

Inhalt

Contents

A

Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry

- Well, M., Fischer, A.,
Jones, P. G., Schmutzler*, R. 1765 ▶ Darstellung und Kristallstrukturen einiger intramolekularer Donator-Akzeptor-Komplexe mit der Phosphorylgruppe als Donator
Preparation and Structures of Some Intramolecular Donor-Acceptor Complexes with the Phosphoryl Group as Donor
- Löwe, C., Shklover, V.,
Bosch, H. W., Berke*, H. 1769 ▶ Chemie des η^1 -Rhenium-koordinierten Triphenylcyclopropenyl-Liganden
Chemistry of the η^1 -Rhenium-Coordinated Triphenylcyclopropenyl Ligand
- Schmid*, G., Gehrke, H.,
Kolorz, H.-U., Boese, R. 1781 ▶ Synthese und Komplexierung von Dithiatetrazadiborocinen
Synthesis and Complexation of Dithiatetrazadiborocines
- Küpper, S., Paetzold*, P.,
Boese, R. 1787 ▶ Reaktionen der Borhydride B_3H_7 und B_3H_9 mit den ungesättigten Bor-Stickstoff-Verbindungen $NBtBu_2$ und NB_2tBu_3
Reactions of the Boron Hydrides B_3H_7 and B_3H_9 with the Unsaturated Boron-Nitrogen Compounds $NBtBu_2$ und NB_2tBu_3
- Sünkel*, K., Hofmann, G. 1791 ▶ Koordinationschemie perhalogener Cyclopentadiene und Alkine, XV. – Systematischer Aufbau von fünffach ringsilylierten Cyclopentadienyl-mangan-Komplexen aus $[C_5Br_3]Mn(CO)_3$. Molekülstruktur von $[C_5Br_3(SiMe_3)_2]Mn(CO)_3$
Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, XV. – Systematic Generation of Fivefold Ring-Silylated Cyclopentadienyl Manganese Complexes from $[C_5Br_3]Mn(CO)_3$. Molecular Structure of $[C_5Br_3(SiMe_3)_2]Mn(CO)_3$
- Friedrich, S., Gade*, L. H.,
Edwards, A. J., McPartlin, M. 1797 ▶ Strukturen, Beweglichkeit und Reaktivität von an Ti^{IV} -Zentren koordinierten tripodalen Aminoliganden
Structures, Dynamics, and Reactivity of Tripodal Amido Ligands Coordinated to Ti^{IV} Centres
- Notiz / Note**
- Weigand*, W., Robl, C. 1807 ▶ Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefel-Liganden, VI. – Stabilisierung von 1-Alkin-1-thiolato-Liganden $[R-C\equiv C-S^-]$; $R = SiMe_3, (\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ in Ru(II)- und Pt(II)-Komplexen. Kristallstrukturanalyse von *cis*-(Ph_3P)₂-Pt[C≡C-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₅)]₂
Metal Complexes of Functionalized Sulfur-Containing Ligands, VI. – Stabilization of 1-Alkyne-1-thiolato Ligands $[R-C\equiv C-S^-]$; $R = SiMe_3, (\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ in Ru(II)- and Pt(II)-Complexes. X-ray Structure Analysis of *cis*-(Ph_3P)₂-Pt[C≡C-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₅)]₂
- Berichtigung / Correction**
- Ostrowski, M., Jeske, J.,
Jones, P. G., du Mont*, W.-W. 1811 ▶ Eigenschaften von Chalkogen--Chalkogen-Bindungen, XVII. – Di- und Trisulfane mit sterisch anspruchsvollen Alkyl-Substituenten: Das erste *trans*-Dialkyldisulfan
Properties of Chalcogen–Chalcogen Bonds, XVII. – Di- and Trisulfanes with Sterically Congested Alkyl Substituents: The first *trans*-Dialkyldisulfane
- Querverweise / Cross References**
- Aumann, R. 1867 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 64. – 1,4-Diaminonaphthaline über Ketenimin-Komplexe aus (β -Aminovinylcarben)chrom-Komplexen und Isocyaniden
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 64. – 1,4-Diaminonaphthalines via Ketenimine Complexes from (β -Aminovinylcarbene)chromium Complexes and Isocyanides
- Regitz*, M. et al. 1947 ▶ Organophosphorverbindungen, 71. – Phosphaalkyne und Phosphaalkene als Abfangpartner für 1,2-Dehydrobenzol und Phenylum-2-carboxylat
Organophosphorus Compounds, 71. – Phosphaalkynes and Phosphaalkenes as Trapping Partners for 1,2-Dehydrobenzene and Phenylum-2-carboxylate

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

B

Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- | | | | |
|--|------|---|--|
| Shinmyozu*, T., Kusumoto, S.,
Nomura, S., Kawase, H.,
Inazu, T. | 1815 | Mehrfach verbrückte [3 _n]Cyclophane, 1. –
Synthese von [3 ₄](1,2,3,5)- und -(1,2,4,5)-
Cyclophanen | ▶ Multibridged [3 _n]Cyclophanes, 1. – Syn-
thesis of [3 ₄](1,2,3,5)- and -(1,2,4,5)Cyclo-
phanes |
| Mataka*, S., Irie, T.,
Ikezaki, Y., Tashiro, M. | 1819 | Darstellung von Benzo-diimidazolen und
Benzo-triimidazolen | ▶ Preparation of Benzo-diimidazoles and
Benzo-triimidazoles |
| Maier*, G., Wilmes, R. | 1823 | ▶ Kleine Ringe, 76. – Zwischenstufen auf
dem Wege zum Cyclopentadienontetra-
carbonsäure-tetramethylester | Small Rings, 76. – Intermediates on the
Way to Tetramethyl Cyclopentadienone-
tetracarboxylate |
| Maier*, G., Wilmes, R.,
Fuchs, H., Leinweber, M. | 1827 | ▶ Kleine Ringe, 77. – Erzeugung und Ab-
fangreaktionen von Cyclobutadienetetra-
carbonsäure-tetramethylester | Small Rings, 77. – Generation and Trap-
ping Reactions of Tetramethyl Cyclobu-
tadienetetracarboxylate |
| Bata, I., Korbonits*, D.,
Kolonits, P., Podányi, B.,
Takácsy-Erős, T., Simon, K. | 1835 | Synthese von 4-Aminopyrimidinen aus
1,2,4-Oxadiazolen, V. – Reduktive Bil-
dung von 2-(Benzoylamino)indol aus 3-(2-
Aminobenzyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol
und seine Umwandlung in 6-Phenyl-8H-
pyrimido[1,6-a:4,5-b']diindol, ein neues
heterocyclisches Ringsystem | ▶ Synthesis of 4-Aminopyrimidines from
1,2,4-Oxadiazoles, V. – Reductive For-
mation of 2-Benzoylaminoindole from 3-
(2-Aminobenzyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazole
and Its Transformation to 6-Phenyl-8H-
pyrimido[1,6-a:4,5-b']diindole, a New Het-
erocyclic Ring System |
| Griesbaum*, K., Schlindwein, K.,
Hilß, M. | 1843 | ▶ Ozonide von acyclischen Olefinen mit
mono- und dichlorsubstituierten Doppel-
bindungen | Ozonides of Acyclic Olefins Having
Mono- and Dichloro-Substituted Double
Bonds |
| Köbbing, S., Mattay*, J.,
Raabe, G. | 1849 | Cycloadditionen, 43. – Cyclobutanone
über Photoreaktionen von Chrom-Car-
ben-Komplexen mit Olefinen und Di-
enen – Ein Vergleich mit der herkömm-
lichen Keten-Methode | ▶ Cycloadditions, 43. – Cyclobutanones via
Photoreactions of Chromium-Carbene
Complexes with Olefins and Dienes – A
Comparison with the Traditional Ketene
Method |
| Glocker, M. O.,
Shrestha-Davadi, P. B.,
Küchler-Krischun, J., Hofmann, J.,
Fischer, H., Jochims*, J. C. | 1859 | Über die Reaktionen von Nitrilium- und
<i>N</i> -Acylamidinium-Salzen mit Oximen und
anderen Hetero-Nucleophilen | ▶ On the Reaction of Nitrilium and <i>N</i> -Acyl-
amidinium Salts with Oximes and Other
Hetero Nucleophiles |
| Aumann, R. | 1867 | ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmet-
tall-Komplexen, 64. – 1,4-Diaminonaph-
thaline über Ketenimin-Komplexe aus (β-
Aminovinylcarben)chrom-Komplexen
und Isocyaniden | Organic Syntheses via Transition Metal
Complexes, 64. – 1,4-Diaminonaphtha-
lines via Ketenimine Complexes from (β-
Aminovinylcarbene)chromium Complexes
and Isocyanides |
| Boche*, G., Bosold, F.,
Lohrenz, J. C. W., Opel, A.,
Zulauf, P. | 1873 | α-Sauerstoff-substituierte lithiumorgani-
sche Verbindungen und ihre Carbenoid-
Natur: Reaktionen mit RLi und anderen
Nucleophilen, experimentelle und IGLO-
berechnete ¹³ C-NMR-Verschiebungen des
Carbenoid-C-Atoms | ▶ α-Oxygen-Substituted Organolithium
Compounds and their Carbenoid Nature:
Reactions with RLi and Other Nucleo-
philes, Experimental and IGLO-Calcu-
lated ¹³ C-NMR Shifts of the Carbenoid C
Atom |
| Boche*, G., Marsch, M.,
Harbach, J., Harms, K.,
Ledig, B., Schubert, F.,
Lohrenz, J. C. W., Ahlbrecht, H. | 1887 | [α-(Dimethylamino)benzyl]lithium –
Diethylether] ₂ , (S)-α-(Methylpivaloylami-
no)benzyl]lithium – (–)-Sparteine und [3-Iod-
2-lithio-1-methylindol – 2 Tetrahydrofuran] ₂ :
Kristallstrukturuntersuchungen von α-lithi-
ierten Aminen | ▶ [α-(Dimethylamino)benzyl]lithium – Di-
ethyl Ether] ₂ , (S)-α-Methylpivaloylami-
no)benzyl]lithium – (–)-Sparteine, and [3-Iodo-
2-lithio-1-methylindole – 2 Tetrahydro-
furan] ₂ : Crystal Structure Investigations of
α-Lithiated Amines |
| Hock, R., Hillenbrand, S.,
Erker*, G., Krüger, C.,
Werner, S. | 1895 | Dihydroselenapyrane durch [4 + 2]-Cy-
cloaddition von Diarylselenoketonen | ▶ Dihydroselenapyrans by [4 + 2] Cycload-
dition of Diaryl Selenoketones |
| Ipaktschi*, J., Heydari, A. | 1905 | ▶ LiClO ₄ -katalysierte nucleophile Addition
an α-chirale Aldehyde, Aldimine und Ox-
irane | LiClO ₄ -Catalyzed Nucleophilic Addition
to α-Chiral Aldehydes, Aldimines, and Ox-
iranes |
| Mayr*, H., Heigl, U. W.,
Baran, J. | 1913 | Eine schrittweise [4 + 3]-Cycloadditions-
reaktion des 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-An-
ions | ▶ A Stepwise [4 + 3] Cycloaddition Reaction
of the 1,3-Diphenyl-2-azaallyl Anion |
| Korth*, H.-G., Sustmann, R.,
Sicking, W., Klärner, F.-G.,
Tashtoush, H. I. | 1917 | Umlagerungen freier Radikale, XIII. –
Thermische und photochemische Umla-
gerungen von cyclischen C ₈ H ₉ -Radikalen
in Adamantan-Matrix | ▶ Rearrangements of Free Radicals, XIII. –
Thermal and Photochemical Rearrange-
ments of Cyclic C ₈ H ₉ Radicals in Ada-
mantane Matrix |
| | | ▶ Publikationssprache | ▶ Language of Publication |

Inhalt (Fortsetzung)

- Enders*, D., Scherer, H. J., Runsink, J. 1929 ▶ Diastereo- und enantioselektive Synthese 1,2-*trans*-substituierter Cycloalkancarbonsäureester und Sulfone durch Michael-initiierte Cyclisierungen via SAMP-/RAMP-Hydrazone
- Breit, B., Regitz*, M. 1945 ▶ Organophosphorverbindungen, 71. – Phosphaalkyne und Phosphaalkene als Abfangpartner für 1,2-Dehydrobenzol und Phenylum-2-carboxylat

Notizen / Notes

- Perjési*, P., Batta, G. 1951 ▶ Beziehung zwischen dominanter Konformation und Diastereoselektivität der *O*-Acetal-Bildung von gesättigten 2*H*-3,1-Benzothiazin-2-thionen
- Bott, K. 1955 ▶ Alkylierungsreaktionen mit Alkoholen und Kohlenmonoxid: Eine breit anwendbare Synthese von Thioethern und von Coffein aus Theophyllin
- Bingel, C. 1957 ▶ Cyclopropanierung von Fullerenen

▶ Publikationssprache

Contents (Continued)

- Diastereo- and Enantioselective Synthesis of 1,2-*trans*-substituted Cycloalkancarboxylates and Sulfones by Michael-Initiated Cyclisation via SAMP/RAMP Hydrazones
- Organophosphorus Compounds, 71. – Phosphaalkynes and Phosphaalkenes as Trapping Partners for 1,2-Dehydrobenzene and Phenylum-2-carboxylate

▶ Relationship between Dominant Conformation and Diastereoselectivity of *O*-Acetal Formation of Saturated 2*H*-3,1-Benzothiazine-2-thiones

Alkylation Reactions by Means of Alcohols and Carbon Monoxide: An Efficient Synthesis of Thioethers and of Caffeine from Theophylline

Cyclopropylation of Fullerenes

▶ Language of Publication

Systematischer Aufbau von fünffach ringsilylierten Cyclopentadienyl-mangan-Komplexen aus $[C_5Br_5]Mn(CO)_3$. Molekülstruktur von $[C_5Br_3(SiMe_3)_2]Mn(CO)_3$

Karlheinz Sünkel* und Julian Hofmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Eingegangen am 25. März 1993

Key Words: Cyclopentadienyls, highly silylated / Cymantrenes, silyl- / Pentakis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl complex / Manganese complexes

Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, XV^[1]. – Systematic Generation of Fivefold Ring-Silylated Cyclopentadienyl Manganese Complexes from $[C_5Br_5]Mn(CO)_3$. Molecular Structure of $[C_5Br_3(SiMe_3)_2]Mn(CO)_3$

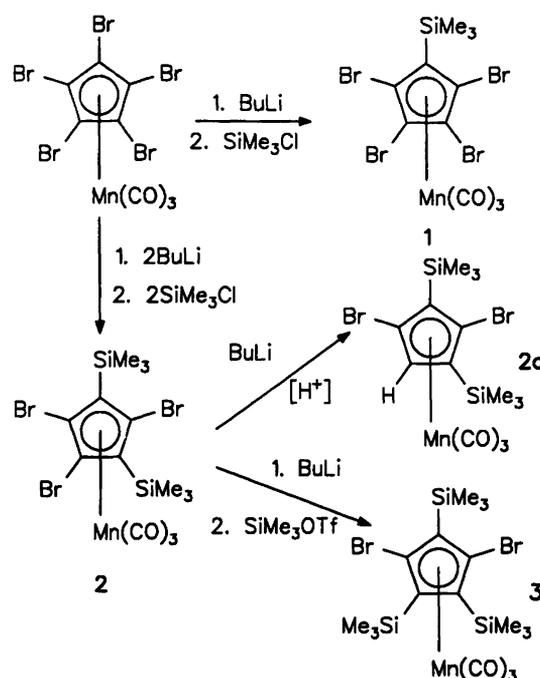
$[C_5Br_5]Mn(CO)_3$ reacts in a sequence of alternate bromine-lithium exchange reactions and electrophilic silylations by $SiMe_3Cl$ or $SiMe_3OSO_2CF_3$ to give $[C_5Br_{5-n}(SiMe_3)_n]Mn(CO)_3$, where $n = 1$ (1), 2 (2), or 3 (3). A crystal structure determination of 2 shows the two silyl substituents in the relative 1,3-orientation. Addition of one or two equivalents of BuLi and $SiMe_2HCl$ to a solution of 3 yields $[C_5Br_{2-n}(SiMe_3)_3-(SiMe_2H)_n]Mn(CO)_3$ with $n = 1$ (4) and 2 (5), respectively. If 1 is

treated twice with 2 eq. of BuLi and then 2 eq. of $SiMe_2HCl$, a further pentasilylated compound, $[C_5(SiMe_3)(SiMe_2H)_4]Mn(CO)_3$ (6), is obtained. In situ chlorination of $[C_5(SiMe_2H)_5]Mn(CO)_3$ or 6 with $PdCl_2$, followed by addition of $MeMgCl$, yields after chromatography an inseparable mixture of $[C_5(SiMe_3)_4X]Mn(CO)_3$ compounds, where $X = H$ (7a), $SiMe_2H$ (7b), and $SiMe_3$ (7c).

Cyclopentadienyl-Komplexe mit zwei oder drei $SiMe_3$ -Substituenten haben in den letzten Jahren verstärktes Interesse gefunden^[2]. Mit ihnen lassen sich Metallocene von Hauptgruppenelementen^[3] genauso stabilisieren wie solche von Lanthaniden oder Actiniden^[4], und die Komplexe verfügen sowohl über gute Lösungs- als auch Kristallisationseigenschaften. Ein kationisches Titanocenderivat mit diesen Liganden löst sich sogar in Hexan^[5]. Aber auch das rein theoretische Interesse am Ausmaß der sterischen Überfrachtung in solchen Komplexen gab Anlaß zu mehreren Untersuchungen^[6]. Eine weitere Substitution mit Silylsubstituenten könnte daher den Zugang zu einer Verbindungskategorie mit möglicherweise sehr ungewöhnlichen Eigenschaften eröffnen. Die „klassische“ Synthese solcher Metallocene muß aber scheitern, da bisher nur maximal drei $SiMe_3$ -Substituenten in den Cyclopentadienylring einführbar waren^[2,7,8]. Kürzlich erhielten wir jedoch ausgehend von $[C_5Br_5]Mn(CO)_3$ den ersten Cyclopentadienyl-Komplex mit fünf Silylsubstituenten, nämlich $[C_5(SiMe_2H)_5]Mn(CO)_3$ ^[9]. Auf einem ähnlichen Weg ist uns auch die Synthese des ersten Komplexes mit dem $[C_5(SiMe_3)_4H]$ -Liganden gelungen^[10]. Hier berichten wir nun über unsere Untersuchungen zur Darstellung von Komplexen mit dem $[C_5(SiMe_3)_5]$ - sowie anderer hochsilylierter Cp-Liganden.

Setzt man $[C_5Br_5]Mn(CO)_3$ ^[11] mit einem oder zwei Äquivalenten Butyllithium um und versetzt dann mit der entsprechenden Menge $SiMe_3Cl$, so lassen sich in hoher Aus-

beute $[C_5Br_4(SiMe_3)]Mn(CO)_3$ (1) bzw. $[C_5Br_3(SiMe_3)_2]Mn(CO)_3$ (2) erhalten. Da durch NMR-Spektroskopie nicht ohne weiteres zwischen einer 1,2- und einer 1,3-Disubstitution in 2 unterschieden werden kann, haben wir eine Röntgenstrukturuntersuchung vorgenommen. Wie Abb. 1 zeigt,



handelt es sich bei **2** um das 1,3-disubstituierte Isomere, wie auch aus sterischen Gründen zu erwarten war. Da die NMR-Spektren keine weiteren Signale aufweisen und die isolierten Ausbeuten hoch sind, kann man davon ausgehen, daß **2** regioselektiv gebildet worden ist. Erneute Umsetzung von **2** mit Butyllithium und SiMe_3Cl ergibt nach Aufarbeitung nur eine sehr geringe Ausbeute an $[\text{C}_5\text{Br}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2a**), aber keine dreifach silylierte Spezies. Verwendet man als Silylierungsmittel hingegen $\text{SiMe}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$, so kann man in guter Ausbeute $[\text{C}_5\text{Br}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**3**) isolieren. SiMe_3Cl ist offensichtlich ein zu schwaches Silylierungsmittel für das sterisch anscheinend schon recht anspruchsvolle intermediäre „ $[\text{C}_5\text{Br}_2\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ “. Die Bildung von **2a** kann man wohl als Folge einer Protonierung der Lithium-haltigen Zwischenstufe durch Feuchtigkeitsspuren oder das Lösungsmittel selbst verstehen.

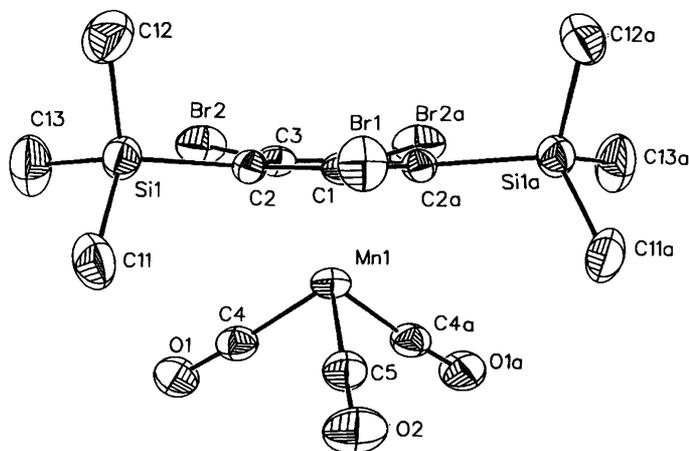
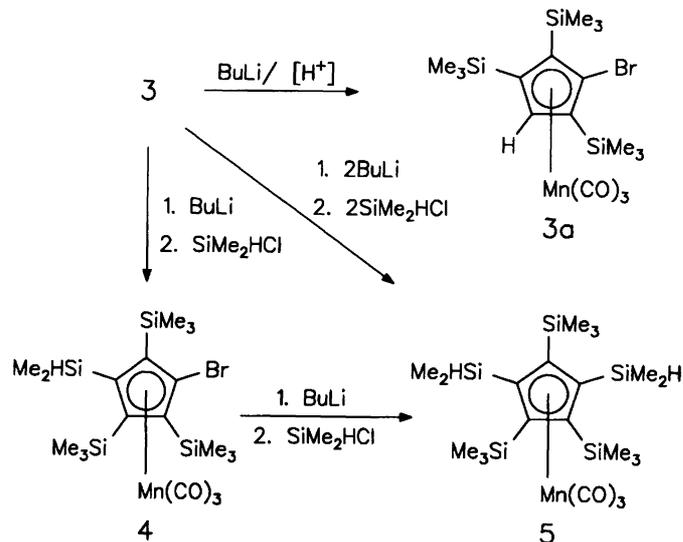


Abb. 1. Seitenansicht der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mn1–C1 211.3(12), Mn1–C2 214.4(9), Mn1–C3 211.9(8), C1–C2 143.1(11), C2–C3 142.6(12), C3–C3a 138.2(19)

Setzt man **3** mit je einem Äquivalent Butyllithium und SiMe_3Cl oder $\text{SiMe}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ um, beobachtet man eine kräftige Rotfärbung der Lösung, die bei -25°C mehrere Wochen bei Luftausschluß bestehen bleibt. Nach Aufarbeitung einer solchen Lösung isoliert man aber als einzige hexanlösliche Spezies **3** neben wechselnden geringen Mengen $[\text{C}_5\text{BrH}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**3a**), jedoch keine höhersilylierte Spezies. **3a** dürfte ähnlich wie **2a** durch langsame Hydrolyse einer Lithium-haltigen Zwischenstufe entstanden sein. Offensichtlich ist die sterische Überfrachtung in dieser Zwischenstufe so groß, daß selbst das starke Silylierungsmittel $\text{SiMe}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ nicht mehr angreifen kann. Verwendet man jedoch das kleinere SiMe_2HCl , läßt sich wiederum in guten Ausbeuten ein vierfach silyliertes Produkt isolieren, $[\text{C}_5\text{Br}(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2\text{H})]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4**). Wir konnten Kristalle von **4** isolieren und einer Röntgenstrukturuntersuchung unterziehen. Im Kristall des chiralen **4** liegt jedoch eine Fehlordnung der beiden Enantiomeren vor, die wir nicht zufriedenstellend auflösen konnten. Obwohl daher die Struktur nicht vollständig gelöst werden konnte, läßt sich doch qua-

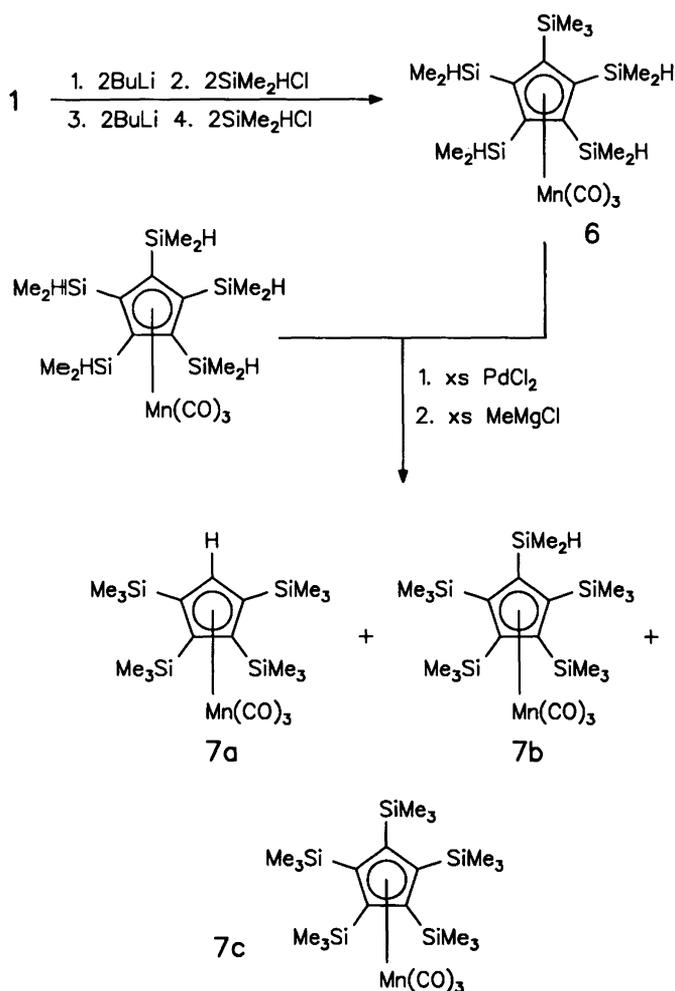
litativ erkennen, daß der Fünfring planar ist und die zum Brom-Atom in 3-Stellung befindliche SiMe_3 -Gruppe deutlich auf die zum Mangan distale Seite des Ringes verschoben ist. Dies entspricht den Verhältnissen in der Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{H}(\text{SiMe}_3)_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[10].

Gibt man zu **4** erneut je ein Äquivalent BuLi und SiMe_2HCl , erhält man $[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2\text{H})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**5**). Zur selben Verbindung gelangt man, wenn man **3** mit zwei Äquivalenten BuLi, gefolgt von zwei Äquivalenten SiMe_2HCl , umsetzt.



Durch zweimalige Umsetzung von **1** mit je zwei Äquivalenten BuLi und SiMe_2HCl erhält man eine weitere pentasilylierte Verbindung, $[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2\text{H})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**6**). Versetzt man eine Lösung von $[\text{C}_5(\text{SiMe}_2\text{H})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[9] unter vollständigem (!) Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit überschüssigem PdCl_2 und gibt nach Abtrennung des Niederschlags zu einer THF-Lösung von MeMgCl , so erhält man nach Aufarbeitung einen Feststoff, dessen ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen eines Gemisches anzeigt. In diesem ist als mengenmäßig geringster Bestandteil (etwa 1%) das von uns schon früher beschriebene^[10] $[\text{C}_5\text{H}(\text{SiMe}_3)_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**7a**) identifizierbar. Der Hauptbestandteil zeigt im Silylbereich des ^1H -NMR-Spektrums zwei Singulets und ein Dublett im Intensitätsverhältnis 3:3:1 auf und sollte daher $[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_4(\text{SiMe}_2\text{H})]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**7b**) sein. Einem weiteren Singulett im ^1H -NMR-Spektrum entspricht je ein Singulett im Silyl- und im Cyclopentadienyl-Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums, was wir $[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**7c**) zuordnen. (Die relativen Mengenanteile von **7b** und **7c** verhalten sich etwa wie 10:1.) Die massenspektrometrische Untersuchung dieses Gemisches bestätigte diese Zusammensetzung; insbesondere konnte das Vorliegen von **7c** eindeutig durch hochauflösende Massenspektrometrie bewiesen werden.

Die Bildung von **7a** und **7b** ist wohl durch Nebenreaktionen bei der Chlorierung oder durch deren unvollständiges Ablaufen zu erklären. Bei der Umsetzung mit PdCl_2 bildet sich HCl , das eine Cyclopentadienyl-Silicium-Bindung spalten könnte. Da SiMe_2Cl -Substituenten sterisch recht anspruchsvoll sind und kaum ein gleichzeitiger Angriff von



PdCl₂ an allen SiMe₂H-Gruppen zu erwarten ist, ist möglicherweise das Hauptprodukt der Chlorierung [C₅(SiMe₂Cl)₄(SiMe₂H)]Mn(CO)₃. Dieses reagiert vielleicht nur noch sehr langsam mit PdCl₂, so daß bei Zugabe von MeMgCl die Chlorierung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Wir fanden allerdings in einigen weiterführenden Experimenten, daß durch einfache Verlängerung der Reaktionszeit andere Nebenreaktionen wie die Bildung von **7a** oder Hydrolyse von Si-Cl-Bindungen in den Vordergrund treten, ohne daß die Ausbeute an **7c** effektiv verbessert werden konnte. Auch durch Verwendung von **6** als Edukt der Chlorierung wurden keine wesentlich anderen Befunde erhalten.

Obwohl **7c** weder in reiner Form noch in besonders großer Ausbeute isoliert werden konnte, ist hiermit doch erstmals der Nachweis gelungen, daß fünf Trimethylsilylgruppen in den Cyclopentadienylring eingeführt werden können. Darüber hinaus legen die NMR-spektroskopischen Daten nahe, daß die sterische Überfrachtung in einem solchen [C₅(SiMe₃)₅]-Liganden wesentlich geringer als erwartet ist und bei Raumtemperatur weder die Rotation des Cp-Ringes um die Mangan-Ring-Achse noch die Rotation der SiMe₃-Gruppen um die Ring-Silicium-Bindung eingefroren sind.

Wir danken Herrn Prof. W. Beck für die wohlwollende Unterstützung mit Institutsmitteln und Laboratoriumsplätzen sowie der

Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, immer unter N₂ in wasserfreien N₂-gesättigten Lösungsmitteln in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte; für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 von Merck benützt. SiMe₃OSO₂CF₃ (Fluka) wurde vor Gebrauch über CaH₂ destilliert und sofort eingesetzt. Die verwendete „BuLi-Lösung“ war 1.6 M in Hexan. — Röntgenstrukturanalysen: Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω-Scan. — Die spektroskopischen und analytischen Daten der dargestellten Verbindungen sind Tab. 1 zu entnehmen. — MS: Finnigan MAT 90.

Tricarbonyl[tetrabrom(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]mangan (1): Eine Lösung von 620 mg [C₅Br₅]Mn(CO)₃ (1.03 mmol) in 30 ml Et₂O wird bei -70°C mit 0.64 ml BuLi-Lösung (1.02 mmol) versetzt und 40 min bei dieser Temp. gerührt. Nach Zugabe von 0.10 ml SiMe₃Cl (1.04 mmol) wird unter Rühren während 16 h auf Raumtemp. gebracht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen werden i. Vak. auf etwa 5 ml eingeeengt und dann auf -78°C abgekühlt. Nach 16 h wird **1** als hellgelbes feinkristallines Pulver isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 380 mg (59%).

Tricarbonyl[1,2,4-tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]mangan (2): Eine auf -70°C gekühlte Lösung von [C₅Br₅]Mn(CO)₃ (575 mg, 0.96 mmol) in 25 ml Et₂O wird mit 1.2 ml BuLi-Lösung (1.92 mmol) versetzt und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Dann werden 0.188 ml SiMe₃Cl (1.92 mmol) zugesetzt, und innerhalb 18 h wird auf Raumtemp. gebracht. Nach Aufarbeitung wie oben erhält man **2** in hellgelben Kristallen, Ausb. 465 mg (83%).

Kristallstrukturanalyse von 2: Bei der Bestimmung der Elementarzelle ergaben sich gewisse Probleme mit „zusätzlichen Reflexen“ auf den Axialphotos, die dazu führten, daß letztlich doppelt soviele „Reflexe“ gemessen wurden als eigentlich vorhanden waren. — C₁₄H₁₈Br₃MnO₃Si₂ (*M* = 585.11), orthorhombisch, *Pnma*, *a* = 1340.3(5), *b* = 1953.3(7), *c* = 823.5(2) pm, *Z* = 4, *V* = 2.156(1) nm³, *d*_{calc} = 1.802 g cm⁻³. Kristalldimension (in mm): 0.55 × 0.50 × 0.30. 6823 gemessene Reflexe (siehe aber oben!) im 2θ-Bereich von 4–50° (+*h*, +*k*, ±*l*; Reflexbreite 1.00°; Meßgeschwindigkeit 8.37–29.3°/min), davon 1688 symmetrieunabhängige und 1260 beobachtet (mit |*F*| ≥ 4σ(|*F*|)), μ(Mo-K_α) = 62.2 cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur mittels Psi-Scan (min./max. Transmission 0.004/0.017). Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programmpaket SHELXTL 4.1 (August 1983) verwendet. Die meisten Atomlagen wurden mittels direkter Methoden gefunden, die restlichen durch Differenz-Fourier-Synthesen und Full-Matrix-Least-Square-Verfeinerungen. Die Lage der H-Atome wurde nach dem „Riding-Model“ geometrisch bestimmt und mit festen isotropen Auslenkungsparametern versehen. Alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert, so daß die Endverfeinerung mit 112 Parametern (Parameter: Reflex-Verhältnis 1:11.3) zu den Werten *R* = 0.072 bzw. *R*_w = 0.074 und einer maximalen Restelektronendichte von 0.74 eÅ⁻³ führte^[12].

Tricarbonyl[1,3-dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]mangan (3): Eine Lösung von 970 mg **2** (1.66 mmol) in 25 ml Hexan wird bei -50°C mit 1.00 ml BuLi-Lösung (1.60 mmol) versetzt. Nach 45min. Rühren wird der entstandene farblose Niederschlag durch Zentrifugieren isoliert, in -70°C kaltem Hexan (20

Tab. 1. Spektroskopische und analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	IR: $\nu(\text{CO})$ [Nujol]	$^1\text{H-NMR}[\text{a}]$		$^{13}\text{C-NMR}[\text{a}]$		Analyse [gef./ber.]	
		$\delta(\text{SiCH}_3)$	$\delta(\text{SiH})/\delta(\text{C}_5\text{H})$	$\delta(\text{C}_5\text{R}_5)$	$\delta(\text{SiCH}_3)$	%C	%H
1	2038, 1969	0.29		94.8, 90.8, 82.3	1.2	22.22/22.33	1.40/1.52
2	2031, 1961	0.378 ^[b]		102.35, 97.60, 87.88	1.41	30.23/28.75	3.08/3.03
2a		0.44, 0.15	4.64	102.2, 93.8, 93.4 90.4, 89.0	1.32, -0.7		
3	2026, 1948	0.484, 0.377		106.0, 98.7, 91.9	4.0, 2.2	34.99/35.30	4.93/4.71
3a	2021, 1946 1940	0.43, 0.28 0.16	4.98			42.41/42.55	5.56/6.20
4	2019, 1938	0.48, 0.47, 0.43, 0.37, 0.29	4.613m	113.09, 110.86, 105.51 99.73, 99.13	4.95, 4.52, 3.45, -0.21, -0.41	41.00/40.94	6.45/5.98
5	2010, 1929	0.468, 0.456 0.434, 0.419	4.727m	112.96, 112.36, 109.00	5.92, 5.22 0.66, 0.14	46.12/46.98	7.86/7.71
6	2014, 1928	0.442s, 0.46-0.38m	4.604sp 4.582sp	110.35, 110.10, 109.36	4.18, -0.17 -0.17, -0.28, -0.72, -0.81	41.77/44.85	5.21/7.32
7a	2011, 1929	0.303, 0.400	5.426	111.06, 109.50, 98.45	4.48, 2.75		
7b	2012, 1935	0.472, 0.481 0.455d	4.803sp	115.64, 112.56, 105.89	6.96, 6.28 0.90		
7c		0.484		113.07	7.52		

^[a] Alle NMR-Spektren in C_6D_6 , bezogen auf das Signal des Lösungsmittels [$\delta(^1\text{H}) = 7.150$, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.0$]; Meßfrequenz 270 MHz (^1H) bzw. 67.9 MHz (^{13}C). Die Genauigkeit ist in der jeweils letzten Stelle besser als 1, bei einer Konzentration von etwa 3 mg Substanz in 0.5 ml Lösungsmittel (ca. 0.01 M). — ^[b] Meßfrequenz 400 MHz (^1H) bzw. 100.5 MHz (^{13}C).

ml) aufgeschlämmt und mit 0.29 ml $\text{SiMe}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (1.57 mmol) versetzt. Es wird 16 h bei -30°C gerührt, dann der entstandene dunkelbraune Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i. Vak. bis auf etwa 3 ml eingengt. Es wird auf eine Kieselgelsäule (2 cm \times 5 cm) aufgebracht. Mit Hexan läßt sich eine hellgelbe Fraktion eluieren, die i. Vak. vollständig eingedampft wird, wobei ein rotgelbes Öl zurückbleibt. Umkristallisation durch Aufnehmen in 5 ml Hexan und Abkühlen auf -78°C liefert 3, gelbe Kriställchen, Ausb. 780 mg (86%).

Umsetzung von 3 mit Trimethylsilyltriflat: 370 mg 3 (0.59 mmol), gelöst in 20 ml Hexan, werden bei -30°C mit 0.60 ml BuLi-Lösung (0.96 mmol) umgesetzt. Nach 2 h wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert und mit 10 ml -70°C kaltem Et_2O aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 0.20 ml $\text{SiMe}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (1.10 mmol) färbt sich die Suspension weinrot. Diese Farbe bleibt auch nach 5 d bei -30°C bestehen. Erst nachdem die Reaktionslösung 10 min bei Raumtemp. gerührt worden ist, verfärbt sie sich nach Braun. Der Ether wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert, und die Extrakte werden anschließend zur Trockene gebracht. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen auf, darunter auch in der Region von Cyclopentadienyl-Protonen ($\delta = 3.5-5.5$ in C_6D_6). Daß es sich bei diesem Produkt um $[\text{C}_5\text{BrH}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (3a) handelt, läßt sich durch unabhängige Synthese mittels Hydrolyse des Primärproduktes mit Butyllithium zeigen. Die Natur der übrigen Produkte ließ sich nicht eindeutig aufklären. $[\text{C}_5\text{Br}(\text{SiMe}_3)_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht darunter.

1-Brom-3-(dimethylsilyl)-2,4,5-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyltricarboxylmangan (4): Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 2.70 g 3 (4.67 mmol) in 25 ml Et_2O werden zunächst 2.92 ml BuLi-Lösung (4.67 mmol) und nach 30 min. Rühren 0.51 ml SiMe_2HCl (4.67 mmol) getropft. Es wird langsam auf Raumtemp. gebracht und nach insgesamt 16 h Reaktionszeit das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Ausrühren des zurückbleibenden gelben Öls

mit Hexan wird durch Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel erneut i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol lassen sich 1.80 g 4 (70%) als gelbe lichtempfindliche Nadeln isolieren.

Kristallstrukturanalyse von 4: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{BrMnO}_3\text{Si}_4$ ($M = 557.7$), monoklin, $P2_1/n$, $a = 1325.4(3)$, $b = 1264.4(3)$, $c = 1672.7(3)$ pm, $\beta = 99.97(3)^\circ$, $V = 2.766(1)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.342$ g cm⁻³. 4892 Reflexe gesammelt im 2Θ -Bereich $2-45^\circ$ (bei höheren 2Θ -Werten war nahezu keine Intensität mehr feststellbar), $+h$, $+k$, $\pm l$, davon 3634 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.92\%$) und 1927 als beobachtet eingestuft ($|F| \geq 4\sigma(|F|)$), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 20.8$ cm⁻¹. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programmpaket SHELXTL PLUS-4.11/V verwendet. Obwohl die grundsätzliche Lösung der Struktur gelang und die erwartete Konstitution bestätigte, ergab sich, daß das Molekül im Kristall fehlgeordnet vorliegt, diese Fehlordnung aber nicht zufriedenstellend aufgelöst werden konnte. Bei Ignorieren der Fehlordnung ergaben sich ein R -Wert von 0.128 und Standardabweichungen in den Bindungslängen von 2–4 pm, so daß sich eine genauere Diskussion der Struktur erübrigt. Angeben läßt sich lediglich, daß die mittlere Abweichung von der besten Ebene durch C1a–C5a 1.22 pm beträgt, das Mn-Atom einen Abstand von 178 pm von dieser Ebene hat und daß das Si-Atom der SiMe_2H -Gruppe mit 38 pm besonders weit auf die distale Seite des Cyclopentadienylrings [bezüglich der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheit] verschoben ist.

[1,3-Bis(dimethylsilyl)-2,4,5-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]tricarboxylmangan (5): Eine Lösung von 1.00 g 3 (1.73 mmol) in 15 ml Et_2O wird bei -30°C zunächst mit 2.2 ml BuLi-Lösung (3.52 mmol) und 30 min später mit 0.4 ml SiMe_2HCl (3.68 mmol) versetzt. Nach 16stdg. Rühren ist Raumtemp. erreicht, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in Hexan aufgenommen, die Lösung durch Kieselgel filtriert und nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (86%).

Tricarbonyl[tetrakis(dimethylsilyl)(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]mangan (**6**): Eine Lösung von 0.98 g **1** (1.66 mmol) in 20 ml Et₂O wird bei -78 °C mit zuerst 2.07 ml BuLi-Lösung (3.31 mmol) und nach 30 min mit 0.36 ml SiMe₂HCl (3.31 mmol) versetzt. Es wird während 16 h auf Raumtemp. gebracht, vom Lösungsmittel i. Vak. befreit und mit Hexan verrührt. Nach Filtrieren über Kieselgel wird erneut das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, wobei 0.70 g eines gelben Öls (etwa 1.27 mmol) zurückbleiben. Es wird erneut in 20 ml Et₂O aufgenommen, auf -78 °C gekühlt, mit 1.60 ml BuLi-Lösung (2.56 mmol) und 30 min später mit 0.28 ml SiMe₂HCl (2.54 mmol) versetzt. Nach wie oben beschriebener Aufarbeitung wird ein öliges Rohprodukt erhalten, das nach Umkristallisation aus Methanol 0.42 g **6** (52%) in Form hellgelber Kristalle liefert.

Umsetzung von [C₅(SiMe₂H)₅]Mn(CO)₃ mit PdCl₂ und MeMgCl: Auf eine feste Mischung von 1.50 g [C₅(SiMe₂H)₅]Mn(CO)₃ (3.00 mmol) und 4.30 g PdCl₂ (24 mmol) (Achtung! HCl-Entwicklung) werden i. Vak. 10 ml Benzol kondensiert. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird das entstandene Palladiumpulver abzentrifugiert und die Lösung mittels einer Edelstahlspritzennadel in 30 ml einer 22proz. MeMgCl-Lösung in THF (90 mmol) durch N₂-Überdruck transferiert. Obwohl sich sofort ein weißer Niederschlag bildet, wird weitere 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Grignard-Reagens wird mittels einer 10proz. wäßrigen NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, bis schließlich eine klare gelbe Lösung entsteht. Es wird i. Vak. vollständig zur Trockene gebracht, wobei ein hochviskoses gelbes Öl zurückbleibt. Dieses wird in Hexan aufgenommen und an Kieselgel mit Hexan als Laufmittel chro-

matographiert. Das Eluat wird vollständig zur Trockene gebracht und der Rückstand (Rohausb. 1.30 g) in C₆D₆ aufgenommen. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt eine Zusammensetzung aus 1% **7a**, 90% **7b** und 9% **7c** an. Massenspektrum (EI, 85 °C, Direkteinlaß): C₂₃H₄₅MnO₃Si₅; ber. 564.1596; gef. 564.1598.

- [1] XIV. Mitteilung: K. Sünkel, U. Birk, J. Hofmann, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
- [3] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217; L. M. Engelhard, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1500.
- [4] P. C. Blake, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. L. Atwood, H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 13; M. A. Edelman, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *ibid.* **1987**, *139*, 185.
- [5] C. H. Winter, X.-X. Zhou, M. J. Hey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1808.
- [6] J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *160*, 97.
- [7] P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C 29.
- [8] Kürzlich allerdings gelang die Synthese des [C₅(SiMe₂H)₅]⁻-Anions: A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1144.
- [9] K. Sünkel, J. Hofmann, *Organomet.* **1992**, *11*, 3923.
- [10] K. Sünkel, J. Hofmann, *J. Coord. Chem.*, im Druck.
- [11] W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 55.
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[99/93]