

Chemie der Übergangsmetall-Heterocyclen-Komplexe, I

Über eine elektrophile Pyrrolyl-Eliminierung aus Azacymantren

Wolfgang A. Herrmann* und Ilona Schweizer

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Philip S. Skell

Department of Chemistry, The Pennsylvania State University,
152 Davey Laboratory, University Park, Pennsylvania 16802 (USA)

Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer und Bernhard Nuber

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 12. Oktober 1978

Tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)mangan (**2**) ergibt bei der Reaktion mit Diphenylketen in siedendem Tetrahydrofuran/Wasser den Dreikern-Komplex **4** sowie *N*-(Diphenylacetyl)pyrrol (**3**). Die Konfiguration von **4** als Komplex vom Typ *fac*-(CO)₃Mn(L¹)₂L² (L¹ = **2**; L² = Diphenylacetato-*O*) ist aus den NMR-Spektren ableitbar und für den kristallinen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. — Der neuartige *N*-Azacymantren-Komplex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[(σ -C₄H₄N)Mn(CO)₃] (**6**) läßt sich durch gezielten Ligandenaustausch an (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ (**1**) synthetisieren. Aufgrund der IR- und NMR-Daten besitzt **2** in seiner Eigenschaft als einzähniger Stickstoffligand ein hohes σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis.

Chemistry of Transition Metal Heterocyclic Complexes, I

Electrophilic Pyrrolyl Elimination from Azacymantrene

Tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)manganese (**2**) reacts with diphenylketene in boiling tetrahydrofuran/water to yield the three-nuclear complex **4** as well as *N*-(diphenylacetyl)pyrrole (**3**). The configuration of **4** as a complex of the type *fac*-(CO)₃Mn(L¹)₂L² (L¹ = **2**; L² = diphenylacetato-*O*) is deductable from the NMR spectra and has been proved by an X-ray structural determination for the crystalline state. — The novel *N*-azacymantrene complex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[(σ -C₄H₄N)Mn(CO)₃] (**6**) can be synthesized by ligand exchange on (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ (**1**). Based on its IR and NMR data, **2** possesses a high σ -donor/ π -acceptor ratio when acting as a monodentate nitrogen ligand.

In der Chemie der Aromaten-Metallcarbonyle, (Aromat)M(CO)_x, sind die Ringliganden-Verdrängungsreaktion¹⁾ und die Carbonyl-Substitution^{1, 2)} bekannt. Erstere verläuft bevorzugt thermisch, während letztere in der Regel ein photochemischer Prozeß ist^{1, 2)}. Im Falle von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan („Cymantren“, **1**) ist nur die lichtinduzierte CO-Substitution präparativ leistungsfähig; die Cyclopentadienyl-Metall-Bindung ist zu stabil, um in übersichtlicher Reaktion gespalten werden zu können^{1–3)}.

Isoelektronisch und vermutlich auch isostrukturell mit Cymantren (**1**) ist der Heteroaromaten-Komplex Tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)mangan („Azacymantren“, **2**), über dessen Chemie bisher auffallend wenig bekannt ist. Beim Versuch, in Analogie zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^{4,5)}$ auch das entsprechende Derivat von **2** im Zuge einer photoinduzierten CO-Substitutionsreaktion darzustellen, beobachteten wir ein von Cymantren (**1**) abweichendes Reaktionsverhalten.

A. Der Verlust des Pyrrolyl-Liganden

Über Versuche zur Darstellung phosphin-substituierter Derivate des von Pauson und Mitarbb. aufgefundenen Azacymantrens (**2**)^{6,7)} berichteten bereits King und Efraty⁸⁾: Während **2** bei Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Triphenylphosphin zu nicht mehr als 3–4% das erwartete Produkt $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ergibt, versagt die indirekte Methode⁹⁾ völlig. Die Autoren schrieben dem THF-Komplex $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ geringe thermische Stabilität zu und erklärten damit die ausbleibende Bildung von $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$, die auch mit Acetylenen nicht zu erhalten waren. Obwohl vergleichende Analysen der Schwingungsspektren von **1** und **2** nachweisen, daß der Ersatz eines CH-Bausteins im C_5H_5 -Ring von **1** durch ein Stickstoffatom die mechanischen Eigenschaften des π -gebundenen Ringes praktisch nicht beeinflußt¹⁰⁾, wiesen Harris et al. auf einen signifikanten Unterschied zwischen der $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn-}$ und der $\text{C}_4\text{H}_4\text{N-Mn-Bindung}$ hin. Die in Abhängigkeit von der Temperatur vermessenen ⁵⁵Mn-Kernquadrupolresonanzspektren glaubte man nur dahingehend interpretieren zu können, daß in **2** die Pyrrolyl-Mangan-Bindung aus der Symmetrie heraus gestört ist. Die Mn–N- sowie Mn–C α -Abstände sollen demnach kürzer als die Mn–C β -Bindungslängen sein¹¹⁾. Eine röntgenstrukturanalytische Stellungnahme zu dieser Schlußfolgerung steht zwar für Azacymantren (**2**) noch aus, doch erwies eine entsprechende Arbeit an einem zweikernigen Derivat die vollkommene Planarität des Pyrrolyl-Systems¹²⁾.

Die beiden photochemischen Varianten zur Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ führten auch in unserem Fall nicht zum Erfolg: Bestrahlt man eine THF-Lösung von **2** in Gegenwart von Diphenylketen in einer Tauchlampenapparatur mit dem pyrexgefilterten Licht einer 150-Watt-Quecksilberhochdrucklampe, so wird eine CO-Entwicklung beobachtet, die bis zur Abspaltung der äquimolaren Gasmenge rasch verläuft, aber im Gegensatz zur photochemischen CO-Eliminierung von **1**³⁾ dann noch nicht beendet ist. Abgesehen von Decacarbonyldimangan, dessen Auftreten für die Anwesenheit reaktiver $\text{Mn}(\text{CO})_x$ -Spezies spricht, können aus den Reaktionslösungen keine stabilen Metallkomplexe isoliert werden.

Im Gegensatz dazu reagiert **2** mit Diphenylketen bereits bei Raumtemperatur in einer Dunkelreaktion in feuchtem THF langsam; führt man die Umsetzung in siedendem THF/Wasser durch, so kann nach 4 h Reaktionsdauer in 68% Ausbeute ein dreikerniger, die Summenformel $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{Mn}_3\text{N}_2\text{O}_{11}$ besitzender diamagnetischer Neutralkomplex **4** isoliert werden, der in Diethylether wenig, in Methylenchlorid und Aceton gut löslich ist. Die Verbindung ist im festen Zustand über Monate luftstabil und auch in gelöster Form nicht sonderlich sauerstoffempfindlich. Im Hochvakuum ist **4** nicht verdampfbar; massenspektroskopisch sind daher nur Zersetzungsprodukte (z. B. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) sowie das Neutralfragment **2** nachweisbar, dessen beobachtetes Fragmentierungsschema mit den Literaturdaten übereinstimmt¹³⁾.

IR- und NMR-Spektren

Das Bandenmuster im Metallcarbonyl-Valenzschwingungsbereich von **4** ist nicht nur ein Beweis für das Vorliegen eines zumindest zweikernigen Carbonylmangan-Komplexes, sondern auch ein starkes Indiz für das Vorliegen eines $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Derivates, das sich von **2** durch

Abspaltung des π -gebundenen Heteroaromaten ableitet: Das intensitätsstärkere Bandentripel (2046, 1963 und 1949 cm^{-1}) ist gegenüber dem der Ausgangsverbindung **2** nur geringfügig verschoben und wird daher einem als *N*-Ligand fungierenden Azacymantren (**2**) zugeordnet (Tab. 1). Die drei intensitätsschwächeren Absorptionen hingegen gleichen mit ihren Frequenzlagen dem für $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}^1)_2\text{L}^2$ -Moleküle bekannten Spektrenbild, wobei L^1 durch Stickstoff- oder Phosphor-Liganden und L^2 durch eine (substituierte) Acetylgruppe repräsentiert sind [$(\text{L}^1)_2 = 1,2$ -Ethylenbis(diphenylphosphan), $\text{L}^2 = \text{Acetyl}$: **7**¹⁴⁾]. Isoliert von anderen Absorptionen tritt bei 1624 cm^{-1} (KBr) eine intensive Bande auf, für deren Zuordnung nur mehr eine Keto-Acylfunktion in Frage kommt. Die beobachtete Bandenlage fällt in den für Carbonylmangan-Acyl- und -Acetato-Derivate gefundenen Frequenzbereich zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} (z. B. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{Mn}(\text{CO})_5$: 1640 cm^{-1} ¹⁵⁾; $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Mn}(\text{CO})_5$: 1690 cm^{-1} ¹⁶⁾).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von **4** sowie der Vergleichsverbindungen **2** und **7**^{a)}

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ -Frequenzen				$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Frequenzen		
	$\text{Mn}^1(\text{CO})_3-$			$\text{Mn}^2(\text{CO})_3-$			
4 ^{b)}	2064 m	1982 st	1923 m	2046 st	1963 sst	1949 sst	1624 m – st ^{c)}
2	—	—	—	2042 st	1961 sst	1948 sst	—
7 ^{d, 14)}	2053 st	1984 st	1953 st	—	—	—	1608 st

^{a)} Beckman-Infrarotspektrophotometer Modell 4240 mit Datenkoppler 4060-A; CCl_4 -Lösungen.

^{b)} Weitere Banden: 3122 s, 1487 s, 1443 s, 1421 s, Sch, 1366 s, 1320 m, 1309 m, br, 1245 s, br, 1210 ss, 1197 s, 1068 s – m, 1012 m, Sch, 941 m, 732 m, 695 m, Sch, 653 m, 639 s, 618 m – st, 525 m.

^{c)} KBr-Preßling.

^{d)} **7** = $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}^1)_2\text{L}^2$; $(\text{L}^1)_2 = 1,2$ -Ethylenbis(diphenylphosphan), $\text{L}^2 = \text{Acetyl}$.

Tab. 2. Kernresonanz-Spektren (int.-TMS) von **4** und **6** sowie von den Stammverbindungen **1** und **2**^{a)}

¹ H-NMR	τH ^α	τH ^β	τCH	τC ₆ H ₅	Solvens		
2 ⁹⁾	3.93 (1)	4.79 (1)	—	—	CDCl ₃		
4	3.42 (2), 3.88 (2)	4.40 (2), 4.51 (2)	4.89 (1)	2.56, 2.66, 2.73 (Ges.-Int. 10)	[D ₆]Aceton		
¹³ C-NMR	δC ^α	δC ^β	δCH	δC ₅ H ₅	δC ₆ H ₅	δCO	Solvens
1	—	—	—	82.71	—	225.13	CDCl ₃
2	107.57	87.48	—	—	—	223.57	CD ₂ Cl ₂
4	109.12	86.35	17.65	—	142.71, 129.55, 129.01, 128.77, 127.35, 126.67	233.12, 220.87, 180.71	C'D ₂ Cl ₂
6	114.55	88.85	—	83.16	—	235.26, 222.15	C ₆ D ₆

^{a)} JEOL JNM-PS-100; Meßtemp. +27 °C; ¹³C-NMR-Spektren: ca. 1 M Lösungen unter Zusatz von 0.07 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Für oktaedrische Carbonylkomplexe des hier vorliegenden Typs $(\text{CO})_3\text{M}(\text{L}^1)_2\text{L}^2$ gibt es drei Konfigurationsisomere: die *fac*-Anordnung **A** und die beiden *mer*-Formen **B** und **C**. Obgleich sich *facial*- und *meridional*-Isomere in Ausnahmefällen IR-spektroskopisch unterscheiden lassen¹⁷⁾, ist eine sichere Konfigurationszuordnung auf dieser Basis im allgemeinen nicht möglich¹⁸⁾.

Folgende spektroskopische Befunde erlauben hingegen eine Unterscheidung der Isomeren **A** – **C**: a) Die C^α - und C^β -Kerne der beiden Pyrrolyl-Ringe sind jeweils isochron (Tab. 2). Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen beider Azacymantren-Liganden fallen ebenso zusammen. Hieraus schließen wir, daß auf beide Liganden quantitativ übereinstimmende elektronische Effekte wirksam sind. Die *mer*-Konfiguration **B** scheidet folglich wegen der stark unterschiedlichen *trans*-Effekte einer CO- und einer Acetato-Gruppe aus.

b) Im Gegensatz zu freiem Azacymantren (**2**)^{8,19,20} sind die α - und β -ständigen Pyrrolylprotonen in **4** nicht mehr äquivalent: In den 90- und 100-MHz-Spektren werden vier Protonensignale beobachtet (Tab. 2). Dieser Befund spricht gegen das *mer*-Isomere **C**, in dem die freie Rotation der äquivalenten Azacymantren-Liganden um die Bindungsachse zum Metall nicht eingeschränkt sein sollte. Nur die *fac*-Anordnung **4 A** wird letztlich allen Spektrenbefunden gerecht: Seine *N*-Liganden stimmen zwar untereinander überein, doch besitzt jedes Pyrrolyl-System aufgrund der sterisch bedingten nicht-parallelen Ringanordnung keine chemisch äquivalenten Sätze von α - und β -Protonen mehr, was $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet wird.

Strukturbeweis

Zur Absicherung unseres Strukturvorschlages führten wir an einem Einkristall von **4** eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Die Verbindung kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$. Die röntgenographischen Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt, die Atomkoordinaten sowie thermischen Parameter in Tab. 5. Die Justierung des Kristalls ($0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm) und die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte zunächst grob mittels Drehkristall- bzw. Equiinklinations-Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K_α -Strahlung), die Bestimmung der exakten Gitterparameter erfolgte an einem programmgesteuerten Automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED) der Fa. Siemens. Hierzu wurden

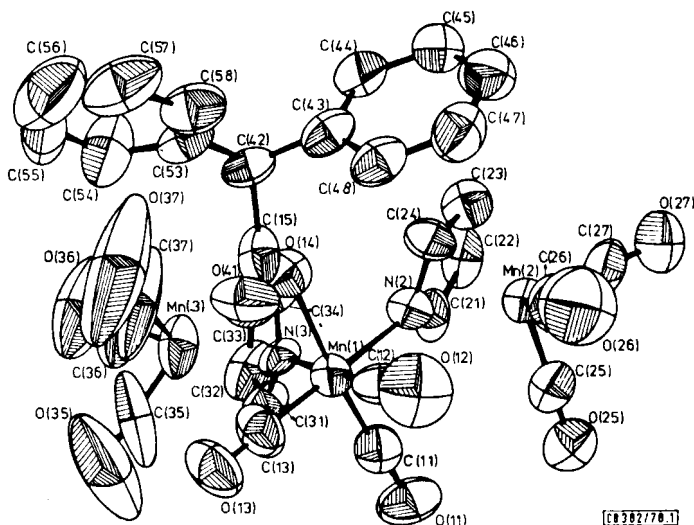


Abb.: ORTEP-Darstellung von *fac*-Tricarbonyl(diphenylacetato-*O*)bis[tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)-mangan-*N*]mangan (**4**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-Wahrscheinlichkeit

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 4; die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)

Bindungslängen									
Mn (1)–C (11)	175.0 (14)	C (43)–C (44)	138.7 (17)	C (55)–C (56)	141.1 (27)	N (2)–C (21)	134.1 (15)		
–C (12)	183.2 (12)	–C (48)	139.0 (16)	–H (55)	113 (13)	–C (24)	136.5 (16)		
–C (13)	180.7 (15)	C (44)–C (45)	140.3 (18)	C (56)–C (57)	125.0 (27)	C (21)–C (22)	140.5 (21)		
–N (2)	209.0 (10)	C (45)–C (46)	133.0 (19)	–H (56)	76 (14)	–H (21)	86 (14)		
–N (3)	210.7 (9)	C (46)–C (47)	137.7 (20)	C (57)–C (58)	142.4 (23)	C (22)–C (23)	139.8 (20)		
–O (14)	202.0 (8)	C (47)–C (48)	140.5 (18)	–H (57)	78 (13)	–H (22)	71 (14)		
C (11)–O (11)	116.9 (17)	C (44)–H (44)	99 (13)	C (58)–H (58)	97 (13)	C (23)–C (24)	134.3 (19)		
C (12)–O (12)	112.0 (15)	C (45)–H (45)	105 (14)	Mn (2)–N (2)	210.7 (10)	–H (23)	101 (14)		
C (13)–O (13)	111.7 (13)	C (46)–H (46)	115 (13)	–C (21)	209.8 (12)	C (24)–H (24)	70 (14)		
C (15)–O (14)	129.5 (14)	C (47)–H (47)	92 (13)	–C (22)	209.5 (14)	C (25)–O (25)	119.4 (21)		
–O (41)	122.1 (15)	C (48)–H (48)	88 (14)	–C (23)	214.6 (14)	C (26)–O (26)	113.6 (21)		
C (42)–C (43)	152.6 (18)	C (53)–C (54)	140.9 (20)	–C (24)	209.7 (13)	C (27)–O (27)	121.0 (22)		
C (42)–C (43)	151.4 (17)	–C (58)	136.1 (18)	–C (25)	174.2 (17)	C (35)–O (35)	116.0 (39)		
–C (53)	149.8 (19)	C (54)–C (55)	135.1 (27)	–C (26)	173.5 (17)	C (36)–O (36)	116.4 (22)		
–H (42)	104 (14)	–H (54)	122 (14)	–C (27)	168.5 (16)	C (37)–O (37)	108.9 (34)		
Mn (3)–N (3)	209.5 (9)	Mn (3)–C (35)	172.6 (29)	C (31)–C (32)	140.5 (19)	C (32)–C (33)	138.4 (23)		
–C (31)	208.7 (14)	–C (36)	170.0 (18)	–H (31)	97 (14)	–H (32)	102 (13)		
–C (32)	214.0 (14)	–C (37)	182.9 (25)	C (33)–C (34)	141.5 (19)				
–C (33)	214.3 (16)	N (3)–C (31)	135.6 (16)	–H (33)	100 (14)				
–C (34)	214.4 (14)	–C (34)	134.7 (17)	C (34)–H (34)	73 (14)				
Winkel									
C (11)–Mn (1)–C (12)	86.8 (6)	Mn (1)–C (11)–O (11)	176.2 (10)	Mn (1)–N (2)–Mn (2)	137.2 (5)	Mn (1)–N (3)–Mn (3)	133.3 (5)		
–	–C (13)	89.9 (9)	–C (12)–O (12)	177.3 (12)	C (21)	126.3 (8)	–C (31)	128.0 (8)	
–	–N (2)	90.8 (5)	–C (13)–O (13)	176.4 (14)	C (24)	126.5 (8)	–C (34)	122.0 (8)	
–	–N (3)	96.1 (5)	–O (14)–C (15)	125.6 (8)	C (21)–	–C (24)	104.2 (10)	C (31)–N (3)–C (34)	105.4 (10)
C (12)–Mn (1)–C (13)	88.5 (6)	O (14)–C (15)–O (41)	125.3 (12)	N (2)–C (21)–C (22)	100.8 (11)	N (3)–C (31)–C (32)	109.7 (12)		
–	–N (2)	95.1 (5)	O (41)–	–C (42)	121.3 (10)	C (23)–C (22)–C (21)	109.0 (12)	C (31)–C (32)–C (33)	106.0 (12)
–	–N (3)	176.4 (6)	O (14)–	–	113.2 (10)	C (22)–C (23)–C (24)	102.1 (13)	C (32)–C (33)–C (34)	107.3 (13)
C (13)–Mn (1)–N (2)	176.4 (5)	C (43)–C (42)–C (15)	106.6 (10)	C (23)–C (24)–N (2)	115.8 (11)	N (3)–C (34)–C (33)	108.6 (12)		
–	–N (3)	93.3 (5)	–	–H (42)	107.3 (75)	Mn (2)–C (25)–O (25)	176.5 (16)	Mn (3)–C (35)–O (35)	178.7 (21)
N (2)–Mn (1)–N (3)	83.1 (4)	–	–C (53)	115.8 (10)	–C (26)–O (26)	178.1 (16)	–C (36)–O (36)	178.3 (22)	
O (14)–	–C (11)	173.8 (5)	C (15)–	–H (42)	118.7 (75)	–C (27)–O (27)	178.0 (16)	–C (37)–O (37)	173.4 (31)
–	–C (12)	93.5 (5)	–	–C (53)	112.8 (10)	C (44)–C (43)–C (48)	116.7 (11)	C (46)–C (47)–C (48)	121.8 (12)
–	–C (13)	96.3 (5)	H (42)–	–	95.8 (78)	C (43)–C (44)–C (45)	123.1 (11)	C (47)–C (48)–C (43)	119.2 (12)
–	–N (2)	83.1 (4)	C (42)–C (43)–C (44)	123.1 (10)	C (44)–C (45)–C (46)	119.2 (13)	C (54)–C (53)–C (58)	116.4 (13)	
–	–N (3)	83.5 (3)	–	–C (48)	120.1 (11)	C (45)–C (46)–C (47)	119.8 (13)	C (53)–C (54)–C (55)	118.9 (14)
C (54)–C (55)–C (56)	122.9 (16)	C (55)–C (56)–C (57)	117.3 (19)	C (56)–C (57)–C (58)	112.7 (16)	C (57)–C (58)–C (53)	121.1 (14)		

Tab. 4. Daten zu einigen besten Ebenen

a) Definition einiger bester Ebenen^{a)}

A	O (14) (–0.6)	C (15) (3.2)	O (41) (0.4)	C (42) (–3.0)		
B	C (43) (–0.9)	C (44) (2.4)	C (45) (–2.3)	C (46) (0.6)	C (47) (0.9)	C (48) (–0.7)
C	C (53) (1.0)	C (54) (–2.9)	C (55) (4.0)	C (56) (–3.0)	C (57) (1.1)	C (58) (0)
D	N (2) (1.6)	C (21) (–1.0)	C (22) (0.1)	C (23) (0.8)	C (24) (–1.5)	
E	N (3) (–1.1)	C (31) (0.3)	C (32) (0.6)	C (33) (–1.3)	C (34) (1.4)	

b) Winkel (spitzer Winkel in Grad) zwischen besten Ebenen

AB	83.3	AE	31.5	CD	64.2	DE	45.3
AC	89.5	BC	65.0	BE	58.5		
AE	26.4	BD	75.1	CE	84.3		

^{a)} Die Zahlen in Klammern geben die Abweichungen [pm] von der jeweils besten Ebene an.

von 70 Reflexen die Θ -Werte bestimmt (Mo-K α) und nach einem Ausgleichsverfahren²¹⁾ die Gitterparameter berechnet. Es wurden die Intensitäten von insgesamt 2140 von Null verschiedenen unabhängigen Reflexen vermessen und in der üblichen Weise korrigiert; auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Eine direkte Vorzeichenbestimmung²²⁾ mit anschließender Fourier-Synthese ergab die Lageparameter aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome, letztere wurden einem Modell entnommen. Die

Tab. 5. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle sowie thermische Parameter von 4 (Standardabweichungen in Klammern beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n); die Atomkoordinaten sind mit 10^5 bzw. 10^4 (H-Parameter 10^3), die U_{ij} -Werte mit 10^2 multipliziert)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn (1)	25588 (9)	26326 (21)	28571 (12)	714 (11)	639 (12)	525 (11)	-1 (11)	72 (9)	-31 (11)
C (11)	2872 (6)	1185 (14)	2374 (8)	936 (96)	771 (99)	711 (91)	42 (81)	2 (77)	56 (78)
C (12)	3162 (6)	2344 (13)	3780 (7)	1284 (114)	527 (83)	528 (78)	99 (84)	102 (75)	80 (69)
C (13)	2050 (6)	1497 (6)	3374 (9)	980 (102)	945 (113)	918 (108)	-222 (91)	380 (87)	-160 (91)
O (11)	3103 (5)	0224 (10)	2086 (6)	1317 (81)	901 (72)	864 (70)	143 (66)	11 (61)	-220 (59)
O (12)	3519 (5)	2122 (12)	4352 (6)	1413 (87)	1378 (98)	629 (61)	113 (76)	-282 (58)	265 (64)
O (13)	1748 (5)	0742 (11)	3670 (7)	1340 (84)	1126 (87)	1160 (84)	-411 (72)	544 (70)	-97 (71)
O (14)	7735 (3)	-0570 (9)	1652 (5)	734 (53)	755 (62)	721 (59)	-17 (47)	-12 (45)	94 (48)
C (15)	2208 (5)	4659 (14)	4156 (7)	672 (76)	981 (106)	437 (73)	-30 (76)	105 (62)	-53 (73)
O (41)	2233 (5)	3768 (9)	4721 (5)	1911 (105)	673 (64)	673 (62)	-151 (68)	513 (67)	11 (53)
C (42)	7829 (6)	1204 (13)	0626 (8)	970 (94)	571 (83)	665 (87)	-73 (72)	114 (73)	241 (67)
C (43)	7170 (6)	1765 (13)	0557 (7)	874 (86)	758 (89)	373 (66)	-122 (75)	87 (62)	157 (66)
C (44)	7009 (6)	2935 (13)	1004 (8)	958 (92)	677 (94)	594 (79)	-92 (76)	79 (70)	-30 (70)
C (45)	6389 (6)	3349 (14)	1033 (9)	858 (90)	763 (101)	955 (106)	25 (82)	181 (79)	50 (86)
C (46)	5932 (7)	2662 (15)	0559 (10)	1096 (111)	763 (105)	1123 (120)	123 (92)	304 (94)	55 (95)
C (47)	6069 (6)	3446 (16)	5085 (9)	805 (89)	1091 (121)	833 (104)	100 (90)	-71 (77)	-199 (93)
C (48)	6685 (6)	3956 (14)	5080 (8)	901 (91)	759 (94)	616 (85)	105 (79)	4 (73)	-129 (76)
C (53)	8170 (6)	3530 (13)	4860 (8)	976 (97)	595 (89)	693 (88)	134 (77)	109 (75)	-6 (73)
C (54)	8826 (7)	3615 (20)	4965 (11)	950 (109)	1683 (176)	1264 (143)	233 (119)	288 (103)	-149 (134)
C (55)	9132 (8)	3329 (23)	4280 (13)	952 (121)	2127 (223)	1932 (193)	33 (141)	669 (127)	-333 (178)
C (56)	8826 (10)	3131 (21)	3431 (13)	1770 (187)	1466 (183)	1505 (168)	481 (154)	760 (148)	-197 (144)
C (57)	8244 (8)	3051 (17)	3343 (10)	1748 (155)	1031 (133)	939 (118)	330 (119)	264 (111)	-227 (102)
C (58)	7887 (7)	3278 (15)	4041 (9)	1257 (121)	740 (102)	774 (96)	97 (94)	104 (87)	31 (82)
Mn (2)	40419 (9)	41472 (22)	19936 (15)	621 (12)	759 (15)	1004 (17)	39 (12)	149 (11)	-1 (13)
N (2)	3100 (4)	3976 (10)	2201 (6)	746 (64)	723 (72)	554 (64)	-12 (58)	66 (52)	-4 (56)
C (21)	3133 (6)	3988 (15)	1344 (8)	770 (84)	964 (107)	735 (91)	35 (80)	264 (72)	227 (82)
C (22)	6599 (6)	0252 (18)	3975 (10)	855 (97)	1439 (148)	1021 (116)	-241 (100)	272 (88)	-663 (110)
C (23)	6471 (6)	1066 (15)	3128 (9)	1045 (105)	886 (107)	773 (98)	-65 (90)	147 (83)	9 (87)
C (24)	6677 (6)	0251 (13)	2521 (8)	834 (87)	626 (88)	883 (99)	32 (74)	194 (77)	-178 (76)
C (25)	4243 (7)	2488 (17)	1667 (12)	783 (96)	997 (122)	1671 (165)	160 (97)	161 (101)	-114 (124)
C (26)	4438 (7)	3897 (17)	3025 (12)	900 (109)	1055 (135)	1708 (167)	199 (102)	-32 (109)	550 (127)
C (27)	4680 (6)	4859 (19)	1649 (13)	660 (91)	1237 (145)	2178 (204)	135 (100)	113 (111)	-556 (146)
O (25)	4383 (5)	1380 (13)	1401 (9)	1190 (88)	1199 (99)	2419 (152)	87 (90)	466 (94)	-373 (103)
O (26)	4703 (5)	3698 (14)	3693 (8)	1422 (102)	1650 (125)	1681 (119)	43 (93)	-611 (89)	170 (103)
O (27)	4873 (5)	0379 (15)	3622 (12)	1092 (91)	1584 (128)	3569 (216)	113 (91)	977 (117)	384 (118)
Mn (3)	08992 (9)	33367 (32)	17087 (15)	604 (12)	1774 (27)	799 (16)	82 (16)	47 (11)	-321 (18)
N (3)	1869 (4)	3094 (9)	1812 (6)	699 (62)	676 (70)	588 (65)	81 (54)	95 (51)	-182 (54)
C (31)	1594 (6)	2212 (15)	1197 (8)	879 (90)	858 (107)	826 (96)	123 (82)	33 (75)	-243 (83)
C (32)	1269 (6)	2979 (17)	0514 (8)	892 (98)	1483 (149)	651 (93)	267 (99)	-15 (78)	-294 (95)
C (33)	1355 (7)	4368 (17)	0740 (9)	1133 (114)	1194 (135)	756 (101)	242 (105)	-114 (87)	-168 (95)
C (34)	1746 (6)	4410 (15)	1542 (9)	976 (100)	1049 (121)	811 (102)	459 (93)	2 (83)	-39 (89)
C (35)	0562 (9)	1834 (32)	2044 (16)	1074 (145)	3787 (406)	2557 (271)	-776 (206)	870 (163)	307 (281)
C (36)	0187 (7)	3909 (29)	1258 (13)	821 (115)	3282 (323)	1528 (183)	383 (167)	-67 (119)	-62 (208)
C (37)	0801 (7)	4066 (35)	2771 (14)	475 (89)	5503 (505)	1959 (227)	511 (18)	-60 (116)	-200 (293)
O (35)	0346 (9)	0812 (27)	2272 (16)	2521 (212)	4465 (362)	4194 (317)	-1546 (232)	1087 (207)	1434 (288)
O (36)	9706 (6)	4326 (24)	0937 (10)	1059 (95)	4719 (317)	1763 (137)	887 (147)	-273 (91)	-920 (175)
O (37)	0758 (7)	4615 (36)	3375 (12)	1507 (134)	9288 (644)	2300 (201)	825 (247)	83 (130)	-3514 (317)
H (42)	189 (6)	685 (14)	395 (9)						
H (44)	266 (6)	856 (15)	373 (8)						
H (45)	364 (6)	940 (15)	379 (9)						
H (46)	454 (6)	818 (14)	439 (9)						
H (47)	420 (6)	602 (15)	578 (9)						
H (48)	318 (6)	525 (14)	512 (9)						
H (54)	111 (6)	617 (15)	425 (9)						
H (55)	035 (6)	664 (15)	577 (9)						
H (56)	090 (6)	696 (14)	683 (9)						
H (57)	200 (6)	718 (15)	705 (9)						
H (58)	256 (6)	677 (15)	599 (9)						
H (21)	297 (6)	317 (15)	128 (9)						
H (22)	347 (6)	552 (15)	072 (9)						
H (23)	369 (6)	704 (15)	197 (9)						
H (24)	334 (6)	553 (15)	289 (9)						
H (31)	180 (6)	132 (15)	132 (9)						
H (32)	088 (6)	295 (15)	007 (9)						
H (33)	116 (6)	531 (15)	065 (9)						
H (34)	168 (6)	483 (15)	158 (9)						

$$U = 17.2$$

$$T = e^{-2\pi^2 [a_1^2 u_{11}^2 + a_2^2 u_{22}^2 + a_3^2 u_{33}^2 + 2(a_1 a_2 u_{12} + a_1 a_3 u_{13} + a_2 a_3 u_{23}) + \dots]}$$

Lageparameter (ohne die der H-Atome) wurden zunächst isotrop (10 Zyklen) und dann anisotrop (7 Zyklen) nach der Methode der kleinsten Quadrate²³⁾ verfeinert ($R = 0.072$). Eine abschließende anisotrope Verfeinerung der Mn-, O-, N- und C-Atome sowie eine isotrope Verfeinerung aller H-Lagen (4 Zyklen, $U = 17.2$) führte zu einem R -Wert von 0.065. Bindungsabstände und Winkel sowie Daten zu besten Ebenen sind in den Tab. 3 bzw. 4 zu finden. Die Abbildung zeigt eine ORTEP-Darstellung von **4**.

Die beiden strukturell identischen Azacymantren-Liganden präsentieren sich als typische Halbsandwich-Komplexe mit nur gering verzerrter C_{3v} -Symmetrie. Mit ihren intramolekularen Parametern gleichen sie der Molekülgeometrie des isoelektronischen Cymantrens (**1**). Mit einer maximalen Abweichung von 1.6 pm von den besten Ebenen sind die Pyrrolyl-Ringe planar; entgegen früheren Annahmen¹¹⁾ ist eine Faltung der Heteroaromaten um die C^α, C^α' -Achsen somit in **4** nicht nachweisbar (vgl. Tab. 3 und 4). Die beiden *cis*-ständigen Azacymantren-Liganden sind infolge sterischer Hinderung durch die $Mn(CO)_3$ -Reste gegeneinander verdrillt angeordnet, die besten Ebenen (D, E, Tab. 4) der beiden Pyrrolyl-Liganden bilden einen Winkel von 45.3° .

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die IR- und NMR-spektroskopisch abgeleitete faciale Konfiguration des Ligandensatzes $\{2 (C_4H_4N)Mn(CO)_3 + O - C(=O)CH(C_6H_5)_2\}$, die durch den topologischen Ersatz eines Pyrrolyl-Substituenten in **2** gegen die neuen Liganden Azacymantren und Diphenylacetato-*O* zustandekommt. Das zentrale Mangan-Atom Mn(1) ist nahezu ideal oktaedrisch konfiguriert. Die $Mn(1) - C(CO)$ -Abstände liegen im Erwartungsbereich. Die beiden Azacymantren-Liganden sind in der Art einfacher 2-Elektronen-Stickstoffliganden an das Zentralmetall Mn(1) fixiert; die Bindungsabstände betragen 209.0 ± 1.0 [Mn(1)–N(2)] bzw. 210.7 ± 0.9 pm [Mn(1)–N(3)]. Der Diphenylacetato-Ligand ist über sein endständiges Sauerstoff-Atom koordiniert ($Mn(1) - O(14)$: 202.0 ± 0.8 pm) und weist in seinen übrigen Strukturbausteinen keine Besonderheiten auf. Vergleichsdaten mit anderen Verbindungen können nicht angegeben werden, da diese Röntgenstrukturanalyse die erste an einem Acetato-Mangan-Komplex ist.

Aus der Konstitution von **4** geht hervor, daß Azacymantren in Reaktion (1) den π -gebundenen Heteroaromaten verliert und durch noch unverändertes **2** „intern“ substituiert wird. Dieser Reaktionstyp konnte an η^5 -Pyrrolyl-Komplexen bisher nicht nachgewiesen werden. Da der *pentahapto*-Pyrrolyl-Ring wie Cyclopentadienyl-²⁴⁾, 1-Phenylborinato-^{25, 26)}, Tris(1-pyrazolyl)borato-^{27, 28)} oder Phospholyl-Liganden²⁹⁾ formal ein 5-Elektronen-Ligand ist, hat das $Mn(CO)_3$ -Bruchstück eine ungerade Valenzelektronenzahl und stabilisiert sich neben der zweifachen *N*-Koordination (4 Elektronen) noch durch Einbau von Diphenylketen als *O*-koordinierte Diphenylacetato-Gruppe (1 Elektron); das zweite aus Reaktion (1) isolierbare Produkt ist *N*-(Diphenylacetyl)pyrrol (**3**) – Ergebnis einer *N*-Acylierung des Pyrrolyl-Liganden. **3** entsteht nach *Staudinger* auch durch direkte Reaktion von Pyrrol mit Diphenylketen unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit³⁰⁾.

Diskussion von Reaktionsmechanismen

Da Azacymantren selbst 15 h Kochen in Tetrahydrofuran mit oder ohne Zusatz von Wasser unverändert übersteht, ist auszuschließen, daß in Reaktion (1) die Pyrrolyl-Gruppe ohne Beteiligung von Diphenylketen eliminiert wird. Die Bildung von *N*-(Diphenylacetyl)pyrrol (**3**) wird vielmehr verständlich, wenn man einen einleitenden elektrophilen Angriff von Diphenylketen am basischen Stickstoff-Atom des Azacymantrens (**2**) annimmt; hierbei oder nach der darauffolgenden Hydrolyse des Primäraddukts kommt es zur Ablösung des substituierten Pyrrolyl-Liganden vom Tricarbonylmangan-Fragment. Letzteres ist selbst bei einer

möglichen Solvensstabilisierung als $\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{THF})_2\}$ aufgrund seines Radikalcharakters extrem reaktiv und stabilisiert sich sofort durch koordinative Anlagerung von noch unverändertem Azacymantren (**2**) sowie einer Diphenylacetato-*O*-Gruppe. Als Vorstufe für letztere ist wohl Diphenylacetanhydrid anzunehmen, das aus Diphenylketen und einem Unterschub an Wasser gebildet wird.

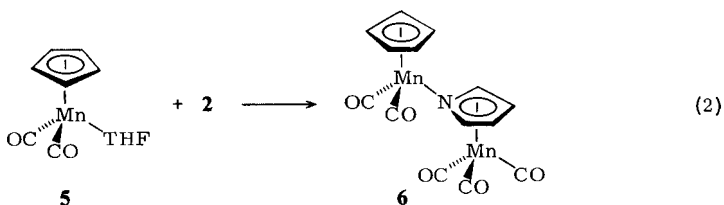
Durch Parallelversuche konnte auch ausgeschlossen werden, daß möglicherweise primär aus Keten und Wasser gebildetes Diphenylacetanhydrid für die Azacymantren-Acylierung verantwortlich ist, denn **2** ist gegen dieses Substrat selbst bei 50 h Kochen in Tetrahydrofuran vollkommen resistent. Im übrigen scheint die Acylierung von **2** mit Säureanhydriden ausschließlich zu *C*-substituierten Produkten zu führen¹²⁾.

Unter Berücksichtigung des Befunds, daß Azacymantren (**2**) bei rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Diphenylketen keine Reaktion zeigt, schlagen wir daher den zu **3** und **4** führenden Bildungsmechanismus wie im Formelschema dargestellt vor.

Während *Pyshnograeva* und Mitarbb. für die unübersichtlich verlaufende α -Acylierung von **2** mittels Acetanhydrid/Phosphorsäure in einem komplizierten Reaktionsschema einen einleitenden elektrophilen Angriff eines Acylium-Kations am Mangan-Atom mit nachfolgender Umlagerung der Mangan-Acyl-Spezies postulieren¹²⁾, läßt sich die hier beschriebene Reaktion mit dem weit stärker elektrophilen Acylierungsmittel Diphenylketen widerspruchsfrei als Ergebnis einer direkten *N*-Acylierung des *pentahapto*-Pyrrolyl-Systems formulieren. Wir halten die elektrophile Eliminierung heterocyclischer Liganden für eine ausbaufähige Methode zur thermischen Ringliganden-Verdrängung in der bisher wenig untersuchten Chemie der Übergangsmetall-Heterocyclen-Komplexe.

B. Azacymantren (**2**) als Komplexligand

Um den Pyrrolyl-Komplex **2** seinen komplexchemischen Eigenschaften nach in die Reihe bekannter neutraler, einzähniger 2-Elektronen-Liganden einordnen zu können, führten wir ihn gezielt in ein einfaches Derivat über: Der Mangan-THF-Komplex **5** ergibt bei der Umsetzung mit **2** bei Raumtemperatur in über 90% Ausbeute den roten, gut kristallisierenden, im festen Zustand kurzzeitig luftstabilen 1:1-Komplex **6** [Gl. (2)], dessen intensiv rote Benzol-, Tetrachlorkohlenstoff- und Schwefelkohlenstoff-Lösungen sehr luftempfindlich sind. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist **6** nahezu unlöslich.



Aus einer vergleichenden Gegenüberstellung der IR-Daten einiger $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe geht hervor, daß sich Azacymantren (**2**) gut in die Serie analoger Stickstoff-Liganden einordnet (Tab. 6): Die niederfrequente Lage der CO-Valenzschwingungsbanden verdeutlicht, daß **2** wie einfache Amin-Liganden³¹⁻³³⁾ ein hohes σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis besitzt. Sinngemäß werden durch die insgesamt elektronenabziehende Wirkung der Koordination von **2** die ν_{CH} -Frequenzen seiner $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe erhöht (vgl. Experimenteller Teil, 2.).

Neben dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) sichert auch das Massenspektrum die Konstitution der Zweikern-Verbindung **6**: Ausgehend vom Molekül-Ion ($m/e = 381$) erfolgt beim elektronenstoßinduzierten Zerfall die Eliminierung der fünf Metall-Carbonylgruppen. Dabei

treten nur die Fragment-Ionen $[M - 2 CO]^+$ ($m/e = 326$) und $[M - 5 CO]^+$ ($m/e = 241$) intensiv auf, was einerseits auf die primäre Fragmentierung des $Mn(CO)_2$ -Systems hinweist wie andererseits synchrone oder zumindest rasch aufeinander abfolgende CO-Eliminierungsschritte aus den beiden Teilstrukturen anzeigt. Für $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2L$ -Komplexe ist der synchrone Verlust der beiden CO-Gruppen bekannt³²⁾. Dine Hochauflösungsanalyse bestätigte die Signalzuordnungen aus den niedrigauflösten Spektren (Tab. 7).

Tab. 6. IR- und 1H -NMR-Daten von $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2L$ -Komplexen

L	IR ν_{CO} -Frequenzen		1H -NMR ^{a)}		
	(A ₁)	(B ₁)	$\tau_{C_5H_5}$	τ_{H^α}	τ_{H^β}
Triphenylphosphin ³⁾	1946	1880 ^{b)}			
Pyridin ³⁾	1934	1866 ^{b)}			
1,1,1-Trifluorethylamin ³¹⁾	1932	1863 ^{b)}			
Azacymantren (2)	1926	1856 ^{c)}	5.86	4.54	6.16
	1925	1854 ^{d)}			
	1920	1850 ^{e)}			
	1916	1840 ^{e)}			
Dimethylamin ³³⁾					

^{a)} 100 MHz-FT-Spektrum; Meßtemp. +27°C; C_6D_6 ; Int. TMS. — Die beiden C_4H_4N -Protonensignale sind unaufgelöste Multipletts, vgl. auch das Spektrum von unkomplexiertem Azacymantren (2)⁸¹⁾; das C_5H_5 -Signal ist ein Singulett. Intensitäten 5:2:2 (C_5H_5 , H^α , H^β). — ^{b)} Cyclohexan. — ^{c)} CCl_4 . — ^{d)} CS_2 . — ^{e)} C_6H_6 .

Tab. 7. Auszug aus dem hochauflösten Massenspektrum von 6^{a)}

Gef. m/e	Ber. m/e	Zuordnung	Abweichung (ppm)
380.9279	380.9242	$C_{14}H_9Mn_2NO_5 (M^+)$	9.9
324.9365	324.9343	$[M - 2 CO]^+$	6.6
240.9501	240.9496	$[M - 5 CO]^+$	2.1
120.9730	120.9724	$C_4H_4NMn^+$	4.4
94.9572	94.9568	$C_2H_2NMn^+$	4.7
92.9538	92.9537	$C_3H_2Mn^+$	1.0
67.9460	67.9459	$CHMn^+$	1.7
67.0419	67.0421	$C_4H_5N^+$	-2.8
66.9378	66.9381	CMn^+	-3.6

^{a)} AEI MS-902 High Resolution Mass Spectrometer (Direkteinlaß; T_Q 80–180°C). Massenkalkulation: DS-10 Data Acquisition and Analysis System (PFK als Kalibrierungsstandard); erlaubte Massenabweichung ≤ 10 ppm.

4 und 6 sind die ersten Komplexverbindungen, in denen die Pyrrolyl-Gruppe als hexahapto(η^6)-Ligand nachgewiesen werden konnte^{*)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sei für die Gewährung eines Forschungstendiums an W. A. H. herzlich gedankt (He 954). Die US-Air Force (Grant AFOSR 75-2748) unterstützte

^{*)} Anmerkung bei der Korrektur (4. 5. 1979): Verbindung 6 wurde unabhängig von uns auch von Setkina et al. dargestellt und strukturell anhand der homologen Rhenium-Verbindung untersucht. Der Strukturvorschlag für 6 erwies sich als zutreffend. Die von den russischen Autoren festgestellte Zersetzung von 6 während der Chromatographie können wir jedoch ebenso wie den angegebenen Zersetzungspunkt von 90°C nicht bestätigen [N. I. Pyshnograeva, V. N. Setkina, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov und D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. **157**, 431 (1978)].

die an der Pennsylvania State University begonnenen Untersuchungen durch Sachmittel, die *Ethyl Corporation*, Ferndale/Michigan (USA), durch Überlassung von Cymantren. Herrn Dr. R. D. Minard (Pennsylvania State University) und Herrn Dr. K. K. Mayer (Universität Regensburg) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn A. Freyer (Pennsylvania State University) für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in N_2 -Atmosphäre und unter Verwendung absolutierter sowie stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Azacymantren (**2**) wurde nach Lit.⁸⁾ dargestellt und durch Kristallisation aus n-Pentan/Diethylether (-35°C) sowie Hochvak.-Sublimation bei $35-38^\circ\text{C}$ gereinigt (Schmp. $41-42^\circ\text{C}$; Lit.^{7,8)} Schmp. 41°C). Cymantren (**1**) (Ethyl Corporation) wurde vor der Verwendung aus n-Pentan umkristallisiert und i. Hochvak. bei ca. 50°C sublimiert. Diphenylketen³⁴⁾ wurde unmittelbar vor Gebrauch i. Vak. destilliert (Sdp. $78-81^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr; Lit.³⁴⁾ Sdp. $119-121^\circ\text{C}/3.5$ Torr). Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20; Aufheizgeschwindigkeit $1-2^\circ\text{C}/\text{min}$).

1. *fac*-Tricarbonyl(diphenylacetato-O)bis[tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)mangan-N/mangan (**4**): Zur Lösung von 1.03 g (5 mmol) Azacymantren (**2**) in 40 ml absolutiertem Tetrahydrofuran werden 0.03 ml Wasser und 1.0 ml (1.11 g; 5.7 mmol) Diphenylketen gegeben und die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß gekocht. Bereits kurz nach Erreichen der Siedetemperatur beginnt sich die anfangs orangegelbe Lösung dunkel zu färben; sie ist nach Ablauf der Reaktionszeit hellbraun. Das i. Ölpumpenvak. eingeengte Rohprodukt wird an Kieselgel³⁵⁾/Benzol chromatographiert ($l = 40$, $\varnothing = 1.2$ cm; Säulentemp. ca. $+15^\circ\text{C}$). Aus der mit Benzol wandernden schwach gelben Zone gewinnt man durch Kristallisation des nach dem Eindampfen i. Wasserstrahlvak. verbleibenden Rückstands 279 mg (64%, bez. auf **2**) *N*-(Diphenylacetyl)pyrrol (**3**) vom Schmp. 121°C (Lit.³⁰⁾ Schmp. 122°C). — IR (KBr): 1708 cm^{-1} (νCO) [Identitätsnachweis durch Vergleich mit einer authent. Probe³⁰⁾]³⁶⁾.

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.32 Gef. C 82.65 H 5.83 N 5.36

Molmasse 261 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3), 261 (MS)

Mit Benzol/Diethylether (1:1) läßt sich eine orangegelbe Zone entwickeln. Nach dem Einengen des Eluats i. Wasserstrahlvak. und anschließender Kristallisation des Rückstands aus Diethylether/Methylenchlorid (-35°C) erhält man **4** als gelbe Nadeln oder — bei sehr langsamer Kristallisation — orangefarbene, lichtbrechende Rauten, die i. Hochvak. getrocknet werden. Schmp. $166-167^\circ\text{C}$ unter teilweiser Zersetzung. Ausb. 862 mg (68%, bez. auf **2**).

$C_{31}H_{19}Mn_3N_2O_{11}$ (760.3) Ber. C 48.97 H 2.52 Mn 21.68 N 3.68 O 23.15

Gef. C 48.86 H 2.46 Mn 21.77 N 3.70 O 23.10

Molmasse 760 (MS, Felddesorption)

Zahlreiche Versuche zur Molmassebestimmung durch Dampfdruckosmometrie ergaben negativ konzentrationsabhängige Werte zwischen 450 und 580, was auf Dissoziation von **4** im verwendeten Lösungsmittel Chloroform hindeutet.

Röntgenographische Daten von **4**: $a = 1553.2$ (5), $b = 959.4$ (3), $c = 2160.9$ (8) pm, $\beta = 97.28$ (3)°, $d_{\text{röntg.}} = 1.571\text{ g}/\text{cm}^3$, $V = 3194.2 \times 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\lambda = 0.7107$ (Mo- K_α), Fünfwertmessung, $\Theta - 2\Theta$ -Abtastung („scan-Methode“). Vermessener Bereich $51.446 \geq 2\Theta \geq 4.654$; 2140 Reflexe, für die $I > 2.568 \cdot \sigma(I)$; Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/c$. Dimensionen des Kristalls $0.2 \times 0.3 \times 0.4\text{ mm}$; $R = 0.065$.

2. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl(η^5 -pyrrolyl)mangan-N/mangan (**6**): Eine aus 1.63 g (8 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (**1**) durch UV-Bestrahlung in einer Tauchlampenapparatur³⁷⁾ dargestellte Lösung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**5**) in 150 ml THF³⁾ wird mit 1.64 g (8 mmol) **2** versetzt und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Das i. Ölpumpenvak. vom

Lösungsmittel befreite ölige Rohprodukt wird durch Verrühren mit wenig n-Pentan in den mikrokristallinen Zustand übergeführt, kurzzeitig i. Hochvak. getrocknet und dann durch Säulenchromatographie an Kieselgel³⁵⁾/Benzol gereinigt (l = 40, Ø = 1.2 cm; Säulentemp. ca. + 15 °C). Dabei wandert rasch eine gelbe, 50–110 mg **1** enthaltende Zone der langgezogenen, blutroten Bande des Reaktionsprodukts **6** voraus. Letztere wird i. Ölpumpenvak. eingengt, wobei **6** bereits kristallin und analysenrein anfällt. Für die Aufnahme der IR-, NMR- und Massenspektren wurde die Verbindung aus einer nahezu gesättigten n-Pentan/Toluol-Lösung bei –35 °C umkristallisiert. **6** sintert ab ca. 110 °C und schmilzt bei 115 °C unter vollständiger Zersetzung (Schwarzfärbung). Ausb. 2.77 g (91%).

IR [ν CO; CCl₄]: 2044 st, 1977 st–sst, 1955 sst (–Mn(CO)₃) und 1926 sst, 1856 sst (–Mn(CO)₂); $\omega_{C_5H_5}$, 1423 s–m [KBr], intensivste $\gamma_{C_5H_5}$, 821 cm^{–1} m [KBr].

C₁₄H₉Mn₂NO₅ (380.9) Ber. C 44.12 H 2.38 Mn 28.83 N 3.68
 Gef. C 43.87 H 2.32 Mn 28.90 N 3.58
 Molmasse Ber. 380.9242 Gef. 380.9279
 (MS-Hochauflösung)

Literatur

- ¹⁾ H. Werner, *Top. Curr. Chem.* **28**, 141 (1972).
- ²⁾ Zusammenfassungen der Photochemie von Metallcarbonylen: M. Wrighton, *Chem. Rev.* **74**, 401 (1974), sowie M. Wrighton, *Top. Curr. Chem.* **65**, 37 (1976).
- ³⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, „Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl“, in: *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, S. 259–305 (W. Schneider, G. Anderegg und R. Gut, Herausgeber), Birkhäuser Verlag, Basel 1964.
- ⁴⁾ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **86**, 345 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 335 (1974).
- ⁵⁾ A. D. Redhouse und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **88**, 652 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 615 (1976).
- ⁶⁾ K. K. Joshi und P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 326.
- ⁷⁾ K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi und W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1**, 471 (1964).
- ⁸⁾ R. B. King und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **20**, 264 (1969).
- ⁹⁾ C. Barbeau, *Can. J. Chem.* **45**, 161 (1967).
- ¹⁰⁾ B. V. Lokshin, E. B. Rusach, V. N. Setkina und N. I. Pyshnograeva, *J. Organomet. Chem.* **77**, 69 (1974).
- ¹¹⁾ M. D. Fayer und C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **8**, 2792 (1969).
- ¹²⁾ N. I. Pyshnograeva, V. N. Setkina, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov und D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **128**, 381 (1977).
- ¹³⁾ R. B. King und A. Efraty, *Org. Mass Spectr.* **3**, 1227 (1970).
- ¹⁴⁾ W. D. Bannister, M. Green und R. N. Haszeldine, *Chem. Commun.* **1965**, 54.
- ¹⁵⁾ W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, *Chem. Ber.* **94**, 862 (1961).
- ¹⁶⁾ C. J. Pickett und D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 636.
- ¹⁷⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2215 (1963); R. Mawby, D. Morris, E. Thorsteinson und F. Basolo, *Inorg. Chem.* **5**, 27 (1966).
- ¹⁸⁾ F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964).
- ¹⁹⁾ A. N. Nesmeyanov, É. I. Fedin, L. A. Fedorov und P. V. Petrovskii, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 1033 (1972); vgl. *J. Struct. Chem.* **13**, 964 (1972) [*Chem. Abstr.* **78**, 90759 (1973)].
- ²⁰⁾ P. L. Pauson, A. R. Qazi und B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.* **7**, 325 (1967).
- ²¹⁾ W. Berdesinski und B. Nuber, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **104**, 113 (1966).
- ²²⁾ MULTAN, P. Main und M. M. Woulfsen, Dept. of Physics, University of York, York/Großbritannien, und G. Germain, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Louvain, 39 Schapenstraat, Leuven/Belgien; Version Universität Heidelberg 1975.
- ²³⁾ X-Ray System Version 1970; J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland/USA; Version Universität Heidelberg 1973.
- ²⁴⁾ E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch., Teil B* **10**, 355 (1955); A. F. Berndt und R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B* **16**, 118 (1963).
- ²⁵⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, *Angew. Chem.* **85**, 817 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 764 (1973); G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **107**, 3786 (1974).
- ²⁶⁾ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 588 (1969).
- ²⁷⁾ J. L. Little, P. S. Welcker, N. J. Coy und L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **9**, 63 (1970).
- ²⁸⁾ A. R. Schoenberg und W. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **11**, 85 (1972).

- ²⁹⁾ F. Mathey, J. Organomet. Chem. **93**, 377 (1975); F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5748 (1978).
- ³⁰⁾ H. Staudinger und E. Suter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1092 (1920).
- ³¹⁾ W. A. Herrmann und P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse 1975/76.
- ³²⁾ J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. **13**, 399 (1968).
- ³³⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenger und H. Hellmann, Z. Naturforsch., Teil B **19**, 353 (1964).
- ³⁴⁾ L. I. Smith und H. H. Hoehn, Org. Synth., Coll. Vol. **III**, 356 (1955).
- ³⁵⁾ N₂-gesättigtes Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, Akt. II–III, der Fa. E. Merck, Darmstadt (Art.-Nr. 7734).
- ³⁶⁾ Das α -substituierte 2-(Diphenylacetyl)pyrrol weist die ν_{CO} -Bande bei 1629 cm^{-1} auf; ν_{NH} erscheint bei 3275 cm^{-1} , nach Deuterierung bei 2447 cm^{-1} [Werte für KBr-Preßlinge].
- ³⁷⁾ Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z 1 der Quarzlampen-GmbH Hanau (Wasser-Kühlung). – Apparatur: W. A. Herrmann und I. Schweizer, Z. Naturforsch., Teil B, **33**, 1128 (1978).

[382/78]