

und 3b zur Verdoppelung der Linienzahl für die Me-Gruppen der *i*Pr-Substituenten an P1 (Tabelle 1).

Tabelle 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b**, δ -Werte (20.0 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.). Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern; (A) bezieht sich auf die an P2 gebundenen, (B) auf die an P1 gebundenen *iPr*-Gruppen.

CH ₃	CH	CH ₂	CO
3a			
21.5 (A) (7.4)	27.6 (A)	40.5 (14.6,	210.2 (20.6, 1.7)
19.6 (A) (1)	(24.6, 8.5)	13.9)	209.4 (25.3, 2.2)
20.5 (B) (4.6)	26.7 (B)		216.9 (47.2, 14.1)
20.4 (B) (4.7)	(20.4, 17.6)		211.9 [a]
3b			
18.9 (A) (1)	28.7 (A)	24.6 (19.8,	214 [b]
18.6 (A) (1.8)	(13.5, 4.8)	11.3)	213 [b]
21.2 (B) (3.6)	37.9 (B)		
	(17.7, 12.0)		

[a] Verbreitetes Signal, Intensitätsverhältnis der Signale ca. 6 : 1 : 1 : 1. [b] Überlappung mehrerer Signale.

In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen werden in den IR-Spektren von 2 und 3 keine Banden für CO-Brücken beobachtet^[6].

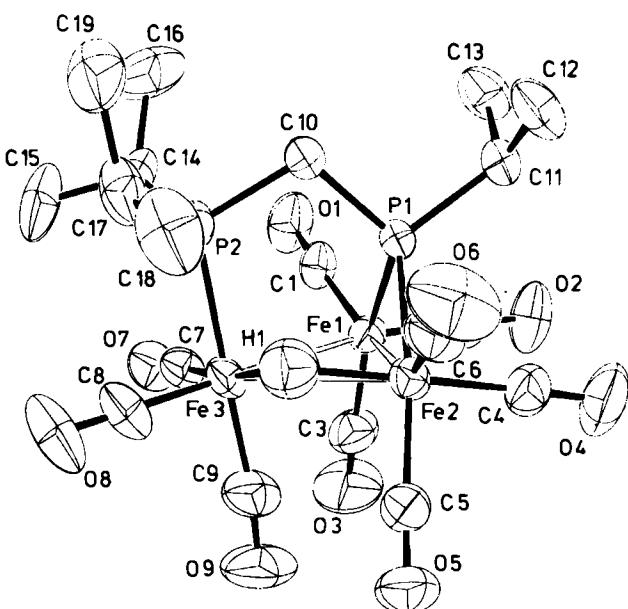


Abb. 1. Struktur von 3b im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe1-Fe2 2.6994(7), Fe1-Fe3 2.7300(7), Fe2-Fe3 2.7993(7), P1-Fe1 2.1779(8), P1-Fe2 2.194(1), P2-Fe3 2.293(1), H1-Fe2 1.70(5), H1-Fe3 1.59(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-C10-P2 107.0(2), Fe1-P1-Fe2 76.26(3), Fe2-H1-Fe3 117(3).

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **3b** bestätigt das Vorliegen des Fe₃P₂C-Skeletts. Die Eisenatome bilden ein Dreieck, dessen kürzeste Kante von der Phosphidogruppe –CH₂(iPr)P überbrückt ist. Durch die Wasserstoffbrücke zwischen den Eisenatomen 2 und 3 ist die Fe₂-Fe₃-Bindung aufgeweitet (Abb. 1). Das Fe–(H)–Fe-System ist als Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung wie im isoelektronischen Os₃(CO)₁₁H₂^[8] zu beschreiben.

Die Umsetzung der Zwischenprodukte **2** mit anderen Carbonylmetall-Verbindungen eröffnet die Möglichkeit, auch Heterometall-Cluster mit der als [2 + 3]-Elektronen-donor fungierenden RR'P—CH₂—PR-Brücke zu synthetisieren.

Eingegangen am 11. April 1984 [Z 798]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 89869-55-6 / **2b:** 89869-60-3 / **3a:** 91239-46-2 / **3b:** 91239-47-3 /
Fe₂(CO)₉: 15321-51-4.

- [1] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99.
 - [2] R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, L. Manojlovic-Muir, A. A. Frew, M. P. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 805.
 - [3] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 161; H. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2322.
 - [4] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 7.30 g (20.1 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 mL *n*-Octan werden 0.69 g (3.35 mmol) **1b** gegeben und innerhalb von 20 min auf 65°C erhitzt. Die intensiv violette Reaktionsmischung wird abfiltriert und auf 0°C abgekühlt. Dabei fallen 1.2 g (57.3%) **3b** als kräftig violette Kristalle aus. **3b** wird aus Petrolether (40/60) bei 0°C umkristallisiert.
 - [6] IR (*n*-Hexan): **2a**: 2059, 2054, 1983, 1962, 1945, 1933; **2b**: 2056, 1989, 1967, 1956, 1943; **3a**: 2069, 2032, 2008, 1994, 1984, 1970, 1957; **3b**: 2068, 2051, 2022, 2009, 1988, 1976, 1962 cm^{-1} .
 - [7] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 8.858(3)$, $b = 16.391(6)$, $c = 18.526 \text{ \AA}$, $\beta = 104.22(2)^\circ$, $V = 2607.6 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.594 \text{ g/cm}^3$; $\text{MoK}\alpha$, 4037 unabhängige Reflexe, $R = 0.034$ für 3128 beobachtete Reflexe ($|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$) und 312 Parameter, $R_w = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2(|F_0|)$). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50842, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [8] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 878.

Genereller Zugang zu neuen Mangan(II)-Halbsandwich-Komplexen**

Von Frank H. Köhler*, Nikolaus Hebendanz, Ulf Thewalt,
Basil Kanellakopulos und Reinhardt Klenze

Zahlreiche diamagnetische und auch einige paramagnetische^[1] Übergangsmetall-Verbindungen mit einem π -gebundenen aromatischen Liganden (Halbsandwich-Komplexe) können als funktionelle Gruppen Moleküle und Molekülfragmente stabilisieren. Obwohl Zwischenstufen „CpMnCl“ durchlaufen worden sind^[2], waren bisher von Mangan(II) keine derartigen Halbsandwich-Verbindungen zu fassen^[3]. Wir berichten über Bildung und Eigenschaften von Verbindungen $CpMnXL_2$ und deren Dimere.

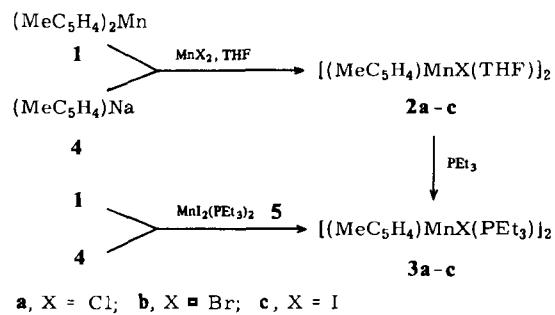
Bis(η -methylcyclopentadienyl)mangan 1 reagiert mit Mangan(II)-halogeniden zu den Verbindungen 2 (Schema 1), in denen der Tetrahydrofuran-(THF)-Ligand leicht durch Triethylphosphoran ersetzt werden kann. Die so erhaltenen Produkte 3 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dipl.-Chem. N. Hebendanz,
Prof. Dr. U. Thewalt [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. Dr. B. Kanellakopulos, Dr. R. Klenze
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe
D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen

[+] Als Guest von der Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tenen Komplexe **3** können auch durch Umsetzen von Methylcyclopentadienylnatrium **4** mit dem kürzlich beschriebenen Bis(trimethylphosphan)mangandiiodid **5**^[4] hergestellt werden (Schema 1). **2a** und **3** sind durch Elementaranalyse gesichert. Alle Komplexe sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.



Schema 1.

Laut Röntgen-Strukturanalyse^[5] ist **3a** dimer, was auch für **2** und **3b,c** gelten sollte. Die Mn-Atome erlangen durch Bildung von Chlorbrücken eine tetraedrische Umgebung (Abb. 1); die zentrale Baueinheit Mn—Cl—Mn*—Cl* ist

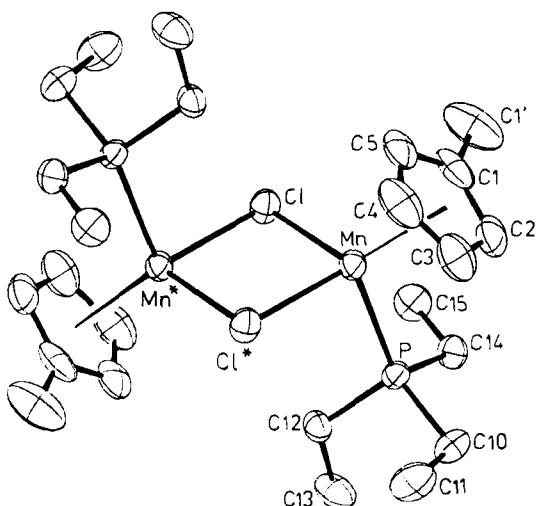


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Mn—Cl 248.2(2), Mn—Cl* 248.0(2), Mn—P 256.7(2), Mn—Z 217.1(10), Mn—Mn* 351.4(2); Cl—Mn—Cl* 89.8, Cl—Mn—P 98.9, Cl*—Mn—P 99.3, Mn—Cl—Mn* 90.2. Z = Zentrum des Fünfrings.

ist nahezu quadratisch und lässt für **3a** ähnlich wie für $[\text{CpCrCl}_2]_2$ ^[1g] Antiferromagnetismus erwarten. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) und einer Molmassenbestimmung von **3c** (790 ± 40 , kryoskopisch in Benzol) liegt in Lösung derselbe Bautyp vor. Die Signale der Methylcyclopentadienyl-Protonen sind ähnlich verschoben wie analoge Signale in $(i\text{PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}$ ^[6], was (bei 303 K) auf zehn ungepaarte Elektronen im Dimer deutet. NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen jedoch Abweichungen vom idealen paramagnetischen Verhalten. Präzisere Auskunft gibt die Messung der magnetischen Suszeptibilität von **3a** (Kristallpulver) zwischen 1.3 und 332.9 K (Abb. 3): **3a** koppelt antiferro-

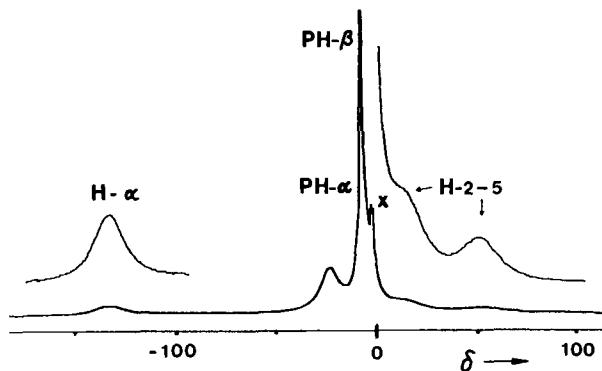


Abb. 2. 200 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3c** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ bei 303 K. Zur Zuordnung vergleiche Abbildung 1; H- α \cong H-1'; PH- α \cong H-10/12/14, PH- β \cong H-11/13/15. X = restliche Methyl-H des Solvens sowie freies PEt3.

magnetisch über Cl-Brücken. Ausgehend von einem magnetisch normalen Komplex können die Daten mit einer Kopplungskonstante $J = -4.7 \text{ cm}^{-1}$ im ganzen Temperaturbereich beschrieben werden.

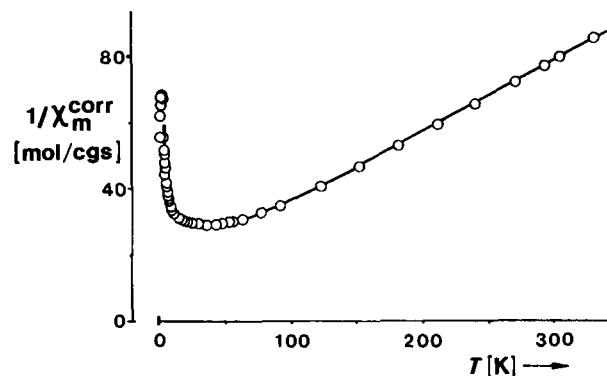
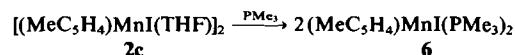


Abb. 3. Inverse molare magnetische Suszeptibilität zwischen 1.3 und 332.9 K.

Nach Umsetzung von **2c** mit Trimethylphosphan haben wir nicht Dimere wie **3**, sondern elementaranalytisch gesichertes **6** isoliert.



6 unterscheidet sich charakteristisch in den paramagnetischen Verschiebungen $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$ ^[7] der Phosphanliganden von **3a-c**, die sehr ähnliche $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$ -Werte aufweisen. Während in den PEt3-Derivaten **3** die koordinative Sättigung durch Dimerisierung erfolgt, ermöglicht demnach das sterisch anspruchslose PMe3^[8] die Bildung des Monomeren. **6** ist somit ein besonders einfaches Beispiel für Mangan(II)-Halbsandwich-Komplexe.

Eingegangen am 27. April 1984 [Z 813]

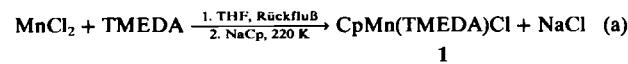
- [1] a) P. C. Bharara, V. D. Gupta, R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5 (1977) 259; neuere Beispiele: b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7295; c) J. Nieman, J. H. Teuben, J. C. Huffmann, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 193; d) M. L. H. Green, R. B. A. Parry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 355; e) U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuß, *Angew. Chem.* 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 131; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 230; f) K. Jonas, V. Wiskamp, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1113; g) F. H. Köhler, R. Cao, K. Ackermann, J. Sedlmair, *ibid.* 38 (1983) 1406.
[2] T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5826; H. Shapiro, US-Pat. 2916504 (1959); E. O. Fischer, S. Breitschaff, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2213.

- [3] Gleichzeitig und unabhängig von unseren Arbeiten gelangten zu diesem Verbindungstyp: J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.
- [4] N. Hebdanz, F. H. Köhler, G. Müller, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] Hellgrüne Kristalle aus THF/Pentan: $C_{24}H_{44}Cl_2Mn_2P_2$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8/2$, $a = 1369.1(3)$, $b = 1531.4(2)$, $c = 1440.2(3)$ pm, $V = 3.019(1) \cdot 10^9$ pm 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.265$ g cm $^{-3}$. Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan; 1611 unabhängige Reflexe ($2\theta < 45^\circ$) mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ν -Scans, $\mu = 10.6$ cm $^{-1}$), Strukturbestimmung mittels Schweratommethode, Verfeinerung mit Einheitsgewichten. Die Mehrzahl der H-Atome wurde lokalisiert und bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt; $R = 0.055$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50945, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. H. Köhler, N. Hebdanz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1261. Der Vergleich ist nur bei hoher Temperatur sinnvoll, da $(iPrC_5H_4)_2Mn$ bei 303 K die breiten Signale des Gleichgewichts magnetisch normal \neq anomalo zeigt.
- [7] 3c: $\delta_{\text{H}}^{1\text{H}}$ (1H) – 22.4 (PH- α), –6.3 (PH- β); 6: $\delta_{\text{H}}^{1\text{H}}$ (1H) – 44.7 (PH- α).
- [8] H. F. Klein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 362.

TMEDA-Addukte von $CpMnCl$ und Manganocen**

Von Jürgen Heck*, Werner Massa und Peter Weinig

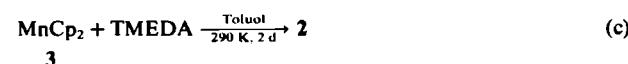
Cyclopentadienylhalogenokomplexe mit Elementen der 4., 5. und 6. Nebengruppen haben interessante magnetische Eigenschaften und sind aufgrund ihrer reaktionsfreudigen Halogenogruppen und ihrer Lewis-Acidität von großer präparativer Bedeutung^[1]. Wir haben nun in einer sehr einfachen Reaktion das basestabilisierte Cyclopentadienylmangan(II)-chlorid hergestellt und isoliert, dessen Methylderivat ($CH_3C_5H_4MnCl$) 1957 als Zwischenstufe bei der Synthese von $(CH_3C_5H_4)Mn(C_6H_6)$ erwähnt wurde^[2]. Da monomere Cyclopentadienylhalogenokomplexe $CpMCl_2$ ($M = Ti, V, Cr$; Cp: Cyclopentadienyl) mit 11–13 Valenzelektronen offenbar ohne Lewis-Basen unter Normalbedingungen nicht isolierbar sind^[1], haben wir äquimolare Mengen von wasserfreiem $MnCl_2$, N,N,N',N' -Tetramethylmethylethyldiamin (TMEDA) und NaCp in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Auf diese Weise entsteht in sehr guten Ausbeuten das luft- und feuchtigkeitsempfindliche $CpMn(TMEDA)Cl$ 1^[3,4] [Reaktion (a)].



Bei Versuchen, TMEDA durch Erwärmen im Hochvakuum abzuspalten, entsteht kein $CpMnCl$, sondern 2 als Sublimat [Reaktion (b)].



2 bildet sich auch durch Reaktion von Manganocen 3 mit TMEDA in Toluol in fast quantitativer Ausbeute^[5] [Reaktion (c)].



[*] Dr. J. Heck, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, cand. chem. P. Weinig
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Magnetische Messungen mit der NMR-Methode in Lösung^[6] und ESR-Untersuchungen^[7] weisen 1 und 2 als high-spin-Komplexe aus.

Wie bei 3 findet man in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das Cp-Signal von 1 bei höherem Feld als das Methyldesignal von Toluol^[9], während die Signale des TMEDA-Liganden in 1 und 2 tieffeldverschoben sind (Abb. 1). Wegen des Paramagnetismus von 1 und 2 ($S = 5/2$) zeigen die δ^{para} -Werte charakteristische Temperaturabhängigkeiten (Abb. 1)^[10].

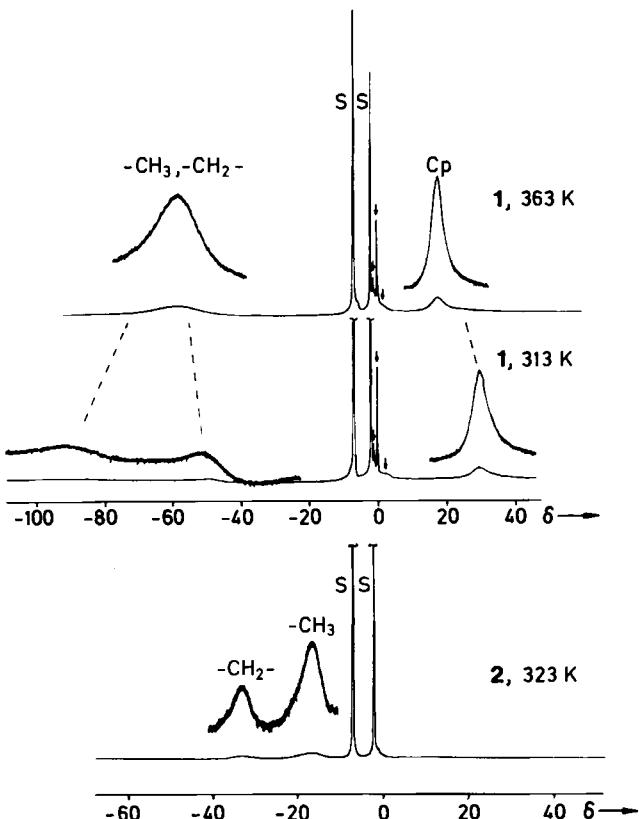


Abb. 1. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1 und 2 in $[D_6]\text{Toluol} (=S)$; ↓ Verunreinigungen.

Mn bildet in 2 nach der Röntgen-Strukturanalyse eine η^5 - sowie eine η^1 -Bindung zu den Cp-Ringen (Abb. 2); es liegt keine gewinkelte Sandwichstruktur mit zwei η^5 -gebundenen Cp-Ringen wie im Pyridinaddukt des propano-verbrückten Manganocens^[11] vor. Der mittlere Abstand des Zentralmetalls von den C-Atomen des η^5 -Cp-Rings (250.7 pm, Tabelle 1) entspricht einer ionischen Bindung^[11a]. Überraschenderweise zeigt der η^1 -gebundene Cp-Ring keine Bindungsalternanz^[12] (Tabelle 1), sondern ähnliche CC-Bindungslängen wie im Cp-Ring des ionischen Na(TMEDA)Cp ^[13]. Neben dem relativ kleinen Winkel ($Mn-C11$ -Ebene C11–C15 (100.2°, Tabelle 1) sowie dem Winkel zwischen der Ebene C11–C15 und dem an C11 gebundenen H-Atom (13°) beobachtet man in 2 einen gegenüber kovalenten Mn-C-Bindungen deutlich größeren Mn-C11-Abstand, der den ebenfalls ionischen Charakter der Mn- η^1 -Cp-Bindung zeigt. Dadurch werden Ähnlichkeiten mit einem Ausschnitt aus der Kettenstruktur von Cp_2Mn deutlich^[14]. Die beiden N-Atome des TMEDA-Liganden besetzen zwei weitere Koordinationsstellen an Mn^{II}, so daß in 2 ein stark verzerrte Tetraederstruktur vorliegt. Die ESR-Befunde an eingefrorenen Lösungen von 2^[7] und die magnetischen Befunde in Lösung sind mit dieser Struktur in Einklang.