

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 *i*Pr-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] Verbreitertes 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].

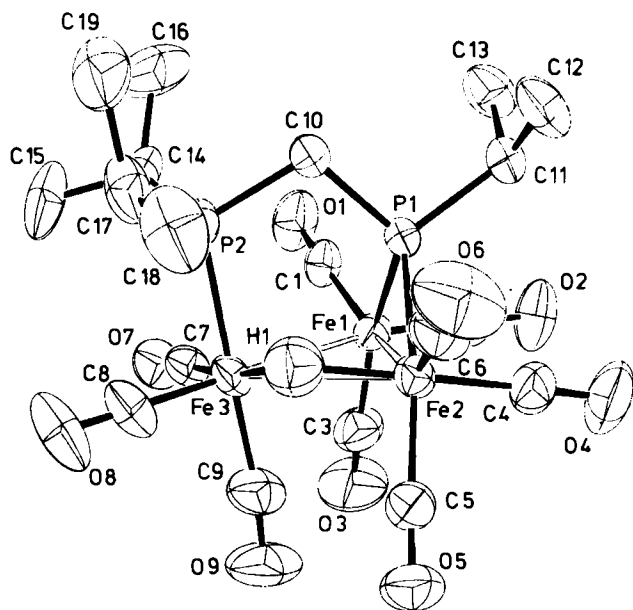


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe1-Fe2 2.6994(7), Fe1-Fe3 2.7300(7), Fe2-Fe3 2.7993(7), P1-Fe1 2.1779(8), P1-Fe2 2.194(1), P2-Fe3 2.293(1), H1-Fe2 1.70(5), H1-Fe3 1.59(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-C10-P2 107.0(2), Fe1-P1-Fe2 76.26(3), Fe2-H1-Fe3 117(3).

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **3b** bestätigt das Vorliegen des $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{C}$ -Skeletts. Die Eisenatome bilden ein Dreieck, dessen kürzeste Kante von der Phosphidogruppe $-\text{CH}_2(\text{iPr})\text{P}$ 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 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$ ^[8] zu beschreiben.

Die Umsetzung der Zwischenprodukte **2** mit anderen Carbonylmittel-Verbindungen eröffnet die Möglichkeit, auch Heterometall-Cluster mit der als $[2+3]$ -Elektronen-donor fungierenden $\text{RR}'\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}$ -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 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 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 Petroether (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, $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 8.858(3)$, $b = 16.391(6)$, $c = 18.526$ Å, $\beta = 104.22(2)^\circ$, $V = 2607.6$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.594$ g/cm³; M_{okt} , 4037 unabhängige Reflexe, $R = 0.034$ für 3128 beobachtete Reflexe ($|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$) und 312 Parameter, $R_w = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2(|F_o|)$). - 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 Hebdanz, Ulf Thewalt, Basil Kanellakopoulos und Reinhardt Klenze

Zahlreiche diamagnetische und auch einige paramagnetische^[1] Übergangsmittel-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 Triethylphosphan ersetzt werden kann. Die so erhal-

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dipl.-Chem. N. Hebdanz,

Prof. Dr. U. Thewalt [†]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

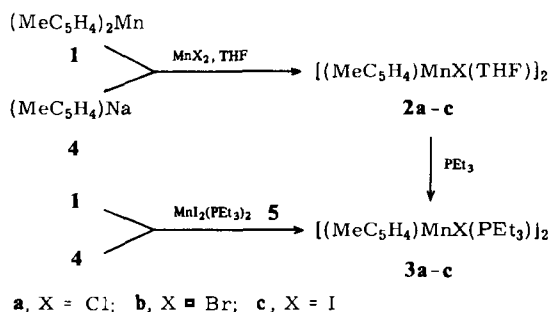
Prof. Dr. B. Kanellakopoulos, Dr. R. Klenze

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen

[†] Als Gast 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(triethylphosphan)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*

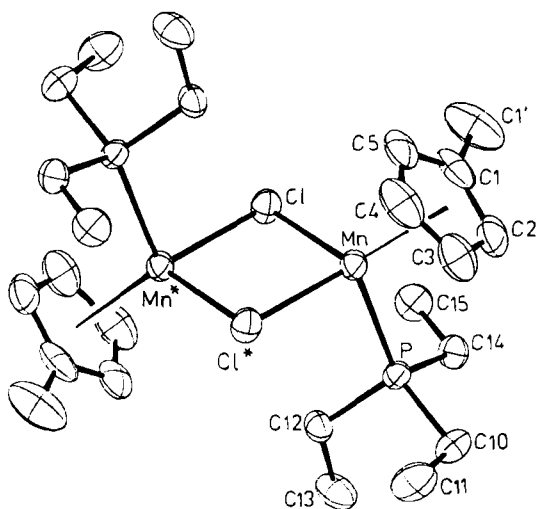


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mn–Cl 248.2(2), Mn–Cl* 248.0(2), Mn–P 256.7(2), Mn–Z 217.1(10), Mn–Mn* 351.4(2); Cl–Mn–Cl* 89.8, Cl–Mn–P 98.9, Cl*–Mn–P 99.3, Mn–Cl–Mn* 90.2. Z = Zentrum des Fünfrings.

ist nahezu quadratisch und läßt für **3a** ähnlich wie für [CpCrCl₂]₂^[1a] Antiferromagnetismus erwarten. Nach dem ¹H-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 (iPrC₅H₄)₂Mn^[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-

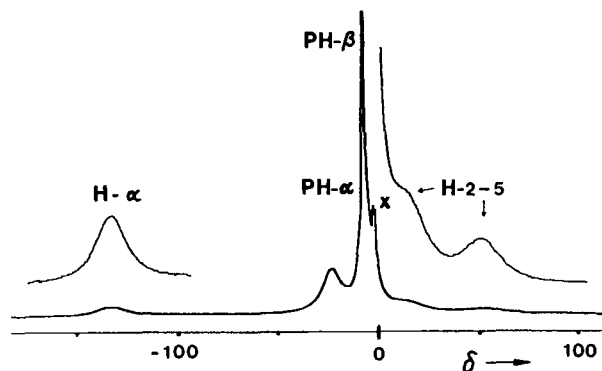


Abb. 2. 200 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **3c** in CD₃C₆D₅ bei 303 K. Zur Zuordnung vergleiche Abbildung 1; H-α ≡ H-1', PH-α ≡ H-10/12/14, PH-β ≡ H-11/13/15. X = restliche Methyl-H des Solvens sowie freies PEt₃.

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.

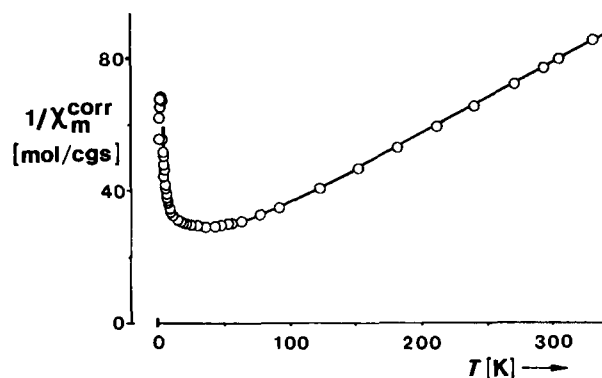
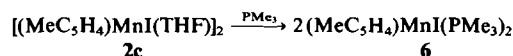


Abb. 3. Inverse molare magnetische Suszeptibilität zwischen 1.3 und 332.9 K.

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 anspruchslosere PMe₃^[8] die Bildung des Monomers. **6** ist somit ein besonders einfaches Beispiel für Mangan(II)-Halbsandwich-Komplexe.

Eingegangen am 27. April 1984 [Z 813]

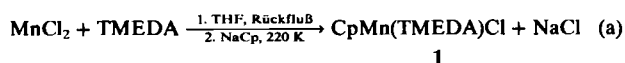
- [1] a) P. C. Bharara, V. D. Gupta, R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5 (1977) 259; neuere Beispiele: b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7295; c) J. Nieman, J. H. Teuben, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 193; d) M. L. H. Green, R. B. A. Pardy, *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. Breitschaft, *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, $V=3.019(1) \cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.265$ g cm⁻³. $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan; 1611 unabhängige Reflexe ($2\theta < 45^\circ$) mit $I \geq 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, $\mu=10.6$ cm⁻¹), Strukturbestimmung mittels Schweratommethode, Verfeinerung mit Einheitsgewichten. Die Mehrzahl der H-Atome wurde lokalisiert und bei den F_o -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 \rightleftharpoons anomal zeigt.
- [7] $3c$: $\delta_{590}^{55Mn}(^1H) - 22.4$ (PH- α), -6.3 (PH- β); 6 : $\delta_{590}^{55Mn}(^1H) - 44.7$ (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

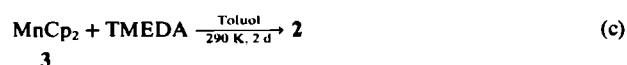
Cyclopentadienylhalogenokomplexe mit Elementen der 4., 5. und 6. Nebengruppen haben interessante magnetische Eigenschaften und sind aufgrund ihrer reaktionsfreudigen Halogengruppen und ihrer Lewis-Acidität von großer präparativer Bedeutung^[1]. Wir haben nun in einer sehr einfachen Reaktion das basestabilisierte Cyclopentadienylmangan(II)-chlorid hergestellt und isoliert, dessen Methylderivat $(CH_3C_5H_4)MnCl$ 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' -Tetramethylethyldiamin (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 ¹H-NMR-Spektren das Cp-Signal von 1 bei höherem Feld als das Methylsignal 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].

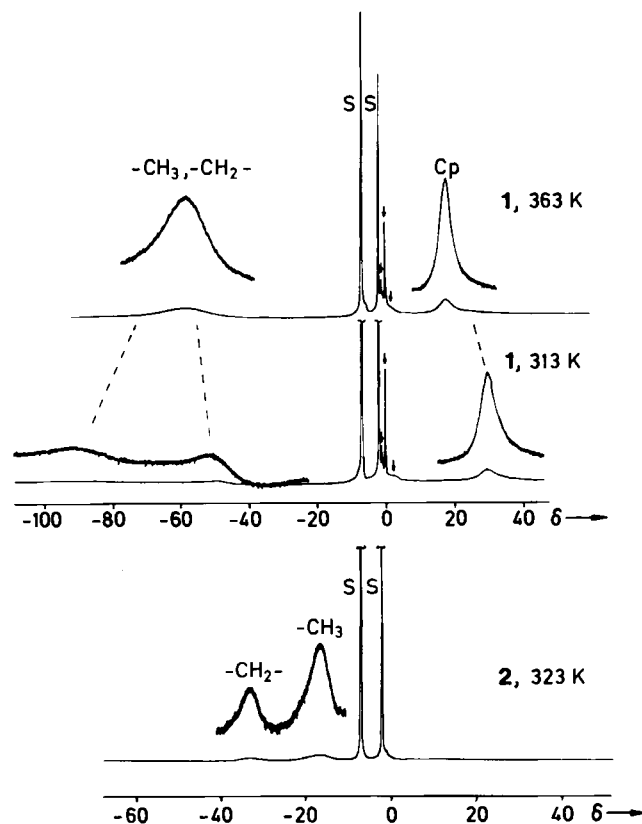


Abb. 1. 400 MHz-¹H-NMR-Spektren von 1 und 2 in $[D_8]$ Toluol (—S); ↓ Verunreinigungen.

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^2 -gebundenen Cp-Ringen wie im Pyridinaddukt des propanoverbrückten 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.