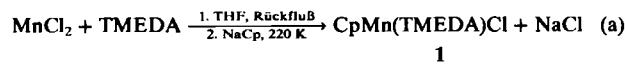


- [3] Gleichzeitig und unabhängig von unseren Arbeiten gelangten zu diesem Verbindungstyp: J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.
- [4] N. Hebdanz, F. H. Köhler, G. Müller, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] Hellgrüne Kristalle aus THF/Pentan:  $C_{24}H_{44}Cl_2Mn_2P_2$ , 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,  $\omega$ -Scan; 1611 unabhängige Reflexe ( $2\theta < 45^\circ$ ) mit  $I > 2\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\nu$ -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- $\alpha$ ), –6.3 (PH- $\beta$ ); 6:  $\delta_{\text{H}}^{1\text{H}}$  (1H) – 44.7 (PH- $\alpha$ ).
- [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

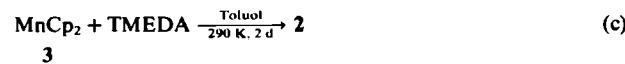
Cyclopentadienylhalogenokomplexe mit Elementen der 4., 5. und 6. Nebengruppen haben interessante magnetische Eigenschaften und sind aufgrund ihrer reaktionsfreudigen Halogenogruppen und ihrer Lewis-Acidität von großer präparativer Bedeutung<sup>[1]</sup>. Wir haben nun in einer sehr einfachen Reaktion 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<sup>[2]</sup>. Da monomere Cyclopentadienylhalogenokomplexe  $CpMCl_2$  ( $M = Ti, V, Cr$ ; Cp: Cyclopentadienyl) mit 11–13 Valenzelektronen offenbar ohne Lewis-Basen unter Normalbedingungen nicht isolierbar sind<sup>[1]</sup>, 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<sup>[3,4]</sup> [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<sup>[5]</sup> [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<sup>[6]</sup> und ESR-Untersuchungen<sup>[7]</sup> 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<sup>[9]</sup>, 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  $\delta^{\text{para}}$ -Werte charakteristische Temperaturabhängigkeiten (Abb. 1)<sup>[10]</sup>.

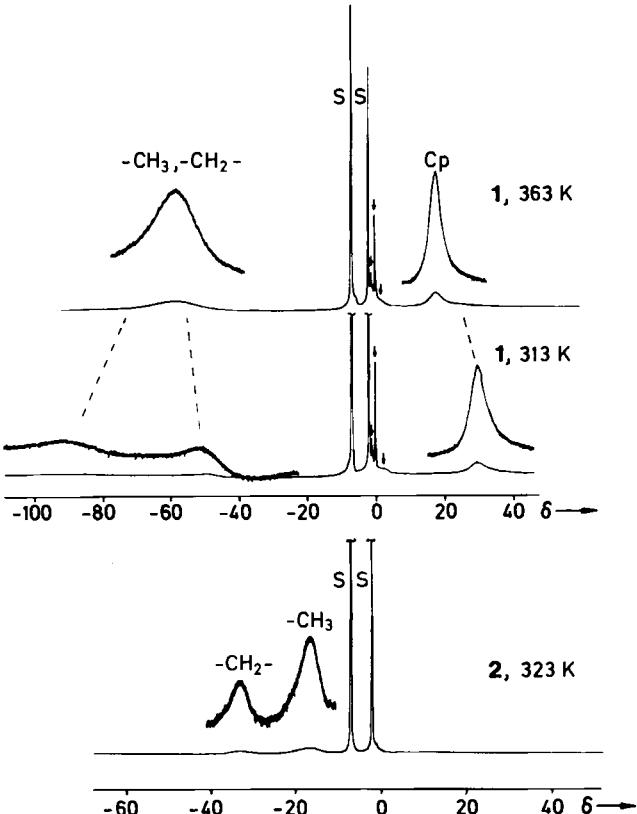


Abb. 1. 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1 und 2 in  $[D_6]\text{Toluol} (=S)$ ; ↓ Verunreinigungen.

Mn bildet in 2 nach der Röntgen-Strukturanalyse eine  $\eta^5$ - sowie eine  $\eta^1$ -Bindung zu den Cp-Ringen (Abb. 2); es liegt keine gewinkelte Sandwichstruktur mit zwei  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ringen wie im Pyridinaddukt des propano-verbrückten Manganocens<sup>[11]</sup> vor. Der mittlere Abstand des Zentralmetalls von den C-Atomen des  $\eta^5$ -Cp-Rings (250.7 pm, Tabelle 1) entspricht einer ionischen Bindung<sup>[11a]</sup>. Überraschenderweise zeigt der  $\eta^1$ -gebundene Cp-Ring keine Bindungsalternanz<sup>[12]</sup> (Tabelle 1), sondern ähnliche CC-Bindungslängen wie im Cp-Ring des ionischen  $\text{Na(TMEDA)Cp}$ <sup>[13]</sup>. 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- $\eta^1$ -Cp-Bindung zeigt. Dadurch werden Ähnlichkeiten mit einem Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $Cp_2Mn$  deutlich<sup>[14]</sup>. Die beiden N-Atome des TMEDA-Liganden besetzen zwei weitere Koordinationsstellen an Mn<sup>II</sup>, so daß in 2 ein stark verzerrte Tetraederstruktur vorliegt. Die ESR-Befunde an eingefrorenen Lösungen von 2<sup>[7]</sup> und die magnetischen Befunde in Lösung sind mit dieser Struktur in Einklang.

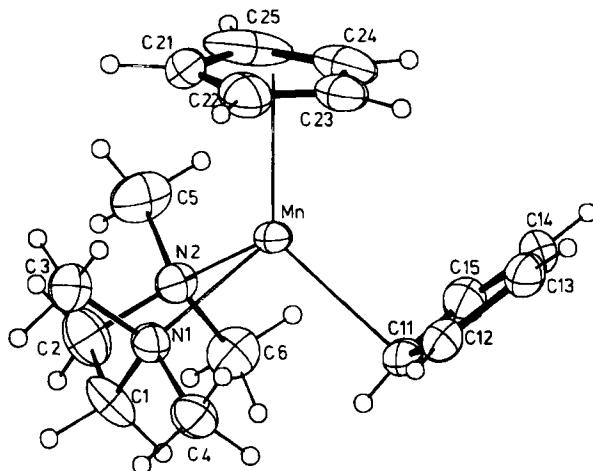


Abb. 2. Struktur von  $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$  im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Raumgruppe  $P_{2_1}/n$ ,  $Z=4$ ,  $a=1237.4(3)$ ,  $b=969.4(1)$ ,  $c=1342.3(1)$  pm,  $\beta=101.24^\circ$ .  $R_w=0.038$  (Gewichte  $w=1/2a^2(F_0)$  für 1445 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 2\sigma$ ; CAD4, Enraf-Nonius, Mo $K\alpha$ -Strahlung). Wichtige Bindungsängste und -winkel in Tabelle 1. – Maximale Abweichung der C-Atome aus den Cp-Ringen von „besten Ebenen“ 0.6 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50925, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$  2. Z = Zentrum des  $\eta^5$ -Cp-Rings C21–C25.

	Mn-C11	Mn-C21	256.6(6)	Z-Mn-C11	131.9
Mn-C12	283.2(5)	Mn-C22	252.7(6)	Z-Mn-N1	116.8
Mn-C13	348.7(5)	Mn-C23	245.7(6)	Z-Mn-N2	118.0
Mn-C14	350.0(6)	Mn-C24	244.3(7)	C11-Mn-N1	97.9
Mn-C15	284.6(5)	Mn-C25	254.0(8)	C11-Mn-N2	99.9
Mittel	299.7	Mittel	250.7	N1-Mn-N2	78.6
		Mn-Z	222.3	Mittel	107.2
Mn-N1	233.8(5)	Mn-N2	235.4(5)		
C11-C12	139.8(8)	C21-C22	135.2(10)		
C12-C13	137.9(9)	C22-C23	133.9(9)		
C13-C14	137.1(9)	C23-C24	134.2(10)		
C14-C15	137.7(9)	C24-C25	138.5(12)		
C15-C11	141.5(9)	C25-C21	140.1(11)		
Mittel	138.8	Mittel	136.4		
(Mn-C11)-Ebene C11–C15	100.2	(Mn-Z)-Ebene C21–C25	93.6		

Eingegangen am 8. Mai,  
in veränderter Fassung am 18. Juni 1984 [Z 824]

- [1] a) R. S. P. Coutts, R. L. Martin, P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 2533; b) E. O. Fischer, S. Vigoureux, P. Kuzel, *Chem. Ber.* 93 (1960) 701; c) F. H. Köhler, R. de Cao, K. Ackermann, J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1406; d) J. Nieman, J. W. Pattiasina, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 157, zit. Lit.
- [2] T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5826.
- [3] Unter  $O_2$ - und  $H_2O$ -Ausschluß werden 8.19 g (65.1 mmol) wasserfreies  $MnCl_2$  und 9.7 mL (65.1 mmol) TMEDA in THF 3 h unter Rückfluß geführt. Man tropft nach Abkühlen auf 220 K eine Lösung von 5.13 g (65.1 mmol) NaCp in THF zu, läßt nach 3 h auf Raumtemperatur erwärmen, engt zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand bei 340 K mit 500 mL Toluol. Nach Abkühlen auf 250 K über 3 d können 15.3 g (86%) 1 als hellgrüne Kristalle isoliert werden.
- [4] Unabhängig und gleichzeitig haben Köhler et al. ein dimeres, mit  $PEt_3$  stabilisiertes Methylcyclopentadienylmangan(II)chlorid synthetisiert; F. H. Köhler, N. Hebdanz, U. Thewalt, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.
- [5] Die Suspension von 5 mmol nach (c) erhaltenem 2 wird bei 340 K mit 250 mL Toluol extrahiert (Ausbeute: 94.6%). Das nahezu farblose, kri-stalline 2 zerstetzt sich durch Spuren von Luft zu dunkelbraunen Produkten.
- [6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003. Lösungsmittel: Toluol. 1:  $\mu_{eff}^{ESR}=5.9$ ; 2:  $\mu_{eff}^{ESR}=5.5$  B.M.
- [7] Lösungen von 1 in Toluol liefern bei 4 K ein starkes ESR-Signal bei  $g \approx 5.8$  mit einer  $^{55}\text{Mn}$ -HFS und einem Linienabstand von 81–84 G so-

wie schwache Signale für  $g > 6$ . Bei 115 K tritt ein intensives Signal für  $g = 2.02$  ohne HFS auf. Das ESR-Spektrum von 2 bei 115 K enthält die charakteristischen Signale verzerrter Tetraeder vom Typ  $Mn_A_2B_2$  [8]. In flüssiger Lösung werden für 1 und 2 ESR-Signale ohne HFS beobachtet: 1:  $g_{iso}=2.001$ ; 2:  $g_{iso}=2.010$ .

- [8] R. D. Dowsing, J. F. Gibson, M. Goodgame, P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1133.
- [9] D. A. Levy, L. E. Orgel, *Mol. Phys.* 3 (1960) 583.
- [10] Die Cp-Signale von 2 können vermutlich wegen zu großer Linienbreite nicht beobachtet werden. Die Geradengleichungen für die Temperatur-abhängigkeit der reduzierten Verschiebungen  $\delta(g=\delta^{par}(T/298))$  einzelner Protonensorten lauten:  $\delta(\text{Cp}(1)) = -0.19 T + 89$  ( $243 < T < 363$ );  $\delta(\text{CH}_2(2)) = 0.40 T - 147$ ,  $\delta(\text{CH}_2(2)) = 0.02 T - 43$  ( $290 < T < 363$ ).
- [11] a) J. T. Weed, M. F. Rettig, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6510; b) siehe auch: C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2033.
- [12] J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, B. R. Stults, *Inorg. Chim. Acta* 17 (1976) L31; M. Birkhan, P. Krommes, W. Massa, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 161.
- [13] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* 175 (1979) 21.
- [14] W. Bünder, E. Weiss, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 1235.

## Ein stereochemischer Beweis für den Zweistufen-Mechanismus der Dihalogencarben-Addition\*\*

Von Eckehard V. Dehmlow\* und Roland Kramer

Singulett-Halogencarbene reagieren mit Alkenen generell unter *cis*-Addition, die oft als konzertiert (einstufig) angesehen wird. Neuere kinetische Daten über Additionen von  $CCl_2$ ,  $CBr_2$  und  $C_6H_5CCl$  wurden jedoch so interpretiert, daß sich intermediär reversibel ein Ladungsauftragungskomplex bildet<sup>[1–3]</sup>. Diese Befunde stützen den ursprünglich von Skell et al. für  $CX_2$  bereits 1956 postulierten Zweistufen-Mechanismus<sup>[4]</sup>. Produkte, die eine derartige Zwischenstufe erfordern, sind uns bei Halogencarben-Reaktionen<sup>[5]</sup> nur in drei Fällen bekannt<sup>[6–8]</sup>. Für die Umsetzung von *trans*-Cycloocten 1 mit  $CBr_2$  ist 1970 einmal die stereospezifische Bildung von 3b<sup>[9]</sup> und einmal die Bildung von viel 3b neben wenig 4b berichtet worden, wobei unter den Reaktionsbedingungen partielle Isomerisierung 1 → 2 eintreten soll<sup>[8]</sup>.

Mit der 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist es heute leicht, *trans*- und *cis*-Cycloocten 1 bzw. 2<sup>[10]</sup> sowie die Addukte 3a, b und 4a, b auf Reinheit zu prüfen<sup>[11]</sup>. Gemische aus 3 und 4 können auch durch Kapillargaschromatographie<sup>[12]</sup> analysiert werden. Wir fanden, daß  $(\pm)$ -1 mit phasentransfer-katalytisch (PTC) erzeugtem  $CCl_2$  (konz.  $NaOH/HCCl_3$ /Methyltriocetylammmoniumchlorid (Aliquat 336)) bereits nach 10 min vollständig und stereospezifisch zu  $(\pm)$ -3a umgesetzt ist. Bei der analogen Reaktion mit  $HCBr_3/EtOH$  (Spur) ist nach 10 min (30–40% Umsatz) ein Gemisch aus 3b und 4b (92:8) entstanden; dabei fand eine *cis/trans*-Isomerisierung des Alkens statt ( $1:2 \approx 8:9$ ). Nach 30 min (80–90% Umsatz) liegen 3b und 4b im Verhältnis 77:23 vor, und das unumgesetzte Alken besteht zu etwa 90% aus 2. *trans*-Cycloocten 1 lagert sich beim Rühren mit Tetrabutylammoniumbromid/ $NaOH$  oder mit Aliquat 336/ $NaOH$  in  $CD_2Cl_2$  nicht in 2 um. 3b ist unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls stabil, und Luftsauerstoff beeinflußt die Reaktion nicht.

Alle Befunde lassen sich nur erklären, wenn das Auftreten von Zwischenprodukten (ZP) und der in Schema 1

[\*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, Dipl.-Chem. R. Kramer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.