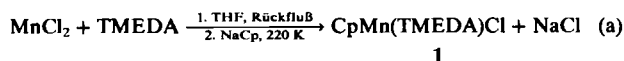


- [3] Gleichzeitig und unabhängig von unseren Arbeiten gelangten zu diesem Verbindungstyp: J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.
- [4] N. Hebdanz, F. H. Köhler, G. Müller, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] Hellgrüne Kristalle aus THF/Pentan:  $C_{24}H_{44}Cl_2Mn_2P_2$ , 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<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.265$  g cm<sup>-3</sup>.  $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan; 1611 unabhängige Reflexe ( $2\theta < 45^\circ$ ) mit  $I \geq 2\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans,  $\mu=10.6$  cm<sup>-1</sup>), 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- $\alpha$ ),  $-6.3$  (PH- $\beta$ );  $6$ :  $\delta_{590}^{55Mn}(^1H) - 44.7$  (PH- $\alpha$ ).
- [8] H. F. Klein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 362.

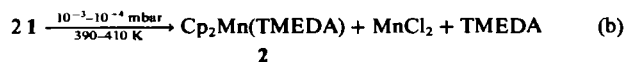
## TMEDA-Addukte von CpMnCl und Manganocen\*\*

Von Jürgen Heck\*, Werner Massa und Peter Weinig

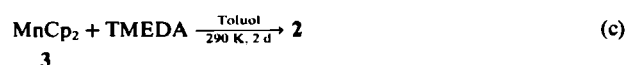
Cyclopentadienylhalogenokomplexe mit Elementen der 4., 5. und 6. Nebengruppen haben interessante magnetische Eigenschaften und sind aufgrund ihrer reaktionsfreudigen Halogengruppen und ihrer Lewis-Acidität von großer präparativer Bedeutung<sup>[1]</sup>. Wir haben nun in einer sehr einfachen Reaktion das basestabilisierte Cyclopentadienylmangan(II)-chlorid hergestellt und isoliert, dessen Methylderivat  $(CH_3C_5H_4)MnCl$  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  $MnCl_2$ ,  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin (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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren das Cp-Signal von **1** bei höherem Feld als das Methylsignal 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>.

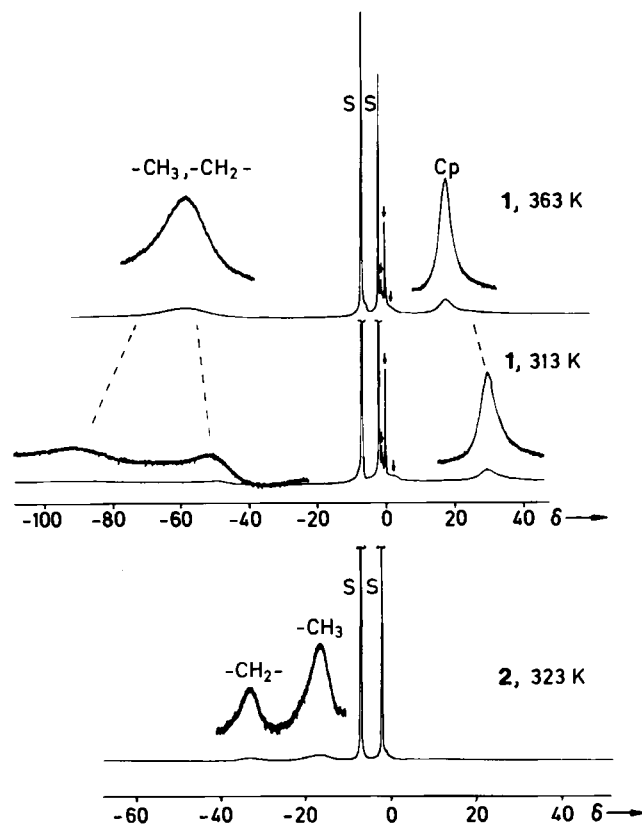


Abb. 1. 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und **2** in  $[D_8]$ Toluol (—S; ↓ Verunreinigungen).

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  $\eta^2$ -gebundenen Cp-Ringen wie im Pyridinaddukt des propanoverbrückten 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  $Na(TMEDA)Cp$ <sup>[13]</sup>. Neben dem relativ kleinen Winkel (Mn-C11)-Ebene C11–C15 ( $100.2^\circ$ , Tabelle 1) sowie dem Winkel zwischen der Ebene C11–C15 und dem an C11 gebundenen H-Atom ( $13^\circ$ ) 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  $Mn^{II}$ , 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.

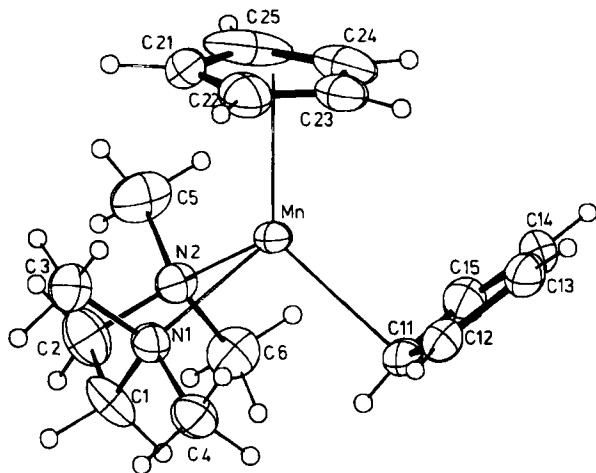


Abb. 2. Struktur von  $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$  im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $a=1237.4(3)$ ,  $b=969.4(1)$ ,  $c=1342.3(1)$  pm,  $\beta=101.24^\circ$ ,  $R_w=0.038$  (Gewichte  $w=1/2\sigma^2(F_o)$ ) für 1445 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 2\sigma$ ; CAD4, Enraf-Nonius,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Wichtige Bindungslängen 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-Leopoldsdafen 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	232.0(5)	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. B38* (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  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluß werden 8.19 g (65.1 mmol) wasserfreies  $\text{MnCl}_2$  und 9.7 mL (65.1 mmol) TMEDA in THF 3 h unter Rückfluß gerührt. 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  $\text{PEt}_3$  stabilisiertes Methylcyclopentadienylmangan(II)chlorid synthetisiert; F. H. Köhler, N. Hebenanz, 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, kristalline 2 zersetzt sich durch Spuren von Luft zu dunkelbraunen Produkten.
- [6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003. Lösungsmittel: Toluol. 1:  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Hf}} = 5.9$ ; 2:  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Hf}} = 5.5$  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  $\text{MnA}_2\text{B}_2$  [8]. In flüssiger Lösung werden für 1 und 2 ESR-Signale ohne HFS beobachtet: 1:  $g_{\text{iso}} = 2.001$ ; 2:  $g_{\text{iso}} = 2.010$ .

- [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 Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen  $\delta(\delta = \delta^{\text{param}}(T/298))$  einzelner Protonensorten lauten:  $\delta(\text{Cp}(1)) = -0.19 T + 89$  ( $243 < T < 363$ );  $\delta(\text{CH}_3(2)) = 0.40 T - 147$ ,  $\delta(\text{CH}_2(2)) = 0.02 T - 43$  ( $290 < T < 363$ ).
- [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. Hursthouse, *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. Bänder, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1235.

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

Von Eckehard V. Dehmlow\* und Roland Kramer

Singulett-Halogenacben reagieren mit Alkenen generell unter *cis*-Addition, die oft als konzertiert (einstufig) angesehen wird. Neuere kinetische Daten über Additionen von  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}$  wurden jedoch so interpretiert, daß sich intermediär reversibel ein Ladungsübertragungskomplex bildet<sup>[1–3]</sup>. Diese Befunde stützen den ursprünglich von Skell et al. für  $\text{CX}_2$  bereits 1956 postulierten Zweistufen-Mechanismus<sup>[4]</sup>. Produkte, die eine derartige Zwischenstufe erfordern, sind uns bei Halogenacben-Reaktionen<sup>[5]</sup> nur in drei Fällen bekannt<sup>[6–8]</sup>. Für die Umsetzung von *trans*-Cycloocten 1 mit  $\text{CBr}_2$  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  $1 \rightarrow 2$  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  $\text{CCl}_2$  (konz. NaOH/ $\text{HCCl}_3$ /Methyltriocetylammmoniumchlorid (Aliquat 336)) bereits nach 10 min vollständig und stereospezifisch zu ( $\pm$ )-3a umgesetzt ist. Bei der analogen Reaktion mit  $\text{HCB}_2/\text{EtOH}$  (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 Tetrabutylammmoniumbromid/NaOH oder mit Aliquat 336/NaOH in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nicht in 2 um. 3b ist unter den Reaktionsbedingungen gleichfalls 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.