmasse 361 (osmometrisch in Benzol)

## 60. 1.1'-Dibromferrocen

15 ml rohes Diazocyclopentadien (vgl. Seite 258) werden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Nach Zugabe von 3.0 g (9.2 mMol) Dibromo-tetracarboneisen zum Benzol-Eluat erwärmt man langsam auf Siedetemperatur, die 90 min beibehalten wird. Der Ansatz wird auf etwa 15 ml eingengt und an 1.5x60 cm Kieselgel (Akt. II-III) chromatographiert. Mit Benzol läßt sich eine orangegelbe Zone eluieren, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels sowie unumgesetzten Diazocyclopentadiens (Hochvakuum) erneut an Kieselgel (Akt. II-III)/n-Pentan+Benzol {1:1} chromatographiert wird. Aus der gelben

Zone gewinnt man 1.48 g (47 %) eines gelben Pulvers vom Schmp. 52 °C, das in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich ist [1.1'-Dibromferrocen: Lit.<sup>353</sup>; Schmp. 51.5-52.0 °C].

$C_{10}H_8Br_2Fe$  (343.8)

Ber. C 34.93 H 2.35 N 0.00 Fe 16.24

Gef. C 35.81 H 2.35 N 0.00 Fe 15.84

Molmasse 331 (osmometrisch in Benzol)

#### 61. Dicarbonyl( $\eta$ -jodcyclopentadienyl)jodoeisen

10 ml rohes Diazocyclopentadien (vgl. Seite 258) werden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zum Benzol-Eluat gibt man 3.0 g (7.1 mMol) Tetracarbonyl-dijodoeisen. Beim Erwärmen auf Siedetemperatur tritt ab 50 °C starke Gasentwicklung ein; gleichzeitig erfolgt eine Farbveränderung von rotbraun nach gelbbraun. Nach 90 min Rückflußkochen engt man den Ansatz auf etwa 15 ml ein und trägt die Suspension auf eine 1.5x100 cm-Kieselgelsäule (Akt. II-III) auf. Mit Benzol wandert zuerst eine rotbraune Zone, die hauptsächlich aus unverbrauchtem Diazocyclopentadien besteht (IR-Spektrum); daneben enthält sie geringe Mengen einer bisher nicht bekannten Carbonylverbindung mit  $\nu_{CO}$ -Banden bei  $\approx 2060$  und  $\approx 2000/cm$ . Ebenfalls mit Benzol eluiert man als zweite, braunschwarze Zone das gesuchte ( $\eta$ - $C_5H_4J$ ) $Fe(CO)_2J$ , welches vom Lösungsmittel sowie von noch anhaftendem Diazocyclopentadien befreit wird (Hochvakuum). Das Produkt wird durch Umkristallisation aus wenig Diethylether (-78 °C) nachgereinigt und fällt dann in Form schwarzer, metallisch glänzender, bis zu 6 mm langer Nadeln an. Schmp. 69 °C (keine Zersetzung). - Ausb. 1.59 g (52 %).

$C_7H_4FeJ_2O_2$  (429.8)

Ber. C 19.56 H 0.94 N 0.00 Fe 12.99

Gef. C 19.13 H 0.99 N 0.00 Fe 12.89

Molmasse 434 (osmometrisch in Benzol)

## 62. Tricarbonyl[1—3:8,9-η-(1-halogenindenyl)]mangan

[Halogen= Chlor, Brom, Jod]

Eine magnetisch gerührte Suspension von 10 mMol  $(CO)_3MnX$  [X= Cl: 2.30 g; Br: 2.75 g; J: 3.22 g] in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung mit 3.56 g (25 mMol) reinem Diazinden versetzt und dann wie folgt behandelt: X= Cl: 20 h Rühren bei Raumtemperatur; X= Br: 10 h Rühren bei Raumtemperatur und anschließend 2 h unter schwachem Rückfluß kochen; X= J: 10 h unter schwachem Rückfluß kochen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der in Benzol lösliche Teil des Rückstands an Aluminiumoxid (Akt. I) mit Benzol als Laufmittel säulenchromatographiert (60x1.5 cm). Die intensiv gelbe Zone wird im Wasserstrahlvakuum eingengt und das meist ölige Produkt aus einer möglichst konzentrierten n-Pentan-Lösung bei -35 bis -78 °C kristallisiert. Die 1-Halogenbenzocymantrene erhält man dabei als orangefarbene grobkristalline Substanzen, die bei 45-48 °C [X= Br] bzw. 55-59 °C [X= J] hochvakuumsublimiert werden können und dann hellgelb sind. Das Chlor-Derivat kann unter geringfügiger Zersetzung bei ≈150 °C kugelrohrdestilliert werden. Die Verbindungen sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien außerordentlich gut löslich.

## Tricarbonyl[1—3:8,9-η-(1-chlorindenyl)]mangan:

Ausb. 2.19 g (76 %). - Schmp. 36 °C.

 $C_{12}H_8ClMnO_3$  (288.6)

Ber. C 49.95 H 2.10 N 0.00 Mn 19.04 Cl 12.28

Gef. C 50.21 H 2.39 N 0.00 Mn 18.85 Cl 12.24

Molmasse 289 (osmometrisch in Chloroform)

## Tricarbonyl[1—3:8,9-η-(1-bromindenyl)]mangan:

Ausb. 1.60 g (48 %). - Schmp. 51 °C.

 $C_{12}H_8BrMnO_3$  (333.0)

Ber. C 43.28 H 1.82 N 0.00 Mn 16.50 Br 23.78



Gef. C 43.52 H 1.73 N 0.00 Mn 16.25 Br 23.78

Molmasse 330 (osmometrisch in Chloroform)

Tricarbonyl[1- $\beta$ : $\beta$ ,9- $\eta$ -(1-jodindenyl)]mangan:

Ausb. 608 mg (16 %). - Schmp. 63 °C.

$C_{12}H_6JMnO_3$  (380.0)

Ber. C 37.93 H 1.59 N 0.00 Mn 14.46 J 33.39

Gef. C 38.06 H 1.62 N 0.00 Mn 14.60 J 33.68

Molmasse 375 (osmometrisch in Chloroform)

### 63. Versuche mit Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)iridium

Mit dem Ziel,  $\mu$ -Methylen-Iridium-Komplexe zu synthetisieren, wurden mit Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)iridium, ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>, die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

a) Bestrahlung von 0.5 ml ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub> mit 1.0 g (5.4 mMol, Überschuß) Diazomalonsäure-diethylester mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 Watt in Tetrahydrofuran (Wasserkühlung; Bestrahlungsdauer 48 h)

b) 48 h Rückflußkochen von 0.5 ml ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub> mit 800 mg (7.8 mMol; Überschuß) *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff in 50 ml Benzol

c) 48 Rückflußkochen von 0.5 ml ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub> mit 950 mg (9.2 mMol; Überschuß) *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff in 60 ml Toluol

Die im Wasserstrahlvakuum zur Ölkonsistenz eingegangenen Ansätze wurden säulenchromatographisch an Kieselgel (Akt. II-III;  $l = 30$ ,  $\phi = 1.5$  cm) aufgearbeitet. Mit *n*-Hexan/Benzol {3:1} wurde jeweils die gelbe Zone von ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub> entwickelt. Ausb. (a): 0.45 ml (90 %); (b): 0.41 ml (82 %); (c): 0.32 ml (64 %). Die Identität dieser Verbindung wurde für a) elementaranalytisch, für b) und c) durch Vergleich der IR-Spektren mit einer authentischen Probe nachgewiesen.

$C_7H_5O_2Ir$  (313.3)

Ber. C 26.84 H 1.61 N 0.00

Gef. C 26.88 H 1.58 N 0.00

Molmasse 320 (osmometrisch in Benzol)

Infrarot-Spektrum:  $\nu_{CO}$  [n-Hexan]: 2034 sst und 1958 sst (Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1,2} = 10$  bzw. 11/cm);  $C_5H_5$ -Normalschwingungen [KBr]: 1480 m, 1431 s, 1402 m, 1010 m, 986 s-m, 812 sst [Lit. <sup>520</sup>:  $\nu_{CO}$  [Film]: 2037 st und 1957 sst;  $C_5H_5$ -Normalschwingungen [Film; $\geq m$ ]: 1433 m, 1401 m-st, 1055 m, 1011 st, 988 st, 812 sst]

Mit Benzol, Diethylether und Methylenchlorid konnte keine weiteren Zonen eluiert werden. Am Säulenkopf blieben braune Zersetzungsprodukte zurück.

H. TABELLEN ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL  
(Seite 295-309)

Tab. 49.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Isomeren-Verhältnisse der Umwandlung (B) $\rightarrow$ (A) (vgl. Seite 75) für  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  bei  $\text{T} = 290.5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid

| t     | B     | A    | $\log \frac{B}{A+B}$ | t     | B    | A    | $\log \frac{B}{A+B}$ |
|-------|-------|------|----------------------|-------|------|------|----------------------|
| [min] | [%]   | [%]  |                      | [min] | [%]  | [%]  |                      |
| 0.0   | 100.0 | 0.0  | 0.0000               | 42.5  | 40.5 | 59.5 | -0.3921              |
| 5.0   | 93.5  | 6.5  | -0.0672              | 45.0  | 40.4 | 59.6 | -0.3938              |
| 6.0   | 90.4  | 9.6  | -0.0437              | 47.0  | 36.5 | 63.5 | -0.4377              |
| 8.0   | 86.4  | 13.6 | -0.0637              | 50.0  | 33.9 | 66.1 | -0.4697              |
| 9.0   | 85.9  | 14.1 | -0.0660              | 52.0  | 33.0 | 67.0 | -0.4815              |
| 10.5  | 82.1  | 17.9 | -0.0854              | 53.0  | 31.7 | 68.3 | -0.4986              |
| 11.0  | 81.1  | 18.9 | -0.0900              | 56.0  | 31.3 | 68.7 | -0.5042              |
| 12.0  | 81.1  | 18.9 | -0.0911              | 57.0  | 29.0 | 71.0 | -0.5381              |
| 12.5  | 79.6  | 20.4 | -0.0989              | 64.0  | 25.8 | 74.2 | -0.5878              |
| 13.0  | 78.0  | 21.0 | -0.1021              | 65.0  | 24.9 | 75.1 | -0.6038              |
| 14.0  | 77.8  | 22.2 | -0.1090              | 65.5  | 24.4 | 75.6 | -0.6122              |
| 15.0  | 77.4  | 22.6 | -0.1111              | 66.0  | 23.6 | 76.4 | -0.6270              |
| 15.5  | 74.5  | 25.5 | -0.1275              | 66.5  | 23.4 | 76.6 | -0.6308              |
| 16.0  | 73.8  | 26.2 | -0.1318              | 67.5  | 22.8 | 77.2 | -0.6423              |
| 17.0  | 73.6  | 26.4 | -0.1332              | 68.0  | 23.0 | 77.0 | -0.6379              |
| 18.0  | 69.9  | 30.1 | -0.1555              | 69.0  | 21.1 | 78.9 | -0.6767              |
| 19.0  | 69.8  | 30.2 | -0.1561              | 73.5  | 19.6 | 80.4 | -0.7089              |
| 19.5  | 69.7  | 30.3 | -0.1566              | 75.0  | 19.0 | 81.0 | -0.7212              |
| 20.5  | 68.7  | 31.3 | -0.1631              | 76.0  | 18.5 | 81.5 | -0.7328              |
| 21.5  | 68.3  | 31.7 | -0.1655              | 76.5  | 19.1 | 80.9 | -0.7194              |
| 22.0  | 63.9  | 36.1 | -0.1941              | 77.0  | 18.5 | 81.5 | -0.7321              |
| 23.0  | 64.2  | 35.8 | -0.1923              | 78.0  | 17.4 | 82.6 | -0.7589              |
| 23.5  | 62.6  | 37.4 | -0.2034              | 82.0  | 16.4 | 83.6 | -0.7896              |
| 25.5  | 61.6  | 38.4 | -0.2104              | 83.0  | 16.9 | 83.1 | -0.7716              |
| 25.0  | 60.2  | 39.8 | -0.2205              | 83.5  | 15.8 | 84.2 | -0.8013              |
| 25.5  | 59.2  | 40.8 | -0.2275              | 84.5  | 15.9 | 84.1 | -0.7975              |
| 30.0  | 54.6  | 45.4 | -0.2626              | 86.0  | 15.4 | 84.6 | -0.8130              |
| 30.5  | 55.8  | 44.2 | -0.2534              | 87.5  | 15.0 | 85.0 | -0.8251              |
| 31.5  | 52.8  | 47.2 | -0.2554              | 88.0  | 14.6 | 85.4 | -0.8351              |
| 32.5  | 52.8  | 47.2 | -0.2771              | 106.0 | 10.1 | 89.9 | -0.9966              |
| 35.0  | 51.8  | 48.2 | -0.2857              | 106.5 | 9.3  | 90.7 | -1.0306              |
| 35.5  | 50.0  | 50.0 | -0.3010              | 107.0 | 9.3  | 90.7 | -1.0306              |
| 39.0  | 43.8  | 56.2 | -0.3584              | 108.0 | 8.9  | 91.1 | -1.0506              |
| 39.5  | 44.9  | 55.1 | -0.3482              | 110.0 | 8.9  | 91.1 | -1.0506              |
| 40.5  | 42.7  | 57.3 | -0.3692              | 110.5 | 8.6  | 91.4 | -1.0655              |
|       |       |      |                      | 111.0 | 6.9  | 93.1 | -1.1599              |

Tab.50.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomeren-Verhältnisse der Umwandlung (B) $\rightarrow$ (A) (vgl. Seite 75) für  $\text{R} = \text{tC}_6\text{H}_5$ , bei  $\text{T} = 302.5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid

| t     | B    | A    | $\log \frac{\text{B}}{\text{A} + \text{B}}$ | t     | B    | A    | $\log \frac{\text{B}}{\text{A} + \text{B}}$ |
|-------|------|------|---------------------------------------------|-------|------|------|---------------------------------------------|
| [min] | [%]  | [%]  |                                             | [min] | [%]  | [%]  |                                             |
| 1.0   | 89.8 | 10.2 | -0.0466                                     | 21.5  | 49.1 | 50.9 | -0.3087                                     |
| 3.0   | 89.0 | 11.0 | -0.0506                                     | 24.0  | 46.0 | 54.0 | -0.3371                                     |
| 4.0   | 86.5 | 13.5 | -0.0628                                     | 25.0  | 46.9 | 53.2 | -0.3293                                     |
| 5.0   | 84.8 | 15.2 | -0.0715                                     | 25.5  | 45.0 | 55.0 | -0.3464                                     |
| 6.0   | 82.3 | 17.7 | -0.0846                                     | 26.0  | 44.2 | 55.8 | -0.3546                                     |
| 6.5   | 80.2 | 19.8 | -0.0959                                     | 27.0  | 42.1 | 57.9 | -0.3761                                     |
| 7.5   | 77.8 | 22.2 | -0.1092                                     | 28.0  | 41.9 | 58.1 | -0.3778                                     |
| 8.0   | 77.9 | 22.1 | -0.1086                                     | 29.0  | 41.8 | 58.2 | -0.3790                                     |
| 8.5   | 76.0 | 24.0 | -0.1194                                     | 29.5  | 40.2 | 59.8 | -0.3958                                     |
| 9.0   | 74.6 | 25.4 | -0.1270                                     | 31.5  | 38.7 | 61.3 | -0.4124                                     |
| 10.5  | 73.1 | 26.9 | -0.1363                                     | 32.0  | 37.8 | 62.2 | -0.4220                                     |
| 11.5  | 70.2 | 29.8 | -0.1538                                     | 33.5  | 35.9 | 61.3 | -0.4455                                     |
| 12.0  | 68.4 | 31.6 | -0.1648                                     | 34.0  | 35.0 | 65.0 | -0.4566                                     |
| 13.0  | 65.1 | 34.9 | -0.1862                                     | 35.0  | 33.0 | 67.0 | -0.4811                                     |
| 14.0  | 63.0 | 37.0 | -0.2008                                     | 36.0  | 31.5 | 68.5 | -0.5013                                     |
| 14.5  | 62.7 | 37.3 | -0.2030                                     | 42.0  | 27.1 | 72.9 | -0.5670                                     |
| 15.5  | 60.1 | 39.9 | -0.2212                                     | 43.0  | 26.6 | 73.4 | -0.5750                                     |
| 17.0  | 59.7 | 40.3 | -0.2243                                     | 43.5  | 24.5 | 75.5 | -0.6107                                     |
| 18.0  | 56.6 | 43.4 | -0.2469                                     | 44.0  | 25.7 | 74.3 | -0.5907                                     |
| 19.0  | 54.1 | 45.9 | -0.2672                                     | 45.0  | 23.2 | 76.9 | -0.6354                                     |
| 19.5  | 55.5 | 44.5 | -0.2556                                     | 46.0  | 22.9 | 77.1 | -0.6394                                     |
| 21.0  | 52.3 | 47.7 | -0.2816                                     |       |      |      |                                             |

Tab.51. Schmelzpunkte und Ausbeuten der Mangan—Carben-Komplexe  
 $(\eta\text{-R}^1\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{p-R}^2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{p-R}^3\text{C}_6\text{H}_4)]$ 

| Verbindung                                        | Schmp. (°C)     | Ausbeute (% , bez. auf $\text{R}^1\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ) |                                     |
|---------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                   |                 | <u>ohne</u> Katalysator                                                         | <u>mit</u> Katalysator <sup>a</sup> |
| $\text{R}^1$ $\text{R}^2$ $\text{R}^3$            |                 |                                                                                 |                                     |
| H   H   H                                         | 91-92           | 51                                                                              | 82                                  |
| H   CH <sub>3</sub> H                             | 88              | 54                                                                              | 72                                  |
| H   Cl   Cl                                       | 106-107 (Zers.) | 48                                                                              | 69                                  |
| H   NO <sub>2</sub> H                             | ab 110 Zers.    | 46                                                                              | 81                                  |
| CH <sub>3</sub> H   H                             | 42-43           | 48                                                                              | 61                                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> H                 | ≈ -36           | 38                                                                              | 52                                  |
| CH <sub>3</sub> Cl   H                            | 78              | 54                                                                              | 68                                  |
| CH <sub>3</sub> Cl   Cl                           | 103 (Zers.)     | 59                                                                              | 85                                  |
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> H                 | 126-127 (Zers.) | 49                                                                              | 88                                  |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> | 68-70           | 64                                                                              | 82                                  |

a) 3 mg Kupferpulver/1 mMol Komplexkomponente

Tab.52. Massenspektren der (Ethoxycarbonyl-4-nitrophenyl)carben-Komplexe

| R= H |     | R= CH <sub>3</sub> |     | Zuordnung (R= H, CH <sub>3</sub> ) |                                                                                         |
|------|-----|--------------------|-----|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| m/e  | 383 | m/e                | 397 |                                    | $\text{M}^\dagger$                                                                      |
|      | 355 |                    | 369 |                                    | $[\text{M} - \text{CO}]^\dagger$                                                        |
|      | 327 |                    | 341 |                                    | $[\text{M} - 2 \text{CO}]^\dagger = \text{M}^*$                                         |
|      | 283 |                    | 297 |                                    | $[\text{M}^* - \text{CO}_2]^\dagger$                                                    |
|      | 255 |                    | 269 |                                    | $[\text{M}^* - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4]^\dagger$                             |
|      | 204 |                    | 218 |                                    | $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3^\dagger$                                   |
|      | 209 |                    | 209 |                                    | $[\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^\dagger$ |

a)  $T_Q = 90$  °C;  $T_E = 120$  °C

b)  $T_Q = 45$  °C;  $T_E = 190$  °C;  $P = 18$  eV

Tab. 53. Analytische Daten der Mangan—Carben-Komplexe ( $\eta\text{-R}^1\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{p-}\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{p-}\text{R}^3\text{C}_6\text{H}_4)]$

| Carben-Komplex                                                                 | Summenformel                                        | Molmasse                  | Analysenwerte  |              |                      |                  |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|----------------|--------------|----------------------|------------------|
|                                                                                |                                                     |                           | C              | H            |                      |                  |
| Dicarbonyl( $\eta\text{-cyclopentadienyl}$ )-<br>-(diphenylcarben)mangan       | $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{MnO}_2$            | Ber. 342.3<br>Gef. 350 a) | 70.18<br>70.19 | 4.42<br>4.34 | Mn 16.05<br>Mn 16.39 |                  |
| -[( $\text{p-methylphenyl}$ )phenyl-<br>carben]mangan                          | $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$            | Ber. 356.3<br>Gef. 347 a) | 70.79          | 4.81         | 4.81                 |                  |
| -[bis( $\text{p-chlorphenyl}$ )carben]-<br>mangan                              | $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{MnO}_2$ | Ber. 411.2<br>Gef. 411 b) | 58.42<br>58.58 | 3.19<br>3.31 | 298                  |                  |
| -[( $\text{p-nitrophenyl}$ )phenylcar-<br>ben]mangan                           | $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{MnNO}_4$           | Ber. 387.3<br>Gef. 387 b) | 62.03<br>62.14 | 3.64<br>3.64 | N 3.62<br>N 3.77     |                  |
| Dicarbonyl( $\eta\text{-methylcyclopentadienyl}$ )-<br>-(diphenylcarben)mangan | $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$            | Ber. 356.3<br>Gef. 351 a) | 70.79<br>70.71 | 4.81<br>4.68 | Mn 15.42<br>Mn 15.73 | O 8.98<br>O 8.83 |
| -[( $\text{p-methylphenyl}$ )phenylcarben]-<br>mangan                          | $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{MnO}_2$            | Ber. 370.3<br>Gef. 368 a) | 71.35<br>71.19 | 5.17<br>5.18 |                      |                  |

|                                           |                         |                           |                |              |
|-------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|--------------|
| -[(p-chlorphenyl)phenylcarben]-<br>mangan | $C_{21}H_{16}ClMnO_2$   | Bez. 390.8<br>Gef. 390 b) | 64.55<br>64.63 | 4.13<br>4.15 |
| -[bis(p-chlorphenyl)carben]-<br>mangan    | $C_{21}H_{15}Cl_2MnO_2$ | Bez. 425.2<br>Gef. 426 b) | 59.32<br>59.13 | 3.56<br>3.63 |
| -[(p-nitrophenyl)phenylcarben]-<br>mangan | $C_{21}H_{16}MnNO_4$    | Bez. 401.3<br>Gef. 382 a) | 62.85<br>63.03 | 4.02<br>4.22 |
| -[bis(p-methoxyphenyl)carben]-<br>mangan  | $C_{23}H_{21}MnO_4$     | Bez. 416.4<br>Gef. 416 b) | 66.35<br>66.53 | 5.08<br>5.20 |

- a) Osmometrisch in Benzol  
 b) Massenspektroskopisch  
 c) Abgesehen von den angegebenen N-Werten liegt der Stickstoff-Gehalt aller übrigen Substanzen unter 0.1 %.

Tab. 54. Experimentaldaten zur Darstellung der Mangan—Carben-Komplexe



| -diazomethan            | Säulenabmessung | Stat.Phase      | Elutionsmittel                 | Kristallisation aus  |                      |
|-------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
|                         | $l =$           | $\varnothing =$ |                                |                      |                      |
| Diphenyl-               | 90 cm           | 1.6 cm          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | n-Hexan/Benzol (1:1) | n-Pentan/Ether (1:5) |
| (p-Methylphenyl)phenyl- | 55 cm           | 2.0 cm          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Benzol               | n-Hexan              |
| (p-Chlorphenyl)phenyl-  | 90 cm           | 1.6 cm          | SiO <sub>2</sub> /I            | n-Hexan/Benzol (1:2) | n-Pentan/Ether (1:1) |
| Bis(p-chlorphenyl)-     | 55 cm           | 2.0 cm          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Benzol               | n-Pentan/Ether (3:1) |
| (p-Nitrophenyl)phenyl-  | 90 cm           | 1.6 cm          | SiO <sub>2</sub> /I            | n-Hexan/Benzol (1:3) | n-Pentan/Ether (3:1) |
| Bis(p-methoxyphenyl)-   | 90 cm           | 1.6 cm          | SiO <sub>2</sub> /I            | Benzol               | n-Pentan/Ether (1:1) |



Tab. 55. Auszug aus dem Massenspektrum des Olefin-Komplexes  
(3—4-η-3-Buten-2-on)dicarbonyl(η-methylcyclopentadienyl)mangan<sup>a</sup>

| <i>m/e</i> | Zuordnung                                                                                                                                 |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 260        | M <sup>+</sup>                                                                                                                            |
| 232        | [M - CO] <sup>+</sup>                                                                                                                     |
| 204        | [M - 2 CO] <sup>+</sup>                                                                                                                   |
| 134        | [M - 2 CO - H <sub>2</sub> C=CH-C(=O)CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup><br>≡ [Mn—C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> |
| 79         | [C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                                                             |
| 55         | Mn <sup>+</sup>                                                                                                                           |

<sup>a</sup>Direkteinlaß bei Raumtemp., T<sub>Q</sub> = 50 °C.

Tab. 56. Analytische Daten der Diazoalkan-Komplexe (I) bzw. (II)  
sowie von Ethantetracarbonsäure-tetraethylester (III)

| Verbindung               | Summenformel                                                    | Molmasse <sup>a)</sup> | Analysenwerte |      |      |       |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|------|------|-------|
|                          |                                                                 |                        | C             | H    | N    | Mn    |
| I [R= H]                 | C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 362.2                  | Ber. 46.42    | 4.17 | 7.73 | 15.17 |
|                          |                                                                 | 361                    | Gef. 46.54    | 4.20 | 7.59 | -     |
| II [R= CH <sub>3</sub> ] | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 376.3                  | Ber. 47.89    | 4.55 | 7.46 | 14.60 |
|                          |                                                                 | 378                    | Gef. 48.03    | 4.56 | 7.28 | 14.2  |
| III                      | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>                  | 318.3                  | Ber. 52.82    | 6.97 | 0.00 | -     |
|                          |                                                                 | 322                    | Gef. 52.81    | 6.99 | 0.0  | -     |

<sup>a)</sup> Osmometrisch in Benzol

Tab. 57. Analytische Daten der  $\mu$ -Methylen-Komplexe  $\mu\text{-CH}_2[(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  [Ia: R= H; Ib: R= CH<sub>3</sub>] sowie der  $\pi$ -Ethylen-Komplexe  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2[\pi\text{-C}_2\text{H}_4]$  [IIa: R= H; IIb: R= CH<sub>3</sub>]

| Verbindung | Ausb. (%) <sup>a</sup> | Schmp. (°C) | Summenformel                                                   | Molmasse ber. gef. <sup>b</sup>  | Analysewerte <sup>d</sup> |       |      |       |
|------------|------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------|------|-------|
|            |                        |             |                                                                |                                  | C                         | H     | Mn   |       |
| Ia         | 68                     | 135-136     | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 366.1<br>372                     | Ber.                      | 49.21 | 3.30 | 30.01 |
|            |                        |             |                                                                |                                  | Gef.                      | 49.39 | 3.42 | -     |
| Ib         | 60                     | 75-76       | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 394.2<br>394                     | Ber.                      | 51.80 | 4.06 | 27.87 |
|            |                        |             |                                                                |                                  | Gef.                      | 51.72 | 4.14 | 27.93 |
| IIa        | 9                      | 118-119     | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> MnO <sub>2</sub>                 | 204.1<br>219<br>204 <sup>c</sup> | Ber.                      | 52.96 | 4.44 | 26.92 |
|            |                        |             |                                                                |                                  | Gef.                      | 52.92 | 4.38 | 26.38 |
| IIb        | 14                     | ≈20; Öl     | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>2</sub>               | 218.1<br>234                     | Ber.                      | 55.06 | 5.08 | 25.19 |
|            |                        |             |                                                                |                                  | Gef.                      | 54.98 | 4.93 | -     |

<sup>a</sup> Bezogen auf  $(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$  (R= H, CH<sub>3</sub>)

<sup>b</sup> Osmometrisch in Chloroform

<sup>c</sup> Massenspektroskopisch

<sup>d</sup> Die Stickstoff-Analysen ergaben für alle Verbindungen Werte <0.1 %

Tab. 58. Massenspektrum des  $\mu$ -Diphenylmethylen-Komplexes  $\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-}\mu\text{-CO-}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2^{\text{a}}$

| m/e | rel. Int.<br>(%) <sup>b)</sup> | Zuordnung <sup>c)</sup>                                            |
|-----|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 442 | 36                             | $\text{M}^{\dagger}$                                               |
| 414 | 77                             | $[\text{M} - \text{CO}]^{\dagger}$                                 |
| 354 | 11                             | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CoR}^{\dagger}$                     |
| 353 | 5                              | $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CoR} - \text{H}]^{\dagger}$        |
| 348 | 16                             | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_2\text{R}^{\dagger}$                |
| 290 | 22                             | $\text{C}_5\text{H}_6\text{CoR}^{\dagger}$                         |
| 289 | 100                            | $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoR}^{\dagger}$                         |
| 247 | 14                             | $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\text{CoC}_5\text{H}_4]^{\dagger}$ |
| 225 | 17                             | $\text{CoC}_{13}\text{H}_{10}^{\dagger}$                           |
| 189 | 54                             | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{\dagger}$                      |
| 166 | 4                              | $\text{R}-\text{H}^{\dagger}$                                      |
| 165 | 29                             | $\text{R}^{\dagger}$                                               |
| 124 | 19                             | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^{\dagger}$                          |
| 59  | 7                              | $\text{Co}^{\dagger}$                                              |

a)  $T_E$  150 °C;  $T_D$  120 °C

b) Isotopenkorrigiert

c)  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_9$  (Fluorenyl)

Tab. 59.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Alkandiazol-Komplexe vom Typ  
 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CHRR}']$  [ $\text{CDCl}_3$ ]

| R             | R'            | M  | $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ | $\tau_{\text{CH}}$ | $\tau_{\text{CH}_2}$ | $\tau_{\text{CH}_3}$ |
|---------------|---------------|----|-------------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| H             | H             | Mo | $^14.30(5)$                   | -                  | -                    | $^16.58(3)$          |
| H             | H             | W  | $^14.17(5)$                   | -                  | -                    | $^16.37(3)$          |
| $\text{CH}_3$ | H             | W  | $^14.22(5)$                   | -                  | $^16.22(2)$          | $^38.75(3)$          |
| $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$ | W  | $^14.27(5)$                   | $^75.05(1)$        | -                    | $^26.86(6)$          |

Tab. 60. Auszug aus den Massenspektren ( $^{18}\text{W}$ ) der Carben-  
 Insertionsprodukte  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}(p)]$  (1)  
 und  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3[\sigma\text{-fluorenyl}(9)]$  (2)

| <u>1</u> <sup>a</sup> |           | <u>2</u> <sup>b</sup> |           | <u>1/2</u> <sup>c</sup>                         |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------------------------------------|
| m/e                   | rel.Int.% | m/e                   | rel.Int.% | Zuordnung                                       |
| 469                   | 19        | 498                   | 4         | $\text{M}^+$                                    |
| 441                   | 74        | 470                   | 22        | $[\text{M} - \text{CO}]^+$                      |
| 413                   | 4         | 442                   | 59        | $[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$                    |
| 385                   | 60        | 414                   | 100       | $[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$                    |
| 333                   | 55        | 333                   | 21        | $[\text{M} - \text{R}]^+ \equiv [\text{M}^*]^+$ |
| 305                   | 100       | 305                   | 29        | $[\text{M}^* - \text{CO}]^+$                    |
| 277                   | 74        | 277                   | 18        | $[\text{M}^* - 2 \text{CO}]^+$                  |
| 249                   | 72        | 249                   | 30        | $[\text{M}^* - 3 \text{CO}]^+$                  |
| -                     | -         | 180                   | 18        | [Fluorenon] <sup>+</sup>                        |
| -                     | -         | 165                   | 31        | [Fluorenyl] <sup>+</sup>                        |

<sup>a</sup> $T_Q$  30-40,  $T_E$  160 °C. <sup>b</sup> $T_Q$  80-100,  $T_E$  50 °C. <sup>c</sup> $R = 4\text{-Nitrophenyl}$  (1) bzw. Fluorenyl (2).

Tab. 61.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Carben-Insertionsprodukte ( $\eta\text{-C}_4\text{H}_5$ ) $\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$  sowie des Diazomalonester-Derivats ( $\eta\text{-C}_4\text{H}_5$ ) $\text{W}(\text{CO})_3[\text{HN}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

| R                                                                    | $\tau_{\text{NH}}$ | $\tau_{\text{ARYL}}$ | $\tau_{\text{C}_4\text{H}_5}$ | $\tau_{\text{CH}}$ | $\tau_{\text{CH}_2}$           | $\tau_{\text{CH}_3}$                                                  |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a}}$                         | -                  | $m$ 2.9 (5)          | 14.50 (5)                     | -                  | $\delta$ 7.25 (2)              | -                                                                     |
| $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}(p)^{\text{b,c}}$ | -                  | $m$ 2.4 (5)          | 14.58 (5)                     | -                  | $\delta$ 7.00 (2)              | -                                                                     |
| Fluorenyl (9) <sup>a</sup>                                           | -                  | $m$ 1.97 (8)         | 15.13 (5)                     | $\delta$ 4.45 (1)  | -                              | -                                                                     |
| $\text{HN}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2^{\text{a}}$  | $\delta$ -0.4 (1)  | -                    | 14.00 (5)                     | -                  | $\delta$ 5.90 (4)              | $\delta$ 8.77 und $\delta$ 8.80<br>(Ges.Int. 6)                       |
| $\text{HN}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2^{\text{b}}$  | $\delta$ -0.3 (1)  | -                    | 14.27 (5)                     | -                  | $\delta$ 5.77 (4) <sup>d</sup> | ( $\text{JCH}_2, \text{CH}_3 = 7.2 \text{ Hz}$ )<br>$\delta$ 8.70 (6) |

<sup>a</sup> [ $\text{D}_6$ ]Aceton. <sup>b</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> Ext.-TMS. <sup>d</sup> zwei Quartetts:  $\Delta\nu = 1.0 \text{ Hz}$ .

Tab. 62. Ausbeuten und Eigenschaften der Mangan-Komplexe  $[(CO)_nMn-\mu-CCO_2R]_2$  [ $R = C_2H_5, C_4H_9, (CO), Mn(HgBr)(RO_2CC=CCO_2R)$ ] [ $R = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$ ] und  $(CO)_nMnHgBr$  sowie von  $HgBr_2$

| Verbindung                     | Ausbeute (%)<br>(bzgl. $(CO)_nMnBr$ ) | Schmelzpunkt<br>(°C)                                                            | Farbe (kristallin) |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| $[(CO)_nMn-\mu-CCO_2C_2H_5]_2$ | 38                                    | ab 132 Dunkelfärbung                                                            | hellgelb           |
| $[(CO)_nMn-\mu-CCO_2C_4H_9]_2$ | 11                                    | ab 163 Zersetzung                                                               | hellgelb           |
| $(CO)_nMnHgBr$                 | 21 a)<br>25 b)                        | ab 172 Zersetzung, Schmp.<br>179 unter Schwarzfärbung<br>(Lit. 129; 172, Zers.) | fast farblos       |
| $HgBr_2$                       | 9 a,c)<br>12 b,c)                     | -<br>-                                                                          |                    |
| $(CO)_nMn(HgBr)L$              | 27                                    | 106-108 (Zers.)                                                                 | orange-gelb        |
| $(CO)_nMn(HgBr)L'$             | 52                                    | 110                                                                             | orange-gelb        |

a) Aus Ansatz  $(CO)_nMnBr + Hg[C(=N_2)CO_2C_2H_5]_2$

b) Aus Ansatz  $(CO)_nMnBr + Hg[C(=N_2)CO_2C_4H_9]_2$

c) Bzgl.  $Hg[C(=N_2)CO_2C_2H_5]_2$  bzw.  $Hg[C(=N_2)CO_2C_4H_9]_2$

L = Acetylendicarbonsäure-diethylester, L' = Acetylendicarbonsäure-di-tert.-butylester

Tab. 63. Analytische Daten von [(CO)<sub>4</sub>Mn-*p*-CCO<sub>2</sub>R]<sub>2</sub> [R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ia), <sup>t</sup>C<sub>4</sub>H, (Ib)], (CO)<sub>4</sub>MnHgBr (II) und (CO)<sub>4</sub>Mn(HgBr)(RO<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>R) [R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IIIa), <sup>t</sup>C<sub>4</sub>H, (IIIb)]

| Verbindung | Summenformel                                                    | Molmasse        | A n a l y s e n w e r t e c) |       |      |       |       |       |       |
|------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|            |                                                                 |                 | C                            | H     | Mn   | O     | Hg    | Br    |       |
| Ia         | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>12</sub> | 504.1<br>497 a) | Ber.                         | 38.12 | 2.00 | 21.80 | 38.08 | -     | -     |
|            |                                                                 |                 | Gef.                         | 38.06 | 2.05 | 22.72 | 37.89 | -     | -     |
| Ib         | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>12</sub> | 560.2           | Ber.                         | 42.88 | 3.24 | 19.61 | 34.27 | -     | -     |
|            |                                                                 |                 | Gef.                         | 42.59 | 3.37 | 19.53 | -     | -     | -     |
| II         | C <sub>5</sub> BrHgMnO <sub>5</sub>                             | 475.5<br>476 b) | Ber.                         | 12.63 | 0.00 | 11.55 | 16.82 | 42.19 | 16.81 |
|            |                                                                 |                 | Gef.                         | 12.75 | 0.12 | 12.06 | -     | -     | -     |
| IIIa       | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> BrHgMnO <sub>8</sub>            | 617.7<br>630 a) | Ber.                         | 23.34 | 1.63 | 8.90  | 20.72 | 32.47 | 12.93 |
|            |                                                                 |                 | Gef.                         | 23.19 | 1.63 | 8.95  | -     | 33.5  | 12.7  |
| IIIb       | C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> BrHgMnO <sub>8</sub>            | 674.8<br>686 a) | Ber.                         | 28.48 | 2.84 | 8.14  | 18.97 | 28.73 | 11.84 |
|            |                                                                 |                 | Gef.                         | 28.27 | 2.86 | 8.20  | -     | 32.23 | -     |

a) Ozonometrisch in Benzol

b) Massenspektroskopisch

c) Der Stickstoff-Gehalt sämtlicher Präparate liegt unter 0.1 %

Tab. 64. Auszug aus dem hochaufgelösten Massenspektrum  
von  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{CH}_3]$

| <i>m/e</i> (gefunden) | <i>m/e</i> (berechnet)<br>(Fehler in ppm) | Zuordnung                                                               |
|-----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 350.0152              | 350.0127 ( 7.1)                           | $\text{M}^+$ ( $\text{W}_\text{C}$ )                                    |
| 348.0076              | 348.0094 (-5.2)                           | $\text{M}^+$ ( $\text{W}_\text{B}$ )                                    |
| 346.0041              | 346.0067 (-7.5)                           | $\text{M}^+$ ( $\text{W}_\text{A}$ )                                    |
| 334.9892              | 334.9893 (-1.8)                           | $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ( $\text{W}_\text{C}$ )                    |
| 332.9917              | 332.9944 (-8.4)                           | $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ( $\text{W}_\text{B}$ )                    |
| 322.0214              | 322.0179 (11.1)                           | $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ( $\text{W}_\text{C}$ )                      |
| 320.0142              | 320.0145 (-0.9)                           | $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ( $\text{W}_\text{B}$ )                      |
| 318.0149              | 318.0118 ( 9.7)                           | $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ( $\text{W}_\text{A}$ )                      |
| 306.9841              | 306.9786 ( 2.9)                           | $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{N}_2]^+$ ( $\text{W}_\text{C}$ )       |
| 302.9764              | 302.9772 (-2.6)                           | $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{N}_2]^+$ ( $\text{W}_\text{A}$ )       |
| 276.9855              | 276.9850 ( 1.9)                           | $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})]^+$ ( $\text{W}_\text{B}$ ) |
| 224.9791              | 224.9779 ( 5.4)                           | $[\text{W}(\text{N}_2\text{CH}_3)]^+$ ( $\text{W}_\text{A}$ )           |

$\text{W}_\text{A} = {}^{182}\text{W}$  (181.9483);  $\text{W}_\text{B} = {}^{184}\text{W}$  (183.9510);  $\text{W}_\text{C} = {}^{186}\text{W}$  (185.9543)

Tab. 65. Auszug aus den hochaufgelösten Massenspektren der  
Distickstoff-Komplexe  $\mu\text{-N}_2[(\eta\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  [R= H, CH<sub>3</sub>]

| <i>m/e</i> (gefunden)     | <i>m/e</i> (berechnet)<br>(Fehler in ppm) | Zuordnung                                                                    |
|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>R= CH<sub>3</sub>:</b> |                                           |                                                                              |
| 407.9707                  | 407.9715 (-1.9)                           | $\text{M}^+$ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ) |
| 351.9743                  | 351.9704 (11.0)                           | $[\text{M} - \text{N}_2 - \text{CO}]^+$                                      |
| 267.9883                  | 267.9857 ( 9.5)                           | $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}_2]^+$                         |
| 217.9770                  | 217.9776 (-2.5)                           | $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$                |
| 213.0483                  | 213.0476 ( 3.3)                           | $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}]^+$                           |
| 189.9831                  | 189.9726 ( 2.5)                           | $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]^+$                |
| 133.9925                  | 133.9928 (-2.2)                           | $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}]^+$                             |
| <b>R= H:</b>              |                                           |                                                                              |
| 379.9405                  | 379.9402 (-0.8)                           | $\text{M}^+$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ) |
| 295.9421                  | 295.9443 (-7.1)                           | $[\text{M} - \text{N}_2 - 2 \text{CO}]^+$                                    |
| 239.9562                  | 239.9544 ( 7.1)                           | $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2]^+$                                    |
| 203.9615                  | 203.9619 (-2.1)                           | $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$                           |
| 119.9229                  | 119.9772 ( 5.6)                           | $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}]^+$                                        |



Tab. 66. Auszug aus den Massenspektren der  $\eta$ -Halogenocyclopentadienyl—Eisen-Komplexe  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}^a$

| X= Br:          |     | X= J:           |     | X= Br, J:                                      |
|-----------------|-----|-----------------|-----|------------------------------------------------|
| m/e rel.Int.(%) |     | m/e rel.Int.(%) |     | Zuordnung                                      |
| 334             | 64  | 430             | 70  | $\text{M}^+$                                   |
| 306             | 78  | 402             | 86  | $[\text{M} - \text{CO}]^+$                     |
| 278             | 100 | 374             | 99  | $[\text{M} - 2 \text{CO}]^+ \equiv \text{M}^*$ |
| 199             | 95  | 247             | 100 | $[\text{M}^* - \text{X}]^+$                    |
| 135             | 84  | 183             | 76  | $\text{FeX}^+$                                 |

<sup>a</sup>Massenbereich >130; rel.Int. >10 %; m/e-Werte bzgl. <sup>56</sup>Fe, <sup>79</sup>Br; Intensitäten isotopenkorrigiert.

"Metastabile" Peaks:

X=Br:  $\text{m}^*$  280.3 (Zerfallsprozess m/e 334  $\sim$  m/e 306); 252.6 (306  $\sim$  278); 142.4 (278  $\sim$  199); 91.6 (199  $\sim$  135)

X=J:  $\text{m}^*$  375.82 (430  $\sim$  402), 347.95 (402  $\sim$  374); 163.13 (374  $\sim$  247); 135.58 (247  $\sim$  183)

Meßbedingungen: X= Br:  $T_D$  110,  $T_E$  10 °C; X= J:  $T_D$  150,  $T_E$  10 °C

Tab. 67. Auszug aus dem Infrarot-Spektrum von 1.1'-Dibromferrocen<sup>a</sup>

| Gefunden (vgl. Arbeitsvorschrift 62) | Literaturdaten <sup>520</sup> |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1408 sst                             | 1410 sst                      |
| 1356 st                              | 1355 m-st                     |
| 1154 st                              | 1152 sst                      |
| 1024 st-sst                          | 1020 st                       |
| 1007 st                              | 1010 m-st                     |
| 873 sst                              | 872 sst                       |
| 818 sst                              | 820 sst                       |
| 807 st                               | 809 m                         |

<sup>a</sup>In  $\text{CCl}_4$ . Bzgl. der Banden-Zuordnung vgl. Lit.<sup>520</sup>. BECKMANN-IR-Spektrometer 4240.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> Th.CURTIUS, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 16, 2230 (1883); J.prakt. Chem. [2] 38, 401 (1888)
- <sup>2</sup> H.v.PECHMANN, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27, 1888 (1894)
- <sup>3</sup> R.HUISGEN, Angew.Chem. 67, 439 (1955)
- <sup>4</sup> F.WEYGAND und H.BESTMANN, Angew.Chem. 72, 535 (1960)
- <sup>5</sup> B.EISTERT, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (W.FOERST, Hrsgb.), 4.Aufl., S. 359, Verlag Chemie, Weinheim 1964
- <sup>6</sup> B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK und H.SCHWALL, in: Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4.Aufl., Bd. X/4, S. 482, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- <sup>7</sup> W.KIRMSE, Carbene Chemistry, 2.Aufl., Academic Press, New York, London 1971
- <sup>8</sup> E.O.FISCHER, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970)
- <sup>9</sup> E.O.FISCHER, Pure Appl. Chem. 30, 353 (1972)
- <sup>10</sup> E.O.FISCHER, Nobel-Vortrag (Stockholm, 11.Dezember 1973); vgl. Angew.Chem. 86, 651 (1974)
- <sup>11</sup> D.J.CARDIN, B.CETINKAYA und M.F.LAPPERT, Chem.Rev. 72, 545 (1972)
- <sup>12</sup> F.A.COTTON und C.M.LUKEHARDT, Progr.Inorg.Chem. 16, 487 (1972)
- <sup>13</sup> D.SELLMANN, Angew.Chem. 86, 692 (1974); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 13, 639 (1974)
- <sup>14</sup> J.CHATT, J.Organometal.Chem. 100, 17 (1975)
- <sup>15</sup> M.REGITZ (unter Mitarbeit von G.MAAS und W.ILLGER), Diazoalkane — Eigenschaften und Synthesen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- <sup>16</sup> H.MEIER und K.-P.ZELLER, Angew.Chem. 87, 52 (1975); Angew.

- Chem.internat.Edit.Engl. 14, 32 (1975)
- <sup>17</sup> P.YATES, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5376 (1952)
- <sup>18</sup> W.A.HERRMANN, Angew.Chem. 86, 556 (1974); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 13, 599 (1974)
- <sup>19</sup> H.STAUDINGER, E.ANTHES und F.PFENNINGER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 1928 (1916)
- <sup>20</sup> Ch.RÜCHARDT und G.N.SCHRAUZER, Chem.Ber. 93, 1840 (1960)
- <sup>21</sup> G.P.CHIUSOLI, Angew.Chem. 72, 74 (1960)
- <sup>22</sup> E.O.FISCHER und B.DORRER, Chem.Ber. 107, 2683 (1974)
- <sup>23</sup> B.BOGDANOVIĆ, M.KRÖNER und G.WILKE, Liebigs Ann.Chem. 199, 1 (1966)
- <sup>24</sup> P.W.JOLLY und G.WILKE, "The Organic Chemistry of Nickel", Bd. 1, S. 257, Academic Press, New York, London 1974
- <sup>25</sup> D.UVALIĆ, Dissertation, S. 25ff., Universität Bochum 1969
- <sup>26</sup> H.BÖNNEMANN, B.BOGDANOVIĆ, D.UVALIĆ, G.SCHOMBURG und
- <sup>27</sup> G.WILKE, Proc.Int.Conf.Organometal.Chem.4<sup>th</sup>, Abstracts J4 (1969)
- <sup>28</sup> *loc.cit.*<sup>24</sup>, S. 340
- <sup>29</sup> *loc.cit.*<sup>25</sup>, S. 36ff.
- <sup>30</sup> I.MORITANI, Y.YAMAMOTO und H.KONISHI, Chem.Comm. 1969, 1457
- <sup>31</sup> M.M.BAGGA, G.FERGUSON, J.A.D.JEFFREYS, C.M.MANSELL, P.L.PAUSON, I.C.ROBERTSON und J.G.SIME, Chem.Comm. 1970, 672
- <sup>32</sup> H.WERNER und J.H.RICHARDS, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4976 (1968)
- <sup>33</sup> F.D.MANGO und I.DVORETZKY, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1654 (1966)
- <sup>34</sup> H.RATHJEN, Dissertation, Universität Marburg 1939 [erschienen Marburg 1943]; H.MEERWEIN, H.RATHJEN und H.WERNER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 75, 1610 (1942)
- <sup>35</sup> R.STRECK, Chemiker-Ztg. 99, 397 (1975)
- <sup>36</sup> N.CALDERON, E.A.OFSTEAD, J.P.WARD, W.A.JUDY und K.W.SCOTT, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4133 (1968)
- <sup>37</sup> B.A.DOLGOPLOSK, K.L.MAKOVETSKII und E.I.TINYAKOVA, Dokl.Akad.Nauk SSSR 202, 871 (1972); vgl. Dokl.Chem. 202, (1972)
- <sup>38</sup> B.A.DOLGOPLOSK, K.L.MAKOVETSKY, T.G.GOLENKO, Yu.V.KOR-

- SHAK und E.I.TINYAKOVA, *Europ.Polym.J.* 10, 901 (1974)
- <sup>39</sup> B.A.DOLGOPLOSK, T.G.GOLENKO, K.L.MAKOVETSKII, I.A.ORESHKIN und E.I.TINYAKOVA, *Dokl.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.* 216, 807 (1974); *vgl. Dokl.Chem. (engl.)* 216, 380 (1974)
- <sup>40</sup> T.G.GOLENKO, B.A.DOLGOPLOSK, K.L.MAKOVETSKII, und I.Ya. OSTROVSKAYA, *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 220, 863 (1975); *vgl. Dokl.Phys.Chem. (engl.)* 220, 80 (1975)
- <sup>41</sup> B.A.DOLGOPLOSK, K.L.MAKOVETSKII, E.I.TINYAKOVA, T.G.GOLENKO und I.A.ORESHKIN, *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1976, 1084; *vgl. Bull.Acad.Sci.USSR, Chem.Sci., (engl.)* 25, 1053 (1976)
- <sup>42</sup> B.A.DOLGOPLOSK, K.L.MAKOVETSKII, E.I.TINYAKOVA und I.A.ORESHKIN, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR* 228, 1109 (1976); *vgl. Dokl.Phys.Chem. (engl.)* 228, 415 (1976)
- <sup>43</sup> J.P.ARHIE, Y.CHAUVIN, D.COMMEREUC und J.-P.SOUFFLET, *Makromol.Chem.* 175, 861 (1974)
- <sup>44</sup> C.P.CASEY, H.E.TUINSTRAN und M.C.SAEMAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 608 (1976)
- <sup>45</sup> C.P.CASEY und T.J.BURKHARDT, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 7808 (1974)
- <sup>46</sup> T.J.KATZ und J.McGINNIS, *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 1592 (1975)
- <sup>47</sup> D.J.CARDIN, B.CETINKAYA, M.J.DOYLE und M.F.LAPPERT, *Chem. Soc.Rev.* 2, 99 (1973)
- <sup>48</sup> R.J.CRAWFORD und R.RAAP, *Proc.Chem.Soc. [London]* 1963, 370
- <sup>49</sup> R.J.CRAWFORD und R.RAAP, *Canad.J.Chem.* 43, 126 (1965)
- <sup>50</sup> C.P.CASEY und T.J.BURKHARDT, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 5833 (1973)
- <sup>51</sup> E.O.FISCHER, R.L.CLOUGH, G.BESL und F.R.KREISSL, *Angew. Chem.* 88, 584 (1976); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 15, 543 (1976)
- <sup>52</sup> E.O.FISCHER, W.HELD, F.R.KREISSL, A.FRANK und G.HUTTNER, *Chem.Ber.* 110, 656 (1977)
- <sup>53</sup> W.STROHMEIER, *Angew.Chem.* 76, 873 (1964); *Angew.Chem. internat.Edit.Engl.* 3, 730 (1964)
- <sup>54</sup> M.HERBERHOLD, *Dissertation, Universität München* 1963
- <sup>55</sup> M.HERBERHOLD, *Metal  $\pi$ -Complexes, Bd. I/1, Elsevier Pub-*

- lishing Company, Amsterdam, London, New York 1973
- <sup>56</sup> C.D.NENITZESCU und E.SOLOMONICA, Org.Synth., Coll.Vol. II, 496 (1943)
- <sup>57</sup> W.A.HERRMANN, Chem.Ber. 108, 486 (1975)
- <sup>58</sup> V.FRANZEN, Chemiker-Ztg. 81, 359 (1957)
- <sup>59</sup> R.HUISGEN, H.KÖNIG, G.BINSCH und H.J.STURM, Angew.Chem. 73, 368 (1961)
- <sup>60</sup> A.BABA, Y.OHSKIRO und T.AGAWA, J.Organometal.Chem. 110, 121 (1976)
- <sup>61</sup> P.HONG, K.SONOGASHIRA und N.HAGIHARA, Nippon Kagaku Zasshi 89, 74 (1968)
- <sup>62</sup> O.S.MILLS und A.D.REDDHOUSE, J.C.S.Chem.Comm. 1966, 444
- <sup>63</sup> O.S.MILLS und A.D.REDDHOUSE, J.Chem.Soc. [London] A 1968, 1282
- <sup>64</sup> P.HONG, K.SONOGASHIRA und N.HAGIHARA, Tetrahedron Lett. 16, 1105 (1971)
- <sup>65</sup> D.A.YOUNG, Inorg.Chem. 12, 482 (1973)
- <sup>66</sup> M.SATO, K.ICHIBORI und F.SATO, J.Organometal.Chem. 26, 267 (1971)
- <sup>67</sup> M.R.CHURCHILL, B.G.DeBOER und J.J.HACKBARTH, Inorg.Chem. 13, 2098 (1974)
- <sup>68</sup> P.HONG, K.SONOGASHIRA und N.HAGIHARA, Bull.Chem.Soc.Jap. 87, 1821 (1966)
- <sup>69</sup> K.SCHORPP und W.BECK, Z.Naturforschung, Teil B, 28, 738 (1973)
- <sup>70</sup> T.A.MANUEL, Inorg.Chem. 3, 1703 (1964)
- <sup>71</sup> H.ULRICH, B.TRUCKER und A.A.R.SAIGH, Tetrahedron Lett. 1967, 1731
- <sup>72</sup> P.HONG, N.NISHI, K.SONOGASHIRA und N.HAGIHARA, J.C.S. Chem.Comm. 1972, 993
- <sup>73</sup> T.YAMAMOTO, A.R.GARBER, J.R.WILKINSON, Ch.B.BOSS, W.E. STREIB und L.J.TODD, J.C.S.Chem.Comm. 1974, 354
- <sup>74</sup> I.F.LUTSENKO, M.A.KAZANKOVA und I.G.MALYHINKA, Zh.Obs. Khim. 39, 2253 (1969) [C.A. 72, 54659 (1970)]
- <sup>75</sup> W.A.HERRMANN, Angew.Chem. 86, 345 (1974); Angew.Chem. internat.Edit.Engl. 13, 335 (1974)
- <sup>76</sup> H.STAUDINGER, Liebigs Ann.Chem. 356, 94 (1907)

- <sup>77</sup> M.HERBERHOLD und Ch.JABLONSKI, Chem.Ber. 102, 778 (1969)
- <sup>78</sup> R.S.NYHOLM, S.S.SANDHU und M.H.B.STIDDARD, J.Chem.Soc. [London] A 1963, 5916
- <sup>79</sup> H.P.KÖGLER und E.O.FISCHER, Z.Naturforschung, Teil B, 15, 676 (1960)
- <sup>80</sup> A.D.REDHOUSE und W.A.HERRMANN, Angew.Chem. 88, 652 (1976); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 15, 615 (1976)
- <sup>81</sup> F.R.KREISSL, A.FRANK, U.SCHUBERT, T.L.LINDNER und G.HUTTNER, Angew.Chem. 88, 649 (1976); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 15, 632 (1976)
- <sup>82</sup> F.R.KREISSL, P.FRIEDRICH und G.HUTTNER, Angew.Chem. 89, 110 (1977); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 16, 102 (1977)
- <sup>83</sup> H.DREIZLER, Z.Naturforschung, Teil A, 27, 597 (1972); für freies Diphenylketen sind keine Strukturdaten bekannt.
- <sup>84</sup> B.GRANOFF und R.A.JACOBSEN, Inorg.Chem. 7, 2328 (1968)
- <sup>85</sup> G.LeBORGNE, E.GENTRIC und D.GRANDJEAN, Acta Crystallogr. [Kopenhagen], Sect. B, 31, 2824 (1975)
- <sup>86</sup> M.ARESTA, C.F.NOBILE, V.G.ALBANO, E.FORNI und M.MANASSERO, J.C.S.Chem.Comm. 1975, 636
- <sup>87</sup> R.MASON und A.I.M.RAE, J.Chem.Soc. [London] A 1970, 1767
- <sup>88</sup> K.OKAMOTO, Y.KAI, N.YASUOKA und N.KASAI, J.Organometal. Chem. 65, 427 (1974)
- <sup>89</sup> J.E.DeLBENE, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3713 (1972)
- <sup>90</sup> J.FIRL und W.RUNGE, Angew.Chem. 85, 671 (1973); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 12, 668 (1973)
- <sup>91</sup> J.FIRL und W.RUNGE, Z.Naturforschung, Teil B, 29, 393 (1974)
- <sup>92</sup> H.BRUNNER, Top.Curr.Chem. 56, 67 (1975)
- <sup>93</sup> A.D.REDHOUSE, J.Organometal.Chem. 99, C 29 (1975)
- <sup>94</sup> G.HUTTNER und D.REGLER, Chem.Ber. 105, 1230 (1972)
- <sup>95</sup> E.HÄDICKE und W.HOPPE, Acta Cryst. [Kopenhagen], Sect.B, 27, 760 (1971)
- <sup>96</sup> Ch.GRUNDMANN, Liebigs Ann.Chem. 536, 29 (1938)
- <sup>97</sup> F.A.COTTON und C.S.KRAIHANZEL, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4432 (1962)
- <sup>98</sup> R.D.FISCHER, Chem.Ber. 93, 165 (1960)
- <sup>99</sup> E.O.FISCHER und A.MAASBÖL, Chem.Ber. 100, 2445 (1967)
- <sup>100</sup> C.P.CASEY, R.A.BOGGS und R.C.ANDERSON, J.Amer.Chem.Soc.

- 95, 5833 (1973)
- <sup>101</sup> C.P.CASEY, T.J.BURKHARDT, C.A.BUNNELL und J.C.CALABRESE, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 2127 (1977)
- <sup>102</sup> E.W.MEINEKE, Dissertation, Technische Universität München 1975
- <sup>103</sup> C.P.CASEY, R.A.BOGGS und R.C.ANDERSON, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 8947 (1972)
- <sup>104</sup> K.H.DÖTZ und I.PRUSKIL, *J.Organometal.Chem.* 132, 115 (1977)
- <sup>105</sup> W.A.HERRMANN, *Chem.Ber.* 108, 3412 (1975)
- <sup>106</sup> B.D.DOMBEK und R.J.ANGELICI, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 7516 (1973)
- <sup>107</sup> D.H.FARRAR, R.O.HARRIS und A.WALKER, *J.Organometal.Chem.* 124, 125 (1977)
- <sup>108</sup> A.SANDERS, L.COHEN, W.P.GIERING, D.KENEDY und C.V.MAGATTI, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 5430 (1973)
- <sup>109</sup> R.R.SCHROCK, *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 6577 (1975)
- <sup>110</sup> L.J.GUGGENBERGER und R.R.SCHROCK, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 6778 (1975)
- <sup>111</sup> J.DAUB, U.ERHARDT, J.KAPPLER und V.TRAUTZ, *J.Organometal.Chem.* 69, 423 (1974)
- <sup>112</sup> W.PETZ, *Angew.Chem.* 87, 288 (1975); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 14, 367 (1975)
- <sup>113</sup> M.F.LAPPERT, *J.Organometal.Chem.* 100, 139 (1975)
- <sup>114</sup> E.O.FISCHER und K.RICHTER, *Angew.Chem.* 87, 359 (1975); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 14, 345 (1975); vgl. E.O.FISCHER und K.RICHTER, *Chem.Ber.* 109, 3079 (1976)
- <sup>115</sup> E.O.FISCHER, P.STÜCKLER, H.J.BECK und F.R.KREISSL, *Chem.Ber.* 109, 3089 (1976)
- <sup>116</sup> E.O.FISCHER, E.W.MEINEKE und F.R.KREISSL, *Chem.Ber.* 110, 1140 (1977)
- <sup>117</sup> E.O.FISCHER, P.STÜCKLER und F.R.KREISSL, *J.Organometal.Chem.* 129, 197 (1977)
- <sup>118</sup> E.O.FISCHER und A.MAASBÖL, *Angew.Chem.* 76, 745 (1964); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 3, 580 (1964);
- <sup>119</sup> W.A.HERRMANN, B.REITER und H.BIERSACK, *J.Organometal.Chem.* 97, 245 (1975)
- <sup>120</sup> W.A.HERRMANN, C.KRÜGER, R.GODDARD und I.BERNAL, *J.Organometal.Chem.*, im Druck (1977)

- <sup>121</sup> W.A.HERRMANN, Chem.Ber., im Druck (1977)
- <sup>122</sup> W.A.HERRMANN, C.KRÜGER, R.GODDARD und I.BERNAL, Angew.Chem. 89, 342 (1977); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 16, 334 (1977)
- <sup>123</sup> E.O.FISCHER, G.KREIS, C.G.KREITER, J.MÜLLER, G.HUTTNER und H.LORENZ, Angew.Chem. 85, 618 (1973); Angew.Chem.internat. Edit.Engl. 12, 564 (1973); vgl. G.KREIS, Dissertation, S. 26ff., Technische Universität München 1974
- <sup>124</sup> O.S.MILLS und A.D.REDHOUSE, Angew.Chem. 77, 1142 (1965); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 4, 1082 (1965)
- <sup>125</sup> E.O.FISCHER, T.L.LINDNER, H.FISCHER, G.HUTTNER, P.FRIEDRICH und F.R.KREISSL, Z.Naturforschung, Teil B, 32, 648 (1977)
- <sup>126</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Butterworths, London 1971
- <sup>127</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B & C, 2<sup>nd</sup> Edition, Butterworths, London 1971
- <sup>128</sup> D.SEYFERTH, Advan.Organometal.Chem. 14, 97 (1976)
- <sup>129</sup> F.HUQ, W.MOWAT, A.C.SKAPSKI und G.WILKINSON, J.C.S.Chem. Commun. 1971, 1477
- <sup>130</sup> H.W.STERNBERG, J.G.SHUKYS, Ch.D.DONNE, R.MARKBY, R.A.FRIEDEL und J.WENDER, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2339 (1959)
- <sup>131</sup> O.S.MILLS und G.ROBINSON, Proc.Chem.Soc. [London] 1959, 156
- <sup>132</sup> O.S.MILLS und G.ROBINSON, Inorg.Chim.Acta 1, 61 (1962)
- <sup>133</sup> J.C.SAUER, R.D.CRAMEER, V.A.ENGELHARDT, T.A.FORD, H.E.HOLMQUIST und B.W.HOWK, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3677 (1959)
- <sup>134</sup> G.ALBANESI und M.TOVAGLIERI, Chimica Industria (ital.) 41, 189 (1959)
- <sup>135</sup> G.ALBANESI, Chimica Industria (ital.) 46, 1169 (1964)
- <sup>136</sup> G.ALBANESI und E.GAVEZOTTI, Chimica Industria (ital.) 47, 1322 (1965)
- <sup>137</sup> E.O.FISCHER und H.J.BECK, Angew.Chem. 82, 44 (1970); Angew. Chem.internat.Edit.Engl. 9, 72 (1970)
- <sup>138</sup> E.O.FISCHER, V.KIENER und R.D.FISCHER, J.Organometal.Chem. 16, P60 (1969)



- 133 R.B.KING und M.S.SARAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 811 (1973)
- 140 F.SEEL und G.-V.RÖSCHENTHALER, *Z.Anorg.Allgem.Chem.* 386, 297 (1971)
- 141 B.L.BOOTH, R.N.HASZELDINE, P.R.MITCHELL und J.J.COX, *J.C.S.Chem.Comm.* 1967, 529
- 142 J.COOKE, W.R.CULLEN, M.GREEN und F.G.A.STONE, *J.C.S.Chem.Comm.* 1968, 170
- 143 J.COOKE, W.R.CULLEN, M.GREEN und F.G.A.STONE, *J.Chem.Soc. [London] A* 1969, 1872
- 144 M.GREEN, J.A.K.HOWARD, A.LAGUNA, M.MURRAY, J.L.SPENCER und F.G.A.STONE, *J.C.S.Chem.Comm.* 1975, 451
- 145 F.G.A.STONE, *J.Organometal.Chem.* 100, 257 (1975)
- 146 J.FIRL, W.RUNGE und W.HARTMANN, *Angew.Chem.* 86, 274 (1974); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 13, 270 (1974)
- 147 C.G.KREITER und V.FORMÁČEK, *Angew.Chem.* 84, 155 (1972); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 11, 141 (1972)
- 148 A.D.REDHOUSE, University of Salford/Großbritannien, persönliche Mitteilung, 23.Juli 1976
- 149 H.P.KÜGLER und E.O.FISCHER, *Z.Naturforschung, Teil B*, 15, 676 (1960); BADISCHE ANILIN- & SODAFARRIK AG (Erf. E.O. FISCHER und H.P.KÜGLER), D.B.P. 1.146.053 (28.3.1963) [C.A. 59, 8788 (1963)]
- 150 H.ALT, M.HERBERHOLD, C.G.KREITER und H.STRACK, *J.Organometal.Chem.* 77, 353 (1974)
- 151 M.L.ZIEGLER und R.K.SHELINE, *Inorg.Chem.* 4, 1230 (1965)
- 152 A.WOJCICKI und F.BASOLO, *J.Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 17, 77 (1961)
- 153 H.G.SCHUSTER-WOLDAN und F.BASOLO, *J.Amer.Chem.Soc.* 88, 1657 (1966)
- 154 K.P.C.VOLLHARDT, J.E.BERCAW und R.G.BERGMAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 4998 (1974)
- 155 K.P.C.VOLLHARDT, J.E.BERCAW und R.G.BERGMAN, *J.Organometal.Chem.* 97, 283 (1975)
- 156 W.S.LEE und H.BRINTZINGER, *J.Organometal.Chem.* 127, 87 (1977)
- 157 I.BERNAL und Mitarbeiter, in Vorbereitung
- 158 G.BOR, *Spectrochim.Acta* 18, 817 (1962)
- 159 G.BOR, *Spectrochim.Acta* 19, 2065 (1963)
- 160 K.NOACK, *Helv.Chim.Acta* 45, 1847 (1962)

- 161 K.NOACK, *Helv.Chim.Acta* 47, 1064 (1964)
- 162 K.NOACK, *J.Organometal.Chem.* 7, 151 (1967)
- 163 R.D.FISCHER, A.VOGLER und K.NOACK, *J.Organometal.Chem.* 7, 135 (1967)
- 164 R.D.ADAMS und F.A.COTTON, in: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (L.M.JACKMAN und F.A.COTTON, Hrsgb.), S. 489, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975
- 165 K.NOACK, *Spectrochim.Acta* 19, 1925 (1963)
- 166 E.O.FISCHER, V.KIENER, D.St.P.BUNBURY, E.FRANK, P.F.LINDLEY und O.S.MILLS, *Chem.Comm.* 1968, 1378
- 167 P.F.LINDLEY und O.S.MILLS, *J.Chem.Soc.* [London] A 1968, 1279
- 168 V.FRANZEN, *Liebigs Ann. Chem.* 602, 199 (1957)
- 169 E.O.FISCHER und W.HELD, *J.Organometal.Chem.* 112, C 59 (1976)
- 170 M.GIFFARD und P.DIXNEUF, *J.Organometal.Chem.* 85, C 26 (1975)
- 171 C.G.OVERBERGER und J.P.ANSELME, *J.Org.Chem.* 29, 1188 (1964)
- 172 C.MOUREAU, *C. R. Acad. Sci.* 169, 238 (1919); *C.MOUREAU*, *C. R. Acad. Sci.* 170, 937 (1920)
- 173 C.MOUREAU und G.MIGNONAC, *Ann. Chim. [Paris]* [9] 14, 322 (1920)
- 174 E.O.FISCHER und L.KNAUSS, *Chem.Ber.* 103, 1262 (1970)
- 175 R.B.KING und W.M.DOUGLAS, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 7528 (1973)
- 176 A.MISONO, T.OSA und S.KODA, *Bull.Chem.Soc.* [Japan] 41, 373 (1968); vgl. D.BERGER, *Dissertation, Universität Münster* 1970
- 177 D.SELLMANN und E.THALLMAIR, *Angew.Chem.* 87, 772 (1975); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 14, 753 (1975)
- 178 S.PATAI, *The Chemistry of the Carbon—Nitrogen Double Bond*, S. 61, Wiley Interscience, London 1970
- 179 Übersichtsartikel: Th.KAUFFMANN, *Angew.Chem.* 86, 321 (1974); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 14, 291 (1974); zum Problem der Hydrazin-Synthesen vgl. *Chem.Eng.News* 1965, 38 (5.Juli 1965)

- <sup>180</sup> I. BERNAL, J. D. KORP, M. G. REISNER und W. A. HERRMANN, *J. Organometal. Chem.*, im Druck (1977)
- <sup>181</sup> J. MÜLLER und S. SCHMITT, *J. Organometal. Chem.* 97, C54 (1975)
- <sup>182</sup> I. BERNAL, E. A. V. EBSWORTH und J. A. WEIL, *Proc. Chem. Soc. [London]* 1959, 57
- <sup>183</sup> J. A. WEIL und J. K. KINNAIRD, *J. Phys. Chem.* 71, 3341 (1967)
- <sup>184</sup> H. P. FRITZ und K. -E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.* 5, 283 (1966)
- <sup>185</sup> Ausführliches Tabellenmaterial über metallorganische Komplexverbindungen einschließlich Metallalkyle: M. L. MADDOX, S. L. STAFFORD und H. D. KAESZ, *Advan. Organometal. Chem.* 3, 1 (1965)
- <sup>186</sup> N. J. COOPER und M. L. H. GREEN, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 761
- <sup>187</sup> R. R. SCHROCK, *J. Organometal. Chem.* 122, 209 (1976); *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6796 (1974)
- <sup>188</sup> L. S. PU und A. YAMAMOTO, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 9
- <sup>189</sup> O. S. MILLS und J. P. NICE, *J. Organometal. Chem.* 10, 337 (1967)
- <sup>190</sup> J. P. COLLMAN und W. R. ROOPER, *Adv. Organometal. Chem.* 7, 53 (1968)
- <sup>191</sup> R. KUMMER und W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.* 7, 523 (1968)
- <sup>192</sup> M. L. ZIEGLER, K. WEIDENHAMMER und W. A. HERRMANN, *Angew. Chem.* 89, 557 (1977); *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* 16, ... (1977)
- <sup>193</sup> A. ALBINI und H. KISCH, *Top. Curr. Chem.* 65, 105 (1976)
- <sup>194</sup> W. A. HERRMANN, *J. Organometal. Chem.* 84, C25 (1975)
- <sup>195</sup> R. BEN-SHOSHAN, J. CHATT, W. HUSSAIN und G. L. LEIGH, *J. Organometal. Chem.* 112, C9 (1976)
- <sup>196</sup> J. CHATT, R. A. HEAD, P. B. HITCHCOCK, W. HUSSAIN und G. J. LEIGH, *J. Organometal. Chem.* 133, C1 (1977)
- <sup>197</sup> P. C. BEVAN, J. CHATT, R. A. HEAD, P. B. HITCHCOCK und G. J. LEIGH, *J. C. S. Chem. Commun.* 1976, 509
- <sup>198</sup> M. HIDAI, Y. MIZOBE und Y. UCHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 7824 (1976)
- <sup>199</sup> M. M. BAGGA, P. E. BAIKIE, O. S. MILLS und P. L. PAUSON, *Chem. Commun.* 1967, 1106
- <sup>200</sup> P. E. BAIKIE und O. S. MILLS, *Chem. Commun.* 1967, 1228
- <sup>201</sup> I. SCHWEIZER, Zulassungsarbeit für die Staatsprüfung zum Höheren Lehramt, Universität Regensburg 1977

- <sup>202</sup> S.OTSUKA, A.NAKAMURA, T.KOYAMA und Y.TATSUNO, Liebigs Ann.Chem. 1975, 626
- <sup>203</sup> A.NAKAMURA, T.YOSHIDA, M.COWIE, S.OTSUKA und J.A.IBERS, J.Amer.Chem.Soc. 99, 2108 (1977)
- <sup>204</sup> A.NAKAMURA, M.AOTAKE und S.OTSUKA, J.Amer.Chem.Soc. 96, 3456 (1974)
- <sup>205</sup> S.OTSUKA, A.NAKAMURA, T.KOYANA und Y.TATSUNO, J.C.S. Chem.Comm. 1972, 1105
- <sup>206</sup> D.J.YARROW, J.A.IBERS, Y.TATSUNO und S.OTSUKA, J.Amer. Chem.Soc. 95, 8590 (1973)
- <sup>207</sup> J.CLEMENS, M.GREEN und F.G.A.STONE, J.C.S.Dalton 1973, 1620
- <sup>208</sup> J.P.COLLMAN, M.KUBOTA, J.Y.SUN und F.D.VASTINE, J.Amer. Chem.Soc. 89, 169 (1967)
- <sup>209</sup> J.P.COLLMAN, M.KUBOTA, F.D.VASTINE, J.Y.SUN und J.W.KANG, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5430 (1968)
- <sup>210</sup> J.CLEMENS, M.GREEN und F.G.A.STONE, J.C.S.Dalton 1974, 93
- <sup>211</sup> D.M.GALE, W.J.MIDDLETON und C.G.KRESPAN, J.Amer.Chem. Soc. 88, 3617 (1966)
- <sup>212</sup> J.CLEMENS, R.E.DAVIS, M.GREEN, J.D.OLIVER und F.G.A.STONE, Chem.Comm. 1971, 1095
- <sup>213</sup> F.G.A.STONE, Pure Appl. Chem. 30, 551 (1972)
- <sup>214</sup> D.J.CARDIN, B.CETINKAYA, M.F.LAPPERT, Lj.MANOJLOVIĆ-MUIR und K.W.MUIR, Chem.Comm. 1971, 400
- <sup>215</sup> D.J.CARDIN, B.CETINKAYA und M.F.LAPPERT, J.C.S.Dalton 1973, 514
- <sup>216</sup> H.FINKELSTEIN, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 43, 1532 (1910)
- <sup>217</sup> M.L.ZIEGLER, K.WEIDENHAMMER, H.ZEINER, P.S.SKELL und W.A.HERRMANN, Angew.Chem. 88, 761 (1976); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 15, 695 (1976)
- <sup>218</sup> D.SELLMANN, A.BRANDL und R.ENDELL, J.Organometal.Chem. 90, 309 (1975); D.SELLMANN, persönliche Mitteilung, 25.März 1976
- <sup>219</sup> J.R.PLIMMER, P.C.KEARNEY, H.CHISAKA, J.B.YOUNT und U.I.KLINGEBIEL, J.Agric.Food Chem. 18, 859 (1970)

- <sup>220</sup> K.ÖFELE, *Angew.Chem.* 80, 1032 (1968); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 7, 950 (1968)
- <sup>221</sup> G.HUTTNER, S.SCHELLE und O.S.MILLS, *Angew.Chem.* 81, 536 (1969); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 8, 515 (1969)
- <sup>222</sup> K.ÖFELE, *Angew.Chem.* 81, 936 (1969); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 8, 916 (1969)
- <sup>223</sup> R.BRESLOW, J.BROWN und J.J.GAJEWSKI, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 4383 (1967)
- <sup>224</sup> W.M.JONES und J.M.DENHAM, *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 944 (1964)
- <sup>225</sup> W.M.JONES und M.E.STOWE, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3459
- <sup>226</sup> W.M.JONES, M.E.STOWE, E.E.WELLS jr. und E.W.LESTER, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 1849 (1968)
- <sup>227</sup> W.M.JONES, persönliche Mitteilung, 11.März 1976
- <sup>228</sup> D.LLOYD und M.I.C.SINGER, *J.Chem.Soc. [London]* C 1971, 2939
- <sup>229</sup> B.H.FREEMAN, G.S.HARRIS, B.W.KENNEDY und D.LLOYD, *J.C.S. Chem. Commun.* 1972, 912
- <sup>230</sup> H.DÜRR, B.HEU, B.RUGE und G.SCHEPPERS, *J.C.S. Chem. Commun.* 1972, 1257
- <sup>231</sup> W.ANDO, J.SUZUKI, Y.SAIKI und T.MIGITA, *J.C.S. Chem. Commun.* 1973, 365
- <sup>232</sup> W.v.E.DOERING, *Chem.Eng.News* 31, 1295 (1953); W.v.E.DOERING und C.H.DePUY, *J.Amer.Chem.Soc.* 75, 5955 (1953); vgl. T.WEIL und M.CAIS, *J.Org.Chem.* 28, 2472 (1963); R.A.MOSS, *J.Org.Chem.* 31, 3296 (1966); M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, *Tetrahedron* 23, 2701 (1967)
- <sup>233</sup> W.B.DEMORE, H.D.PRITCHARD und N.DAVIDSON, *J.Amer.Chem.Soc.* 81, 5874 (1959)
- <sup>234</sup> F.RAMIREZ und St.LEVY, *J.Org.Chem.* 23, 2036 (1958).
- <sup>235</sup> F.KLAGES, K.BOTT und P.HEGENBERG, *Angew.Chem.* 74, 725 (1962); D.LLOYD und F.J.WASSON, *J.Chem.Soc. [London]* C 1966, 408; M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, *Tetrahedron* 23, 2701 (1967)
- <sup>236</sup> H.DISSELNKÖTTER, *Angew.Chem.* 76, 431 (1964); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 3, 379 (1964)
- <sup>237</sup> D.J.CRAM und R.D.PARTOS, *J.Amer.Chem.Soc.* 85, 1273 (1963)

- 238 T.S.PIPER und G.WILKINSON, Chem.Ind. [London] 1955, 1296
- 239 P.L.PAUSON und B.J.WILLIAMS, J.Chem.Soc. [London] 1961, 4153; D.LLOYD und F.J.WASSON, J.Chem.Soc. [London] C 1966, 408; M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, Tetrahedron 23, 2701 (1967)
- 240 O.W.WEBSTER, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1820 (1965); O.W.WEBSTER, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4055 (1966)
- 241 A.EITEL und F.WESSELY, Mh.Chemie 95, 1382 (1964)
- 242 T.WEIL und M.CAIS, J.Org.Chem. 28, 2472 (1963)
- 243 D.REWICKI und Ch.TUCHSCHERER, Angew.Chem. 84, 31 (1972); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 11, 44 (1972)
- 244 H.STAUDINGER und A.GAULE, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 1951 (1916)
- 245 J.MEINWALD, P.G.GASSMAN und E.G.MILLER, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4751 (1959)
- 246 C.D.NENITZESCU und E.SALOMONICA, Org.Synth.Coll.Vol. II, 496 (1955)
- 247 W.J.BARON, M.R.DeCAMP, M.E.HENDRICK, M.JONES jr., R.H.LEVIN und M.B.SOHN, in: Carbenes (M.J.JONES jr. und R.A.MOSS, Hrsgb.), S. 1ff., John Wiley & Sons, New York, London, Toronto 1973
- 248 R.GLEITER und R.HOFFMANN, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5457 (1961)
- 249 D.LLOYD und Mitarb., Chem.Comm. 1966, 544; *ibid.* 1967, 390; Chem.Ind. 1967, 118; *ibid.* 1967, 510
- 250 D.LLOYD, M.I.C.SINGER, M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, Chem.Ind. 1967, 324
- 251 D.CASHMAN und F.J.LALOR, J.Organometal.Chem. 32, 351 (1971)
- 252 W.A.HERRMANN und M.HUBER, J.Organometal.Chem., im Druck (1977)
- 253 V.A.NEFEDOV, Zh.Org.Khim. 1973, 719; *vgl.* Russ.J.Org.Chem. (engl.) 1973, 740 [C.A. 79, 18825 (1973)]
- 254 K.J.REIMER und A.SHAVER, Inorg.Chem. 11, 2707 (1975)
- 255 V.W.DAY, B.R.STULTS, K.J.REIMER und A.SHAVER, J.Amer.Chem.Soc. 96, 1227 (1974)
- 256 K.J.REIMER und A.SHAVER, J.Organometal.Chem. 93, 239 (1975)
- 257 V.W.DAY, K.J.REIMER und A.SHAVER, J.C.S.Chem.Comm. 1975, 403

- 258 W.A.HERRMANN und M.HUBER, unveröffentlichte Ergebnisse 1977
- 259 M.DOBLER und J.D.DUNITZ, *Helv.Chim.Acta* 48, 1429 (1965);  
C.M.GRAMACCIOLI und M.SIMONETTA, *Tetrahedron Lett.* 1971, 173
- 260 M.D.FAYER und C.B.HARRIS, *Inorg.Chem.* 8, 2792 (1969)
- 261 N.I.PYSHNOGRAEVA, V.N.SETKINA, V.G.ANDRIANOV, Yu.T.  
STRUCHKOV und D.N.KURSANOV, *J.Organometal.Chem.* 128,  
381 (1977)
- 262 G.EVRARD, I.BERNAL und W.A.HERRMANN, in Vorbereitung
- 263 W.A.HERRMANN, B.REITER und M.HUBER, *J.Organometal.*  
*Chem.*, im Druck (1977)
- 264 ETHYL CORPORATION, U.S.-Pat. 2.818.417; 2.870.180;  
2.898.354; 2.915.440; 2.987.529; 2.987.530; Brit.-  
Pat. 872.820.
- 265 R.B.KING und A.EFRATY, *J.Organometal.Chem.* 23, 527  
(1970)
- 266 K.N.ANISIMOV, N.E.KOLOBOVA und V.N.KHANDOZHKO, *Izv.*  
*Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1974, 2843; *vgl. Bull.*  
*Acad.Sci. USSR (engl.)* 23, 2746 (1974)
- 267 E.O.FISCHER und W.FELLMANN, *J.Organometal.Chem.* 1,  
191 (1963)
- 268 W.A.HERRMANN und M.HUBER, *J.Organometal.Chem.* 136,  
C 11 (1977)
- 269 M.CAIS und N.NARKIS, *J.Organometal.Chem.* 3, 269 (1965)
- 270 J.M.BIRMINGHAM, *Adv.Organometal.Chem.* 2, 365 (1964)
- 271 G.WULFSBERG und R.WEST, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 6069  
(1972)
- 272 G.WULFSBERG und R.WEST *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 4085  
(1971)
- 273 T.CHIVERS, in: "The Chemistry of the Carbon—Halogen-  
Bond" (S.PATAI, Hrsgb.), S. 917, Wiley & Sons, New  
York 1973
- 274 G.WULFSBERG, R.WEST und V.N.MALLIKARJUNO RAO, *J.Amer.*  
*Chem.Soc.* 95, 8658 (1973)
- 275 A.N.NESMEJANOV, K.N.ANISIMOV und Z.P.VALUERA, *Izv.Akad.*  
*Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 1962, 1683; *vgl. Bull.Acad.Sci.*  
*USSR (engl.)* 1962, 1599
- 276 A.N.NESMEJANOV, *Advan.Organometal.Chem.* 10, 1 (1972)

- 277 F.L.HEDBERG und H.ROSENBERG, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3239 (1970)
- 278 F.L.HEDBERG und H.ROSENBERG, J.Amer.Chem.Soc. 95, 870 (1973)
- 279 D.L.SMITHSON, A.BHATTACHARVA und F.L.HEDBERG, Org. Mass Spectr. 4, 383 (1970)
- 280 P.S.SKELL und W.A.HERRMANN, unveröffentlichte Ergebnisse
- 281 R.B.KING, Coord.Chem.Rev. 20, 155 (1976)
- 282 F.A.COTTON, in: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (L.M.JACKMAN und F.A.COTTON, Hrsgb.), S. 777ff., Academic Press, New York, San Francisco, London 1975
- 283 M.K.CHAUDHURI, M.M.KASCHANI und D.WINKLER, J.Organometal. Chem. 113, 387 (1976)
- 284 P.L.PAUSON, XVII.Int.Conf.Pure Appl.Chem., München 1959, Bd. 1, S. 27, Verlag Chemie, Weinheim 1959
- 285 ETHYL CORPORATION (Erf. P.L.PAUSON und G.R.KNOX), U.S.-Pat. 3.276.514 (11.10.1966) [C.A. 66, 28902 (1967)]
- 286 V.W.DAY, B.R.STULTS, K.J.REIMER und A.SHAVER, J.Amer.Chem. Soc. 96, 4008 (1974)
- 287 A.F.BERNDT und R.E.MARSH, Acta Crystallogr. [Kopenhagen], Sect. B, 16, 118 (1963)
- 288 H.GOWAL und K.SCHLÖGL, Mh. Chemie 99, 972 (1968)
- 289 R.B.KING und M.B.BISNETTE, J.Organometal.Chem. 2, 15 (1964)
- 290 P.L.PAUSON und J.A.SEGAL, J.C.S.Dalton 1975, 2387
- 291 H.EGGER und H.FALK, Mh. Chemie 99, 1056 (1968)
- 292 H.EGGER und A.NIKIFOROV, Mh. Chemie 99, 2296 (1968)
- 293 P.L.TIMMS, Angew.Chem. 87, 295 (1975); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 14, 273 (1975)
- 294 P.S.SKELL und J.A.McGLINCHEY, Angew.Chem. 87, 215 (1975); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 14, 195 (1975)
- 295 T.A.O'DONNELL und Mitarb., Inorg.Chem. 12, 1435 (1973)
- 296 J.M.THEDDER und B.WEBSTER, J.Chem.Soc. [London] 1960, 3270; J.Chem.Soc. [London] 1962, 1638
- 297 P.L.PAUSON und G.R.KNOX, Proc.Chem.Soc. [London] 1959, 56
- 298 W.HIEBER, H.APPEL, A.WOERNER und E.LEVY, Z.Elektrochem. 40, 262, 287, 291 (1934)
- 299 W.HIEBER, Advan.Organometal.Chem. 8, 1 (1970)
- 300 B.BAYERL, K.SCHMIDT und M.WAHREN, Z.Chem. 15, 277 (1975)
- 301 Th.CURTIUS und L.PFLUG, J.prakt.Chem. [2] 44, 543 (1891)



- <sup>302</sup> G.L.CLOSS und R.A.MOSS, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964)
- <sup>303</sup> D.G.FARNUM, J.Org.Chem. 28, 870 (1963)
- <sup>304</sup> Th.CURTIUS und K.THUN, J.prakt.Chem. [2] 44, 176 (1891)
- <sup>305</sup> Th.CURTIUS und F.RAUTERBERG, J.prakt.Chem. [2] 44, 194 (1891)
- <sup>306</sup> H.STAUDINGER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 1911 (1916)
- <sup>307</sup> T.DOMINI, O.P.STRAUSZ und H.E.GUNNING, Tetrahedron Lett. 1968, 5237
- <sup>308</sup> W.HIEBER und H.LAGALLY, Z.anorg.allgem.Chem. 251, 96 (1943);  
vgl. W.MANCHOT und J.KÖNIG, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58, 2173 (1925)
- <sup>309</sup> C.K.HANCOCK, R.F.GILBY jr. und J.S.WESTMORELAND, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1917 (1957)
- <sup>310</sup> ETHYL CORPORATION (Erf. J.E.BROWN und H.SHAPIRO), U.S.-Pat. 2.818.417 (31.Dezember 1957) [C.A. 52, 8535 (1958)]
- <sup>311</sup> M.L.H.GREEN und A.N.STEAR, J.Organometal.Chem. 1, 230 (1964)
- <sup>312</sup> E.O.FISCHER und R.JIRA, Z.Naturforschung, Teil B, 9, 503 (1954); vgl. R.JIRA, Dissertation, Technische Hochschule München 1955
- <sup>313</sup> Anorganisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, Universität Regensburg 1975
- <sup>314</sup> R.B.KING, Organometallic Syntheses, Bd. I, Seite 67, Academic Press, New York, London 1965
- <sup>315</sup> E.BUCHNER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 28, 215 (1895); vgl. M.REGITZ, Synthesis 1972, 351
- <sup>316</sup> H.STAUDINGER und O.KUPFER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 44, 2210 (1911)
- <sup>317</sup> E.W.ABEL und G.WILKINSON, J.Chem.Soc. [London] 1959, 1501
- <sup>318</sup> M.O.FORSTER und A.ZIMMERLI, J.Chem.Soc. 97, 2171 (1910)
- <sup>319</sup> B.F.HALLAM und P.L.PAUSON, J.Chem.Soc. [London] 1956, 3030
- <sup>320</sup> W.SCHROEDER und L.KATZ, J.Org.Chem. 19, 718 (1954)
- <sup>321</sup> M.KORACK, D.R.NIELSEN und W.H.RIDEOUT, Org.Synth. 42, 50 (1962)
- <sup>322</sup> K.ZIEGLER, H.FROITZHEIM-KÜHLHORN und K.HAFNER, Chem.Ber. 89, 434 (1956)
- <sup>323</sup> O.DIELS und K.PFLAUMER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 48, 223 (1915)
- <sup>324</sup> M.REGITZ und E.MENZ, Chem.Ber. 101, 2622 (1968)

- <sup>325</sup> R.C.FUSON, L.J.ARMSTRONG und W.J.SCHENK, J.Amer.Chem.Soc. 66, 694 (1944)
- <sup>326</sup> M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, Tetrahedron 23, 2701 (1967);  
vgl. W.v.E.DOERING und C.H.DePUY, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5955  
(1953)
- <sup>327</sup> M.REGITZ und D.STADLER, Liebigs Ann.Chem. 687, 214 (1965)
- <sup>328</sup> M.REGITZ und A.LIEDHEGENER, Chem.Ber. 99, 3128 (1966)
- <sup>329</sup> N.E.SEARLE, Org.Synth.Coll.Vol. IV, 424 (1963)
- <sup>330</sup> E.W.WERNER, J.Chem.Soc. 115, 1093 (1919)
- <sup>331</sup> A.SCHÖNBERG, W.I.AWAD und N.LATIF, J.Chem.Soc. [London]  
1951, 1368
- <sup>332</sup> Th.I.DeBOER und H.J.BACKER, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 73, 229  
(1954); vgl. Th.I.DeBOER und H.J.BACKER, Org.Synth.Coll.  
Vol. IV, 250 (1963)
- <sup>333</sup> S.D.ANDREWS, A.C.DAY, P.RAYMOND und M.C.WHITING, Org.Synth.  
50, 27 (1970)
- <sup>334</sup> F.PURGOTTI und G.VIGANO, Gazz.Chim.Ital. 27, 560 (1897)
- <sup>335</sup> W.HIEBER und G.BADER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 61, 1717 (1928)
- <sup>336</sup> M.D.RAUSCH und R.A.GENETTI, J.Org.Chem. 35, 3888 (1970)
- <sup>337</sup> O.GRUMMITT und A.JENKINS, J.Amer.Chem.Soc. 68, 914 (1946)
- <sup>338</sup> H.STAUDINGER, E.ANTHES und F.PFENNINGER, Ber.Dtsch.Chem.  
Ges. 49, 1928 (1916); vgl. L.I.SMITH und K.L.HOWARD, Org.  
Synth.Coll.Vol. III, 351 (1955)
- <sup>339</sup> E.C.TAYLOR, A.McKILLOP und G.H.HAWKS, Org.Synth. 52, 36  
(1972)
- <sup>340</sup> R.B.KING und F.G.A.STONE, Inorg.Synth. 7, 198 (1963)
- <sup>341</sup> M.BUSCH und R.KNOLL, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 60, 2254 (1927)
- <sup>342</sup> E.H.BRAYE und W.HÜBEL, Inorg.Synth. 8, 178 (1966); es  
wurde nach Variante B gearbeitet
- <sup>343</sup> U.SCHÖLLKOPF und N.RIEBER, Chem.Ber. 102, 488 (1969)
- <sup>344</sup> M.REGITZ, Chem.Ber. 98, 1210 (1965)
- <sup>345</sup> F.A.COTTON, A.D.LIEHR und G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem.  
1, 175 (1955)
- <sup>346</sup> H.WIELAND und A.ROSECU, Liebigs Ann.Chem. 381, 231 (1911)
- <sup>347</sup> W.BECK, W.HIEBER und G.BRAUN, Z.anorg.allgem.Chem. 308,  
23 (1961)
- <sup>348</sup> Organikum, 11.Auflage, S. 584, VEB Deutscher Verlag der

- Wissenschaften, Berlin 1973
- <sup>349</sup> H.STAUDINGER und J.GOLDSTEIN, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 1923 (1916)
- <sup>350</sup> R.HÜTTEL, J.RIEDL, H.MARTIN und K.FRANKE, Chem.Ber. 93, 1425 (1960)
- <sup>351</sup> L.CLAISEN und L.FISCHER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 21, 1135 (1888)
- <sup>352</sup> K.J.REIMER und A.SHAVER, J.Organometal.Chem. 93, 239 (1975)
- <sup>353</sup> R.W.FISH und M.ROSENBLUM, J.Org.Chem. 30, 1253 (1965)
- <sup>354</sup> F.KLAGES und K.BOTT, Chem.Ber. 97, 735 (1964)
- <sup>355</sup> A.DAVISON, J.A.McCLEVERTY und G.WILKINSON, J.Chem.Soc. [London] 1963, 1133
- <sup>356</sup> E.O.FISCHER, Inorg.Synth. 7, 136 (1963)
- <sup>357</sup> E.O.FISCHER und K.S.BRENNER, Z.Naturforschung, Teil B, 17, 774 (1962); die Methode der Erstdarstellung findet sich in geringfügig modifizierter Form bei: S.A.GARDNER, P.S. ANDREWS und M.D.RAUSCH, Inorg.Chem. 12, 2396 (1973)
- <sup>358</sup> E.O.FISCHER und R.JIRA, Z.Naturforschung, Teil B, 9, 618 (1954); vgl. R.JIRA, Dissertation, S. 46, Technische Hochschule München 1955
- <sup>359</sup> K.K.MAYER und W.A.HERRMANN, Publikation in Vorbereitung
- <sup>360</sup> M.REGITZ, J.HOCKER und A.LIEDHEGENER, Org.Synth. 48, 36 (1969)
- <sup>361</sup> H.GILMAN und R.G.JONES, J.Amer.Chem.Soc. 65, 1458 (1943)
- <sup>362</sup> V.NEFEDOV und M.NEFEDOVA, Zh.Obshch.Khim. 36, 122 (1966); vgl. J.Gen.Chem. U.S.S.R. (engl.) 36, 112 (1966) [C.A. 64, 14215 (1966)]
- <sup>363</sup> H.STAUDINGER, R.ENDLE und A.GAULE, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 1907 (1916)
- <sup>364</sup> T.S.PIPER und G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 104 (1956); vgl. Lit.<sup>313</sup>
- <sup>365</sup> E.O.FISCHER und K.BITTLER, Z.Naturforschung, Teil B, 16, 225 (1961)

- <sup>366</sup> K.BITTLER, Dissertation, S. 33 f., Technische Hochschule München 1962
- <sup>367</sup> J.KNIGHT und M.J.MAYS, J.Chem.Soc. [London] A 1970, 654
- <sup>368</sup> vgl. l.c.<sup>366</sup>, S. 35
- <sup>369</sup> J.EVANS, B.F.G.JOHNSON, J.LEWIS und J.R.NORTON, J.C.S. Chem.Comm. 1973, 79
- <sup>370</sup> E.F.PAULUS, E.O.FISCHER, H.P.FRITZ und H.SCHUSTER-WOLDAN, J.Organometal.Chem. 10, P3 (1967)
- <sup>371</sup> E.F.PAULUS, Acta Crystallogr. [Kopenhagen], Sect. B, 25, 2206 (1969)
- <sup>372</sup> E.O.FISCHER und K.BITTLER, Z.Naturforschung, Teil B, 16, 835 (1961)
- <sup>373</sup> Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G.BRAUER, Hrsgb.), 2.Auflage, 1.Band, S. 436 ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1959
- <sup>374</sup> B.W.PEACE, F.C.CARMAN und D.S.WULFMAN, Synthesis 1971, 658
- <sup>375</sup> F.CALDERAZZO, Angew.Chem. 89, 305 (1977); Angew.Chem. internat.Edit.Engl. 16, 299 (1977)
- <sup>376</sup> E.O.FISCHER und W.SEMMLINGER, Darstellungsmethoden für Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen [Monographie], S. 56 f., Technische Hochschule München, August 1961
- <sup>377</sup> H.W.DAVIES und M.SCHWARZ, J.Org.Chem. 30, 1242 (1965)
- <sup>378</sup> E.O.BRIMM, M.A.LYNCH jr. und W.J.SESNY, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3831 (1954)
- <sup>379</sup> H.MEISTER, Angew.Chem. 69, 533 (1957); vgl. CHEMISCHE WERKE HÜLS AG (Erf. H.MEISTER), D.B.P. 942.989 (10.Mai 1954) [C.A. 52, 16249 (1958)]
- <sup>380</sup> R.B.KING, S.L.STAFFORD, P.M.TREICHEL und F.G.A.STONE, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3604 (1961)
- <sup>381</sup> W.BUNGE, in: Methoden der Organischen Chemie (HOUBENWEYL-MÜLLER), 4.Auflage, Band I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959
- <sup>382</sup> E.O.FISCHER und M.HERBERHOLD, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, in: Essays in Coordination Chemistry (W.SCHNEI-

- DER, G.ANDEREGG und R.GUT, Hrsgb.), Exper.Suppl. IX, S. 259, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964
- <sup>383</sup> E.K.MARSHALL und S.F.ACREE, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 43, 2323 (1910)
- <sup>384</sup> E.BUCHNER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 28, 215 (1895); vgl. <sup>388</sup>
- <sup>385</sup> E.MÜLLER, D.LUDSTECK und W.RUNDEL, Angew.Chem. 67, 617 (1955); E.MÜLLER und W.RUNDEL, Chem.Ber. 90, 1302 (1957); E.MÜLLER und D.LUDSTECK, Chem.Ber. 87, 130 (1957)
- <sup>386</sup> E.MÜLLER und H.DISSELHOFF, Liebigs Ann.Chem. 512, 250 (1934)
- <sup>387</sup> A.N.WRIGHT, K.A.W.KRAMER und G.STEEL, Nature 199, 903 (1963)
- <sup>388</sup> M.REGITZ, Synthesis 1972, 351
- <sup>389</sup> J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 27, 303 (1970)
- <sup>390</sup> J.LORBERTH, F.SCHMOCK und G.LANGE, J.Organometal.Chem. 54, 23 (1973)
- <sup>391</sup> R.GRÜNING und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 69, 213 (1974)
- <sup>392</sup> R.GRÜNING und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 78, 221 (1974)
- <sup>393</sup> E.GLOZBACH und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 132, 359 (1974)
- <sup>394</sup> P.KROMMES und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 93, 339 (1975)
- <sup>395</sup> P.KROMMES und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 97, 59 (1975)
- <sup>396</sup> P.KROMMES und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 120, 131 (1976)
- <sup>397</sup> J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 27, 303 (1971)
- <sup>398</sup> M.F.LAPPERT und J.LORBERTH, J.C.S.Chem.Comm. 1967, 836
- <sup>399</sup> D.SEYFERTH und T.C.FLOOD, J.Organometal.Chem. 29, C 25 (1971)
- <sup>400</sup> E.T.BLUES, D.BRYCE-SMITH, J.G.IRWIN und I.W.LAWSTON, J.C.S.Chem.Comm. 1974, 466
- <sup>401</sup> R.GRÜNING und J.LORBERTH, J.Organometal.Chem. 71, 159 (1974)
- <sup>402</sup> Übersichtsartikel: M.F.LAPPERT und J.S.POLAND, Advan.Organometal.Chem. 9, 397 (1970)
- <sup>403</sup> D.SEYFERTH, H.MENZEL, A.W.DOW und T.C.FLOOD, J.Organometal.Chem. 44, 279 (1972)
- <sup>404</sup> U.SCHÖLLKOPF, B.BÂNHDIAI, H.FRASNELLI, R.MEYER und H.BECKHAUS, Liebigs Ann.Chem. 1974, 1767

- <sup>405</sup> P.S.SKELL und S.J.VALENTY, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 5042 (1973)
- <sup>406</sup> T.DOMINH, H.E.GUNNING und O.P.STRAUSZ, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 6785 (1967)
- <sup>407</sup> O.P.STRAUSZ, T.DOMINH und J.FONT, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 1930 (1968)
- <sup>408</sup> S.J.VALENTY und P.S.SKELL, *J.Org.Chem.* 38, 3937 (1973)
- <sup>409</sup> O.P.STRAUSZ, G.J.A.KENNEPOHL, F.X.GARNEAU, T.DOMINH, B. KIM, S.VALENTY und P.S.SKELL, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 5723 (1974)
- <sup>410</sup> E.O.FISCHER und U.SCHUBERT, *J.Organometal.Chem.* 100, 59 (1975)
- <sup>411</sup> W.A.HERRMANN, *Angew.Chem.* 86, 895 (1974); *Angew.Chem. internat.Edit.Engl.* 13, 812 (1974)
- <sup>412</sup> W.A.HERRMANN, *J.Organometal.Chem.* 97, 1 (1975)
- <sup>413</sup> Übersichtsartikel: R.S.DICKSON und P.J.FRASER, *Advan.Organometal.Chem.* 12, 812 (1974)
- <sup>414</sup> M.A.EL-SAYED und H.D.KAESZ, *Inorg.Chem.* 2, 158 (1963)
- <sup>415</sup> L.E.ORGEL, *Inorg.Chem.* 3, 303 (1964)
- <sup>416</sup> E.W.ABEL und I.S.BUTLER, *Trans.Faraday Soc.* 63, 45 (1967)
- <sup>417</sup> W.BECK, W.DANZER und R.HÖFER, *Angew.Chem.* 85, 87 (1973); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 12, 77 (1973)
- <sup>418</sup> N.WELCMAN und I.ROT, *J.Chem.Soc. [London] A* 1965, 7515
- <sup>419</sup> C.J.MARSDEN und G.M.SHELDRIK, *J.Organometal.Chem.* 40, 175 (1972)
- <sup>420</sup> L.F.DAHL und Ch.-H.WEI, *Acta Crystallogr. [Kopenhagen], Sect. B*, 16, 611 (1963)
- <sup>421</sup> W.G.SLY, *J.Amer.Chem.Soc.* 81, 18 (1959)
- <sup>422</sup> W.HÜBEL, in: *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, S. 274, Wiley-Interscience, New York 1968
- <sup>423</sup> J.LEWIS, A.R.MANNING, J.R.MILLER und J.M.WILSON, *J.Chem. Soc. [London] A* 1966, 1663
- <sup>424</sup> J.P.COLLMAN und J.W.KANG, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 844 (1967)
- <sup>425</sup> J.L.BOSTON, S.O.GRIM und G.WILKINSON, *J.Chem.Soc. [London]* 1963, 3468
- <sup>426</sup> E.O.GREAVES, C.J.L.LOCK und P.M.MAITLIS, *Can.J.Chem.* 46, 3879 (1968)
- <sup>427</sup> H.ALT, *Dissertation, Technische Universität München* 1973
- <sup>428</sup> J.CHATT, R.G.GUY und L.A.DUNCANSON, *J.Chem.Soc. [London]* 1961, 827

- <sup>423</sup> W.HIEBER und W.SCHROPP jr., Chem.Ber. 93, 455 (1960)
- <sup>430</sup> L.M.BOWER und M.H.B.STIDDARD, J.Chem.Soc. [London] A  
1968, 706
- <sup>431</sup> R.B.KING, Org.Mass Spectr. 2, 657 (1969)
- <sup>432</sup> E.O.FISCHER, W.HAFNER und H.O.STAHL, Z.Anorg.Allgem.Chem.  
282, 47 (1955)
- <sup>433</sup> J.M.BURLITCH und A.FERRARI, Inorg.Chem. 9, 563 (1970)
- <sup>434</sup> U.SCHÖLLKOPF und N.RIEBER, Chem.Ber. 102, 488 (1969)
- <sup>435</sup> W.MOWAT und G.WILKINSON, J.C.S.Dalton 1973, 1120
- <sup>436</sup> R.ANDERSEN, A.L.GALYER und G.WILKINSON, Angew.Chem. 88,  
692 (1976); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 15, 609 (1976)
- <sup>437</sup> E.O.FISCHER, G.HUTTNER, T.L.LINDNER, A.FRANK und F.R.  
KREISSL, Angew.Chem. 88, 228 (1976); Angew.Chem.inter-  
nat.Edit.Engl. 15, 231 (1976)
- <sup>438</sup> W.BECK, W.DANZER und G.THIEL, Angew.Chem. 85, 625 (1973);  
Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 12, 582 (1973)
- <sup>439</sup> T.S.PIPER und G.WILKINSON, Naturwissenschaften 42, 625  
(1955)
- <sup>440</sup> E.O.FISCHER, W.HAFNER und H.O.STAHL, Z.Anorg.Allgem.Chem.  
282, 47 (1955)
- <sup>441</sup> H.O.STAHL, Dissertation, S. 8f., Technische Hochschule  
München 1957
- <sup>442</sup> W.HIEBER und G.WAGNER, Liebigs Ann.Chem. 618, 24 (1958)
- <sup>443</sup> BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK AG (Erf. W.HIEBER und G.  
WAGNER), D.B.P. 1.053.504 (26.3.1959) [C.A. 55, 9282  
(1961)]
- <sup>444</sup> M.L.H.GREEN, L.PRATT und G.WILKINSON, J.Chem.Soc. [Lon-  
don] 1958, 3916
- <sup>445</sup> Th.KRUCK, W.LANG, N.DERNER und M.STADLER, Chem.Ber. 101,  
3816 (1968); auch das homologe  $\text{CH}_2\text{Rh}(\text{PF}_6)_2$ , konnte in-  
zwischen auf dieselbe Weise dargestellt werden (Th.KRUCK,  
persönliche Mitteilung, 25.11.1975)
- <sup>446</sup> Th.KRUCK, G.SYLVESTER und I.P.KUNAU, Z.Anorg.Allgem.Chem.  
396, 165 (1973)
- <sup>447</sup> MONSANTO CHEMICAL Co. (Erf. H.A.WALTHER), U.S.-Pat.  
2.864.842 (16.12.1958) [C.A. 53, 7014 (1959)]
- <sup>448</sup> W.A.HERRMANN, M.L.ZIEGLER, K.WEIDENHAMMER, H.BIERSACK,

- K.K.MAYER und R.D.MINARD, *Angew.Chem.* 88, 191 (1976);  
*Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 15, 164 (1976)
- <sup>449</sup> W.A.HERRMANN, M.L.ZIEGLER und K.WEIDENHAMMER, *Angew.Chem.*  
88, 379 (1976); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 15, 368  
(1976)
- <sup>450</sup> W.A.HERRMANN, *Angew.Chem.* 87, 358 (1975); *Angew.Chem.*  
*internat.Edit.Engl.* 14, 355 (1975)
- <sup>451</sup> W.A.HERRMANN und H.BIERSACK, *Chem.Ber.* 110, 896 (1977)
- <sup>452</sup> M.F.LAPPERT und J.S.POLAND, *Chem.Commun.* 1969, 1061
- <sup>453</sup> R.B.KING und M.B.BISNETTE, *Inorg.Chem.* 5, 300 (1966)
- <sup>454</sup> A.N.NESMEJANOV, Y.A.CHAPOVSKII, N.A.USTYNYUK und L.G.MAKA-  
ROVA, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.* 1968, 449; *vgl. Bull.*  
*Acad.Sci. USSR* 1968, 449 [*C.A.* 69, 52258 (1968)]
- <sup>455</sup> R.B.KING, *Inorg.Chem.* 5, 2242 (1966)
- <sup>456</sup> W.E.CARROLL, M.E.DEANE und F.J.LALOR, *J.C.S.Dalton* 1974,  
1837
- <sup>457</sup> L.F.FARNELL, E.W.RANDALL und E.ROSENBERG, *Chem.Commun.*  
1971, 1078
- <sup>458</sup> J.B.STOTHERS, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press  
New York/London 1972
- <sup>459</sup> R.B.KING, *Org. Mass Spectrom.* 2, 387 (1969)
- <sup>460</sup> G.AVITABILE, P.GANIS und M.NEMIROFF, *Acta Crystallogr.* [Kø-  
penhagen], Sect. B, 27, 725 (1971)
- <sup>461</sup> R.B.KING und L.W.HOUK, *Can.J.Chem.* 47, 2959 (1969)
- <sup>462</sup> H.W.WEHNER, E.O.FISCHER und J.MÜLLER, *Chem.Ber.* 103, 2258  
(1970)
- <sup>463</sup> K.W.BARNETT und P.M.TREICHEL, *Inorg.Chem.* 6, 294 (1967)
- <sup>464</sup> R.J.HAINES, R.S.NYHOLM und M.H.B.STIDDARD, *J.Chem.Soc.*  
[London] A 1968, 43
- <sup>465</sup> E.FAHR und K.-H.KEIL, *Liebigs Ann.Chem.* 663, 5 (1963)
- <sup>466</sup> H.STAUDINGER, J.BECKER und H.HIRZEL, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.*  
49, 1993 (1916)
- <sup>467</sup> R.B.KING, M.B.BISNETTE und A.FRONZAGLIA, *J.Organometal.*  
*Chem.* 5, 341 (1966)
- <sup>468</sup> M.L.H.GREEN und J.R.SANDERS, *J.Chem.Soc.* [London] A 1971  
1947
- <sup>469</sup> M.L.H.GREEN und J.R.SANDERS, *Chem.Commun.* 1967, 956.
- <sup>470</sup> J.R.KNOX und C.K.PROUT, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen],



- Sect. B, 25, 1952 (1969)
- <sup>71</sup> S.CAMERON, A.R.GENT und C.K.PROUT, Acta Crystallogr., Sect. B, 28, 32 (1972)
- <sup>72</sup> M.F.LAPPERT und B.PROKAI, Advan.Organometal.Chem. 5, 227 (1967)
- <sup>73</sup> A.BAINBRIDGE, P.J.CRAIG und M.GREEN, J.Chem.Soc. [London] A 1968, 2715
- <sup>74</sup> H.KAESZ und R.B.SAILLANT, Chem.Rev. 72, 231 (1972)
- <sup>75</sup> W.A.HERRMANN und H.BIERSACK, unveröffentlichte Ergebnisse; H.BIERSACK, Zulassungsarbeit zur Staatsprüfung für das Höhere Lehramt, Universität Regensburg 1975
- <sup>76</sup> F.BASOLO und R.G.PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Edit., S. 555, J.Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1967
- <sup>77</sup> R.J.ANGELICI, Organometal.Chem.Rev. 3A, 173 (1968)
- <sup>78</sup> A.BERRY und T.L.BROWN, J.Organometal.Chem. 33, C67 (1971)
- <sup>79</sup> B.H.BYERS und T.L.BROWN, J.Organometal.Chem. 127, 181 (1977)
- <sup>80</sup> S.J.LaPLACA, W.C.HAMILTON, J.A.IBERS und A.DAVISON, Inorg. Chem. 8, 1928 (1969)
- <sup>81</sup> W.HIEBER und G.WAGNER, Z.Naturforschung, Teil B, 12, 478 (1957)
- <sup>82</sup> W.HIEBER und G.WAGNER, Z.Naturforschung, Teil B, 13, 339 (1958)
- <sup>83</sup> R.D.CLOSSON, I.KOZIKOWSKI und T.H.COFFIELD, J.Org.Chem. 22, 598 (1957)
- <sup>84</sup> W.HIEBER und G.BRAUN, Z.Naturforschung, Teil B, 14, 132 (1959)
- <sup>85</sup> BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK AG (Erf. W.HIEBER), D.B.P. 1.122.953 (1.Februar 1962) [C.A. 57, 11234 (1962)]
- <sup>86</sup> E.W.ABEL, C.A.BURTON, M.R.CHURCHILL und K.-K.G.LIN, J.C.S. Chem.Comm. 1974, 268
- <sup>87</sup> D.SUTTON, Chem.Soc.Rev. 4, 443 (1975)
- <sup>88</sup> H.SUHR, Chem.Ber. 96, 1720 (1963)
- <sup>89</sup> W.BECK und W.DANZER, J.Organometal.Chem. 73, C56 (1974)
- <sup>90</sup> W.BECK und W.DANZER, Z.Naturforschung, Teil B, 30, 716 (1975)
- <sup>91</sup> W.DANZER, W.BECK und M.KEUBLER, Z.Naturforschung, Teil B,

- 31, 1360 (1976)
- <sup>492</sup> W.A.HERRMANN, Chem.Ber. 109, 3489 (1976)
- <sup>493</sup> W.BECK, M.BAUDER, W.P.FEHLHAMMER, P.PÖLLMANN und H.SCHÄCHL, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 143 (1968)
- <sup>494</sup> W.BECK und M.BAUDER, Chem.Ber. 103, 583 (1970); *vgl.* W. BECK, M.BAUDER, G.LaMONICA, S.CENINI und R.UGO, J.Chem. Soc. [London] A 1971, 113
- <sup>495</sup> W.BECK, W.RIEBER, S.CENINI, F.PORTA und G.LaMONICA, J.C.S. Dalton 1974, 298
- <sup>496</sup> M.GRAZIANI, J.P.BIBLER, R.M.MONTESANO und A.WOJCICKI, J. Organometal.Chem. 16, 507 (1969)
- <sup>497</sup> R.B.KING, A.FRONZAGLIA und M.B.BISNETTE, J.Amer.Chem. Soc. 88, 709 (1966)
- <sup>498</sup> É.G.PEREVALOVA, A.I.SHAKHNOVICH und S.S.CHURANOW, Z. Obshch.Khim. 42, 1171 (1972); *vgl.* J.Gen.Chem.U.S.S.R. 42, 1164 (1972) [C.A. 77, 101838 (1972)]
- <sup>499</sup> Y.YAMAMOTO und Y.YAMAZAKI, J.Organometal.Chem. 24, 717 (1970)
- <sup>500</sup> H.R.HENSEL, Chem.Ber. 88, 529 (1955)
- <sup>501</sup> E.O.FISCHER und R.AUMANN, J.Organometal.Chem. 8, P1 (1967)
- <sup>502</sup> J.MÜLLER, Angew.Chem. 84, 725 (1972); Angew.Chem.international.Edit.Engl. 11, 653 (1972)
- <sup>503</sup> M.D.RAUSCH, R.G.GASTINGER, S.A.GARDNER, R.K.BROWN und J.S.WOOD, J.Amer.Chem.Soc., im Druck
- <sup>504</sup> G.PÁLYI, G.VÁRADI, A.VIZI-OROSZ und L.MARKÓ, J.Organometal. Chem. 90, 85 (1975)
- <sup>505</sup> D.J.S.GUTHRIE, I.U.KHAND, G.R.KNOX, J.KOLLMEIER, P.L. PAUSON und W.E.WATTS, J.Organometal.Chem. 90, 93 (1975)
- <sup>506</sup> S.SATO, A.MORISHIMA und H.WAKAMATSU, J.Chem.Soc. [Japan] 91, 557 (1970)
- <sup>507</sup> E.O.FISCHER und V.KIENER, J.Organometal.Chem. 23, 215 (1970)
- <sup>508</sup> R.F.REKKER und J.U.Veenland, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 78, 739 (1959)
- <sup>509</sup> W.A.HERRMANN, Chem.Ber. 107, 2899 (1974)
- <sup>510</sup> C.P.CASEY und W.R.BRUNSVOLD, Inorg.Chem. 16, 391 (1977)
- <sup>511</sup> R.B.KING, Inorg.Chem. 5, 2227 (1966)
- <sup>512</sup> M.ROSENBLUM und B.NORTH, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1060 (1968)

- <sup>513</sup> S.A.GARDNER und M.RAUSCH, *J.Organometal.Chem.* 56, 365 (1973)
- <sup>514</sup> M.D.RAUSCH, persönliche Mitteilung, Mai 1977
- <sup>515</sup> R.AUMANN, H.WORMANN und C.KRÜGER, *Angew.Chem.* 88, 640 (1976); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 15, 609 (1976)
- <sup>516</sup> R.B.KING, *Inorg.Chem.* 5, 82 (1966)
- <sup>517</sup> H.-J.LANGENBACH, E.KELLER und H.VAHRENKAMP, *Angew.Chem.* 89, 197 (1977); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 16, (1977)
- <sup>518</sup> U.RICHTER und H.VAHRENKAMP, *J.Chem.Research (S)* 1977, 156
- <sup>519</sup> W.FELLMANN und H.D.KAESZ, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 2, 63 (1966)
- <sup>520</sup> H.P.FRITZ, *Habilitationschrift, S. 92*, Universität München 1962
- <sup>521</sup> A.N.NESMEJANOV, É.G.PEREVALOVA und O.A.NESMEJANOVA, *Dokl. Nauk SSSR* 100, 1099 (1955) [C.A. 50, 2558 (1956)]
- <sup>522</sup> A.N.NESMEJANOV, V.A.SAZONOVA, V.N.DROZD und L.A.NIKONOVA, *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 131, 1088 (1960); *vgl. Dokl.Chem. (engl.)* 131, 369 (1960) [C.A. 54, 21025 (1960)]
- <sup>523</sup> A.N.NESMEJANOV, V.A.SAZONOVA und V.N.DROZD, *Chem.Ber.* 93, 2717 (1960)
- <sup>524</sup> F.W.CAGLE jr. und H.EYRING, *J.Amer.Chem.Soc.* 73, 5628 (1951)
- <sup>525</sup> H.BRUNNER, *J.Organometal.Chem.* 12, 517 (1968)
- <sup>526</sup> W.A.HERRMANN und I.BERNAL, *Angew.Chem.* 89, 186 (1977); *Angew.Chem.internat.Edit.Engl.* 16, 172 (1977)
- <sup>527</sup> G.G.DVORYANTSEVA, S.L.PORTNOVA, K.I.GRANDBERG, S.P.GUBIN und Yu.N.SHEINKER, *Dokl.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.*, 160, 1075 (1965); *vgl. Dokl.Chem. (engl.)* 160, 155 (1965) [C.A. 63, 1372 (1965)]
- <sup>528</sup> J.N.WILLIS jr., M.T.RYAN, F.L.HEDBERG und H.ROSENBERG, *Spectrochim. Acta* 24A, 1561 (1968)
- <sup>529</sup> I.A.TIKHONOVA, V.B.SHUR und M.E.VOL'PIN, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.*, 25, 229 (1976); *vgl. Bull.Acad.Sci. USSR, Chem.Sci.*, 25, 225 (1976)
- <sup>530</sup> D.W.HALL und J.H.RICHARDS, *J.Org.Chem.* 28, 1549 (1963)
- <sup>531</sup> *loc.cit.*<sup>520</sup>, Seite 82

- <sup>532</sup> R.FIELDS und R.N.HASZELDINE, J.Chem.Soc. [London] 1964, 1881
- <sup>533</sup> E.T.McBEE und K.J.SIENKOWSKI, J.Org.Chem. 38, 1340 (1973)
- <sup>534</sup> J.C.HILEMAN, D.K.HUGGINS und H.D.KAESZ, J.Amer.Chem. Soc. 83, 2953 (1961)
- <sup>535</sup> P.N.BRIER, A.A.CHALMERS, J.LEWIS und S.B.WILD, J.Chem. Soc. [London] A 1967, 1889