

Dibenzo[*c,g*]fluoren: die Kombination von Cyclopentadien und 1,1'-Binaphthyl in einem Liganden

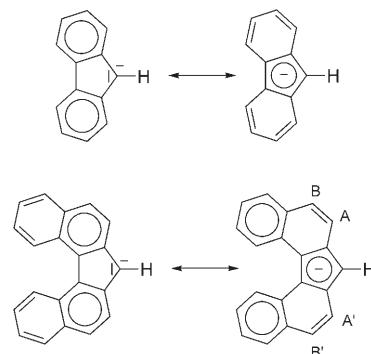
Frank Pammer, Yu Sun, Claudia May, Gotthelf Wolmershäuser, Harald Kelm, Hans-Jörg Krüger und Werner R. Thiel*

Die Entdeckung von Ferrocen im Jahr 1951 gilt als Meilenstein der metallorganischen Chemie.^[1] In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl von Komplexverbindungen mit 6 π -aromatischen Liganden wie $C_5H_5^-$ und C_6H_6 synthetisiert.^[2] Nahezu parallel dazu wurde die Koordinationschemie polycyclischer Arene wie Indenid und Naphthalin systematisch erarbeitet.^[3] Die Organometallchemie des Fluorens reicht zurück bis in die Anfänge des 20. Jahrhunderts, als man die ersten Verbindungen des Fluorenylions (Flu^-) mit Alkalimetallkationen erhielt.^[4] Quecksilberkomplexe^[5] und Verbindungen mit Elementen der Gruppe XIV folgten.^[6] Die ersten Berichte über Fluorenylkomplexe von Übergangsmetallen erschienen in den 1960er Jahren.^[7] Die Untersuchung von benzanellierten Cyclopentadieniden als Liganden in der metallorganischen Chemie bekam vor 15–20 Jahren neuen Schwung durch den Einsatz derartiger Systeme in „Single-site“-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.^[8] Die weitere Anellierung aromatischer Ringe an Fluoren führt zu ausgedehnten π -Systemen. Derartige Verbindungen wurden bisher nur selten beschrieben,^[9] von ihnen existieren demzufolge nur wenige Komplexe.^[10] Vor kurzem berichteten Beckhaus et al. über die Koordinationschemie von Tetra-benzo[*a,c,g,j*]fluoren.^[11]

Hier beschreiben wir die ersten Übergangsmetallkomplexe von deprotoniertem Dibenzo[*c,g*]fluoren (Dbf^- , **1**⁻) vor, einem Cyclopentadienyl(Cp)-ähnlichen Liganden, den man auch als 2,2'-verbrücktes 1,1'-Binaphthylsystem verstehen kann. Aus diesem Grund haben **1**⁻ und seine Derivate eine Chiralitätsachse im Cp-Fragment. Dies ist ein besonderes Merkmal dieser Verbindungen, obwohl die Racemisierungsbarriere für **1**⁻ niedrig ist, wie wir anhand spektroskopischer Untersuchungen und quantenchemischer Rechnungen zeigen werden.

Während Ferrocen als Paradebeispiel für eine stabile metallorganische Verbindung gilt, ist Difluorenyleisen bisher unbekannt. Die Instabilität von $[(Flu)_2Fe]$ kann durch die Störung der beiden benzoiden Arenringe des Fluorenidions bei η^5 -Koordination erklärt werden. Dagegen ist diese Stö-

rung bei benzanellierten Fluoreniden wie **1**⁻ weniger ausgeprägt (Schema 1). Die negative Ladung sollte besser stabilisiert werden, was eine symmetrischere Ladungsverteilung und damit eine stärker kovalente Metall-Ligand-Bindung als in Fluorenidkomplexen zur Folge haben sollte.



Schema 1. Mesomere Grenzformeln zur Verdeutlichung der aromatischen Stabilisierung von Dbf^- (unten) im Vergleich zu Flu^- (oben).

Um diese Hypothese zu überprüfen und um Informationen über die Racemisierungsbarriere von **1**⁻ zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.^[12] Abbildung 1 zeigt die berechneten Strukturen von $[(Cp)Li]$, $[(Flu)Li]$ und

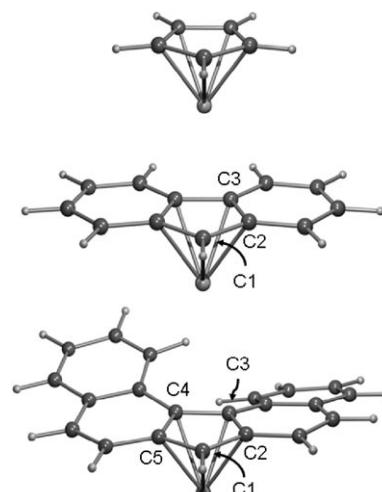


Abbildung 1. Berechnete Molekülstrukturen von $[(Cp)Li]$, $[(Flu)Li]$ und $[(Dbf)Li]$. Li-C-Abstände [Å]: $[(Cp)Li]$: C-Li 2.1030; $[(Flu)Li]$: C1-Li 2.1045, C2-Li 2.1451, C3-Li 2.1626; $[(Dbf)Li]$: C1-Li 2.1236, C2-Li 2.1557, C3-Li 2.1284, C4-Li 2.1701, C5-Li 2.1232.

[*] Dipl.-Chem. F. Pammer, Dr. Y. Sun, Dipl.-Chem. C. May, Dr. G. Wolmershäuser, Dr. H. Kelm, Prof. Dr. H.-J. Krüger, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie

Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, Geb. 54
67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-2054676
E-Mail: thiel@chemie.uni-kl.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

[(Dbf)Li] sowie die berechneten Li-C-Bindungslängen. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome von [(Dbf)Li] wird in der folgenden Diskussion beibehalten.

Die Li-C-Abstände der quartären Kohlenstoffatome im Fünfring von [(Flu)Li] sind signifikant länger als der Abstand zwischen dem Lithiumkation und dem tertiären Kohlenstoffatom. Allein dies belegt eine erhöhte Ladungskonzentration an dieser Position. Die entsprechenden Bindungslängendifferenzen sind bei [(Dbf)Li] deutlich weniger ausgeprägt. Dieser Effekt zeigt sich auch beim Vergleich der Ladungen am Lithiumatom und an den Kohlenstoffatomen der Fünfringe (Tabelle 1). Unabhängig von der angewendeten

Tabelle 1: Mulliken- und NBO-Ladungen aus DFT-Rechnungen.^[a]

	[(Cp)Li]		[(Flu)Li]		[(Dbf)Li]	
	Mull.	NBO	Mull.	NBO	Mull.	NBO
C1	-0.255	-0.392	-0.409	-0.448	-0.369	-0.398
C2	-	-	+0.084	-0.132	+0.064	-0.141
C3	-	-	-0.077	-0.183	-0.113	-0.173
C4	-	-	-	-	-0.144	-0.163
C5	-	-	-	-	+0.078	-0.150
Li	+0.382	+0.926	+0.520	+0.957	+0.534	+0.957

[a] Atomnummerierung entsprechend Abbildung 1.

Methode steigt die Asymmetrie der Ladungsverteilung in der Reihe [(Cp)Li], [(Dbf)Li], [(Flu)Li]. Insbesondere ist die Ladungskonzentration an C1 in [(Dbf)Li] weniger stark ausgeprägt als bei [(Flu)Li]. Dies spricht für eine verstärkte Präferenz für die η^5 -Koordination und demzufolge für ein erhöhte Stabilität gegen einen Ligandverlust über η^5, n^1 -Verschiebung. Falls die mesomere Grenzformel, die für **1**⁻ drei aromatische Ringsysteme zeigt (Schema 1, unten), einen relevanten Beitrag zur elektronischen Struktur des Moleküls leistet, sollten die Bindungen C_A-C_B und C_{A'}-C_{B'} einen erhöhten Doppelbindungscharakter aufweisen. In der berechneten Molekülstruktur von [(Dbf)Li] sind diese Bindungen die kürzesten C-C-Bindungen (1.360 Å); sie sind auch deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungen in [(Flu)Li] (1.378 Å).

Die Synthese von **1**-H erfolgte im Multigramm-Maßstab in Anlehnung an Publikationen von Martin und Seki et al.^[13] Ein alternativer Zugang wurde von Harvey et al. publiziert.^[14] Das tiefrote Keton **2** wurde als Zwischenstufe der Martin-Seki-Route erhalten. Von **2** konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden (Abbildung 2).

Die Umsetzung von **1**-H mit *n*-Butyllithium in Toluol ergibt einen Niederschlag von farblosem luftempfindlichem [(Dbf)Li], das sich in koordinierenden Lösungsmitteln gut löst. Setzt man [(Dbf)Li] bei Raumtemperatur mit FeBr₂-dme^[16] in THF um (Schema 2), so erhält man eine rote Lösung sowie einen grünen Feststoff. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstands mit Toluol, Wasser, Ethanol und nochmals mit Toluol verbleibt moosgrünes [(Dbf)₂Fe] (**3**), das kaum luftempfindlich, jedoch nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Lösungen von **3** in chlorierten Kohlenwasserstoffen zersetzen sich langsam.

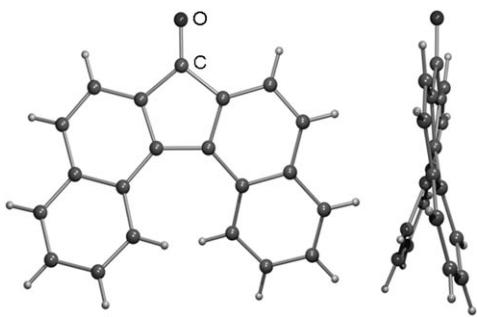
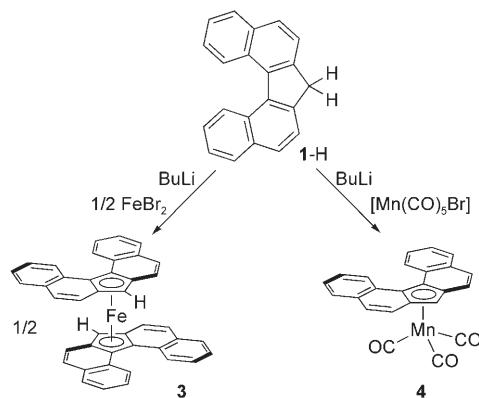


Abbildung 2. PLUTON-Abbildungen^[15] der Molekülstruktur von **2** im Festkörper; $d_{C=O}$: 1.2238(15) Å; Diederwinkel zwischen den beiden Naphthylringen: 22.7(2)°.



Schema 2. Synthese von **3** und **4**.

Bisher gelang es nicht, Einkristalle von **3** zu züchten, die Verbindung konnte jedoch vollständig durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ¹H-NMR- und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert werden. Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt ein Signal für das Molekülkation [(Dbf)₂Fe]⁺ (*m/z* 586) sowie vier weitere Signalgruppen bei höheren *m/z*-Werten für Verbindungen des Typs [(Dbf)_xFe_y]⁺, die bei der Messung entstehen. Verbindung **3** ist in den üblicherweise für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmitteln nur wenig löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum einer Benzollösung beobachtet man nur einen Satz von Signalen, mit einem Singulett für das Proton des η^5 -C₅H-Rings bei δ = 4.71 ppm. Das Signal der CH₂-Gruppe von **1**-H erscheint dagegen bei einer chemischen Verschiebung von 3.73 ppm. Der einfache Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum belegt, dass die Dbf-Liganden in **3** auf der Zeitskala des NMR-Experiments rasch racemisieren. Wäre dies nicht der Fall, könnte man das *rac*- und das *meso*-Isomer unterscheiden. Mößbauspektroskopische Messungen bei 150 K ergaben eine Isomerieververschiebung von 0.626(5) mm s⁻¹ und eine Quadrupolauflösung von 2.376(9) mm s⁻¹. Beide Werte stimmen gut mit den Daten von Ferrocen und Ferrocenderivaten überein.^[17]

Die Umsetzung einer Lösung von [(Dbf)Li] in THF/Toluol mit [Mn(CO)₅Br] bei -20°C ergibt goldgelbes [(Dbf)Mn(CO)₃] (**4**), das zweifach benzanellierte Analogon zum bekannten [(Flu)Mn(CO)₃].^[18] Sowohl das ¹H-NMR- als

auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** zeigen einen Signalsatz für den Dbf-Liganden, was, entsprechend den Beobachtungen bei **3** für eine rasche Racemisierung des Binaphthylsystems spricht. Die NMR-spektroskopischen Daten von **4** korrelieren gut mit den für $[(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ gemessenen Werten, was eine η^5 -Koordination des Dbf-Liganden nahelegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die drei Resonanzen der Kohlenstoffatome des Fünfrings zu hohem Feld verschoben ($\delta = 103.7, 91.8, 66.7 \text{ ppm}$), das Signal für die Carbonylliganden konnte bei $\delta = 225.4 \text{ ppm}$ detektiert werden. Die chemische Verschiebung des Signals des C_5H -Protons ist stark lösungsmittelabhängig ($\text{CDCl}_3: \delta = 5.65 \text{ ppm}; \text{C}_6\text{D}_6: \delta = 4.92 \text{ ppm}$). Das IR-Spektrum von **4** zeigt, wie für einen $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplex mit lokaler C_{3v} -Symmetrie erwartet, zwei starke Absorptionen für die CO-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2017$ und 1936 cm^{-1} .

Verbindung **4** kristallisiert aus Toluol bei langsamer Eindiffusion von Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14). Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur von **4** im Festkörper.

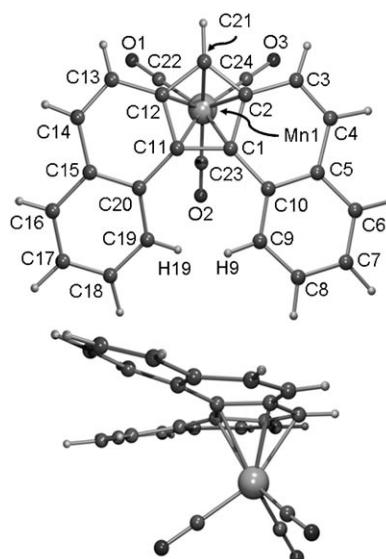


Abbildung 3. PLUTON-Abbildung^[15] der Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [\AA], -winkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$]: C1-Mn1 2.211(3), C2-Mn1 2.150(3), C11-Mn1 2.185(3), C12-Mn1 2.190(3), C21-Mn1 2.130(3), C22-Mn1 1.793(3), C23-Mn1 1.810(3), C24-Mn1 1.800(3), C22-O1 1.155(4), C23-O2 1.138(4), C24-O3 1.143(4), C3-C4 1.351(5), C13-C14 1.340(5); C22-Mn1-C24 90.76(15), C22-Mn1-C23 92.76(14), C24-Mn1-C23 94.20(13), O1-C22-Mn1 179.0(3), O2-C23-Mn1 179.5(3), O3-C24-Mn1 176.7(3); C10-C1-C11-C20 -10.7(5).

Die Röntgenstrukturanalyse beweist das Vorliegen einer Chiralitätsachse im Dbf-Liganden von **4**, die durch die Atome C1 und C11 verläuft. Der Diederwinkel C10-C1-C11-C20, der die Verdrillung des Binaphthylsystems beschreibt, ist jedoch auf 10.7° verkleinert und somit weniger als halb so groß wie in **2** (Abbildung 2). Dies liegt an der η^5 -Koordination zum Manganatom, die einen möglichst planaren Fünfring bedingt. Dadurch wird auch der Abstand H9...H19 (2.034 \AA) signifikant kleiner als in **2** (2.110 \AA). Ein Vergleich der Abstände

des Manganzentrums zu den Kohlenstoffatomen des Fünfrings in **4** mit den Daten von $[(\text{Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ zeigt, dass die Bindungslängendifferenzen bei **4** weniger stark ausgeprägt sind, auch wenn es sich hierbei um kleine Effekte handelt.^[19] Erwartungsgemäß sind die in Schema 1 als $\text{C}_A\text{-C}_B$ und $\text{C}_A\text{-C}'_B$ gekennzeichneten Bindungen (in **4**: C3-C4 1.351, C13-C14 1.340 \AA) die bei weitem kürzesten im ganzen Liganden. Dies wurde durch DFT-Rechnungen vorhergesagt.

Wie bereits bei der Diskussion der NMR-Spektren von **3** und **4** erwähnt, ist die Racemisierungsbarriere von **1**-H und seinen Derivaten klein, offensichtlich wegen des planaren gespannten Fünfrings. Daraus ergibt sich, dass H8 und H8' (IUPAC-Nummerierung) weiter auseinander stehen als in den herkömmlichen 1,1'-Binaphthylverbindungen. Aus der Festkörperstruktur von **4** wird deutlich, dass im Fall einer η^5 -Koordination des Dbf-Liganden diese Barriere wohl noch kleiner wird. Dies ist wichtig, wenn man Dbf-Komplexe in der enantioselektiven Katalyse einsetzen möchte. Für **1**⁻ wurde eine Racemisierungsbarriere $\Delta G_{298}^{\pm} = 18.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet,^[12] was eine rasche Äquilibrierung des Anions bei Raumtemperatur belegt. Dieser Wert korreliert nicht besonders gut mit den experimentellen Daten von Bringmann et al., die bereits zeigen konnten, dass die Racemisierungsbarrieren in 2,2'-verbrückten 1,1'-Binaphthylen deutlich kleiner sind als in nichtverbrückten Systemen, die oft in der enantioselektiven Synthese oder Katalyse eingesetzt werden. Für Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]pyran-4-on, das einen sechsgliedrigen Lactonring enthält, wurde experimentell eine Barriere $\Delta G_{298}^{\pm} = (91.1 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt.^[20] Wir sind uns ziemlich sicher, dass die tatsächliche Racemisierungsbarriere von **1**⁻ deutlich höher als die berechnete ($18.76 \text{ kJ mol}^{-1}$) sein sollte. Entweder unterschätzt die von uns verwendete theoretische Methode die Barriere, oder das Lösungsmittel übt einen signifikanten Einfluss aus. Um einen konfigurationsstabilen Dbf-Liganden zu erhalten, müssen Substituenten an der 8- und der 8'-Position eingeführt werden. Rechnungen für das difluorierte Derivat (8,8'-(F)₂-**1**)⁻ ergaben eine Racemisierungsbarriere $\Delta G_{298}^{\pm} = 104.29 \text{ kJ mol}^{-1}$, die unserer Meinung nach gleichfalls zu niedrig sein dürfte. Dieser Wert zeigt jedoch bereits, dass durch 8,8'-Substitution konfigurationsstabile Dbf-Derivate erhältlich sind. Wir arbeiten derzeit an der Synthese derartiger Liganden, die von Bedeutung für die enantioselektive Katalyse sein sollten.

Experimentelles

Weitere Informationen zu den Röntgenstrukturanalysen von **2** und **4** sowie zu den spektroskopischen Untersuchungen und den quanten-chemischen Rechnungen finden sich in elektronischer Form in den Hintergrundinformationen.

3: **1**-Li (1.99 g, 7.31 mmol) und $\text{FeBr}_2\text{-dme}$ (1.00 g, 3.65 mmol) wurden unter einer Schutzgasatmosphäre in ein Schlenk-Rohr eingewogen und bei Raumtemperatur in wasserfreiem THF (20 mL) gelöst. Es entstand eine schwarz-grüne Lösung, die drei Tage gerührt wurde. Während dieser Zeit veränderte sich die Farbe der Lösung nach Rot, und es entstand ein grüner Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der feste Rückstand auf eine Glasfritte gebracht, wo er mit Toluol, Wasser, Ethanol und wiederum mit Toluol gewaschen wurde. Analysenreines **3** (651 mg, 1.1 mmol, 30%) blieb als moosgrünes Pulver zurück, das kurzzeitig an Luft

stabil ist und über längere Zeit unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden kann.

4: **1-H** (266 mg, 1 mmol) wurde in einem Schlenk-Rohr in wasserfreiem Toluol (10 mL) gelöst. Nachdem die Lösung auf -5°C gekühlt wurde, wurde *n*-Butyllithium (1.6 mol L⁻¹ in Hexan; 85 μL , 1.35 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 10 h gerührt. Der farblose Niederschlag (**1-Li**) wurde durch Zugabe von wasserfreiem THF (2 mL) gelöst und die so erhaltene Lösung auf -20°C gekühlt. Eine Lösung von $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (274.9 mg, 1 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) wurde langsam zugegeben, die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 Stunden gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der bräunlich-schwarze Rückstand mit wasserfreiem Toluol (2×15 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf ein Volumen von 10 mL eingeengt, wobei eine erste Fraktion gelber Mikrokristalle von **4** erhalten wurde. Eine weitere Fraktion kristallisierte nach Abkühlen der Mutterlauge auf -20°C . Ausbeute: 97 mg (24%).

Eingegangen am 16. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 5. Januar 2007

Stichwörter: Binaphthyl · Dichtefunktionalrechnungen · Fluorene · Metallocene · Mößbauer-Spektroskopie

-
- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379; c) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [2] a) R. L. Cooper, M. L. H. Green, *Z. Naturforsch. B* **1964**, *19*, 652–656; b) E. O. Fischer, A. Vogler, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18*, 771–772; c) A. F. Berndt, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 119–124; d) H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1961**, *80*, 831–845; e) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073; f) E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 142–145; g) R. Schneider, E. O. Fischer, *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 452–453.
- [3] a) P. L. Pauson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2024–2026; b) E. O. Fischer, D. Seus, *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8*, 694–697; c) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 329–335; d) C. Elschenbroich, R. Möckel, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 908–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 870–871.
- [4] a) R. Weissgerber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *41*, 2913–2916; b) H. Gilman, J. A. Morton, Jr., *Org. React.* **1954**, 258–304; c) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 550–551; d) G. W. H. Scherf, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 799–807.
- [5] P. Chanussot, *Rev. Cent. Estud. Farm. Bioquim.* **1938**, *27*, 290–300.
- [6] a) M. Lesbre, P. Mazerolles, G. Manuel, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1962**, *255*, 544–545; b) C. Eaborn, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1420–1425; c) H. Zimmer, H. W. Sparmann, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 645–651.
- [7] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156–158.
- [8] a) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1221; b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; c) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976; d) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345; e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [9] a) R. Kuhn, D. Rewicki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 9–14; b) D. H. Lo, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *10*, 1513–1516; c) K. Yoshizawa, K. Yahara, A. Taniguchi, T. Yamabe, T. Kinoshita, K. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2821–2829; d) T. Kinoshita, M. Fujita, H. Kaneko, K. Takeuchi, K. Yoshizawa, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1145–1149.
- [10] a) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323–329; b) H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 39–54; c) H. G. Alt, R. Zenk, W. J. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 257–270; d) P. Schertl, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 328–337; e) P. Schertl, Dissertation, Universität Bayreuth, **1996**; f) W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954–963; g) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röll, H. H. Bräntzinger, S. Jüngling, R. Mühlhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* **1994**, *13*, 964–970; h) U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskela, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348–4355; i) P. Foster, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2404–2409; j) N. Schneider, M. H. Prosenc, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 291–295; k) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253–295.
- [11] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 3824–3836.
- [12] DFT-Rechnungen: Gaussian 98W (Gaussian98, Revision A.7, M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**) mit dem DFT-Funktional B3LYP (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100) und dem 6-311G*-Basissatz (R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654).
- [13] a) H. R. Martin, *J. Chem. Soc.* **1941**, 679–685; b) M. Seki, S. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis* **2000**, 1677–1680.
- [14] R. G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, P. Di Raddo, C. X. Yang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210–1217.
- [15] PLUTON-Abbildungen wurden mit POVRAY Version 3.6 erzeugt: A. L. Spek, *PLUTON. A Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*, Universität Utrecht, Niederlande, **1995**.
- [16] T. Dezember, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [17] R. H. Herber, I. Nowik, Y. Matsuo, M. Togano, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5629–5635.
- [18] A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2006–2009.
- [19] Bindungslängen [Å] für **4** und $[(\text{Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (kursiv): $(d_{\text{Mn1-C1}} + d_{\text{Mn1-C11}})/2 = 2.188$ (2.189), $(d_{\text{Mn1-C2}} + d_{\text{Mn1-C12}})/2 = 2.170$ (2.185), $d_{\text{Mn1-C21}} = 2.130$ (2.122).
- [20] a) G. Bringmann, B. Schönér, O. Schupp, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 91–97; b) G. Bringmann, M. Heubes, M. Breuning, L. Göbel, M. Ochse, B. Schönér, O. Schupp, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 722–728.