

wa 67.6°. Das mittlere der drei N-Atome (N2) ist deutlich schwächer gebunden als die beiden terminalen, da sein freies Elektronenpaar nicht optimal zum Na<sup>+</sup>-Ion hin ausgerichtet werden kann. Vergleichende Betrachtungen<sup>[18]</sup> zeigen, daß mit chelatbildenden Diaminen N-Metall-N-Winkel von 80–87° in Organolithium- und von 67–77° in Organonatriumverbindungen auftreten. In Übereinstimmung damit soll nach Stucky et al.<sup>[9]</sup> bei tmeda-Komplexen der N-M-N-

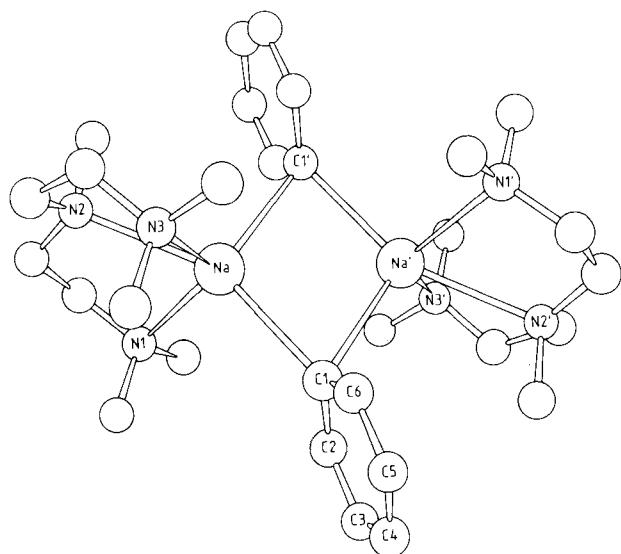


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. ORTEP des zentrosymmetrischen Moleküls. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Na-C1 265.8 (4), Na-C1' 268.2 (6), Na-N1 264.6 (3), Na-N2 271.2 (3), Na-N3 260.9 (3), Na-Na' 323.7 (3), C-C (Phenyl) 138.6 (Mittelwert, min. 134.4, max. 141.0), N-C 145.3 (Mittelwert, min. 142.9, max. 148.7); Na-C1-Na' 74.6, C1-Na-C1' 105.4, N1-Na-N2 67.6, N2-Na-N3 67.7, N1-Na-N3 119.1 (1), C1-Na-N1 102.5 (1), C1-Na-N3 99.7 (1), C2-C1-C6 111.7 (3), C1-C2-C3 124.3 (4), C2-C3-C4 120.8 (4), C3-C4-C5 119.3 (5), C4-C5-C6 119.0 (4), C5-C6-C1 124.9 (4).

Winkel für M = Li 85 und für M = K 56° betragen. Wie in anderen Phenyl-Metall-Verbindungen sind die Phenylringe in **4** zwar planar, jedoch weichen die C-C-C-Winkel deutlich von 120° ab; für das dem Metallatom unmittelbar benachbarte C-Atom (C1) beträgt der Winkel nur 111.7°.

#### Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas und mit sorgfältig von Wasser befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Synthese von Phenylnatrium gemäß Gleichung (a) [2] empfiehlt es sich, das eingesetzte NaOrBu zuvor umzukristallisieren; Sublimation ergibt bei beträchtlichen Substanzverlusten ein weniger reines Produkt.

Man suspendiert 0.25 g (2.5 mmol) NaPh (enthält ca. 7.3 Mol-% LiPh = 0.6 Gew.-% Li) in 30 mL Hexan und bringt sie durch Zugabe von 1.2 mL (5.8 mmol) wasserfreiem pmdta in Lösung. Gegen Ende der Zugabe fällt ein Teil des bereits in Lösung gegangenen Phenylnatriums als weißes Pulver wieder aus. Die überstehende, intensiv rote Lösung wird abpipettiert und ergibt nach Kühlen auf – 30 °C 1.17 g (17%) grobkristallines **4** in hellbraunen, pyrophoren Quadern (korrekte Analysenwerte für Na, C, H, N). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus der Mutterlauge bei 8 °C erhalten.

Eingegangen am 7. November 1988 [Z 3040]

CAS-Registry-Nummer:  
4: 119503-02-5.

- [1] F. S. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 2753; W. Schlenk, J. Holtz, *ibid.* 50 (1917) 262.
- [2] G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) C1.
- [3] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320.
- [4] D. Thönes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
- [5] a) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 222; *Angew.*

*Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 215; b) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 6 (1987) 2371.

- [6] U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.

[7] Röntgenstrukturanalyse von **4**: Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (monoklin), *a* = 1001.6 (4), *b* = 1219.2 (5), *c* = 1476.7 (6) pm,  $\beta$  = 92.93 (3)°, 293 K,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.01 \text{ g cm}^{-3}$ , *Z* = 2, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Strukturbestimmung mit Direkten Methoden (SHELXS-84 [10]), Verfeinerung bis *R* = 0.052 (ungewichtet) 1611 symmetrieeinabhängige und signifikante Reflexe im Bereich  $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$  ( $|F| > 5\sigma(F)$ ). Anisotrope Temperaturfaktoren für Na, C, N; H-Atome auf berechneten Positionen mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor. Zahl der verfeinerten Parameter 173. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53692, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] U. Schümann, *Dissertation*, Universität Hamburg 1987.

- [9] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.

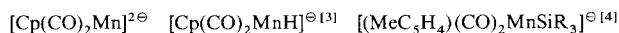
- [10] G. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.

## $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-H})\}^\ominus$ , ein neues, vielseitiges Reagens \*\*

Von Karl Plößl, Gottfried Huttner \* und Laszlo Zsolnai

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Das  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment ist eine vielseitig verwendbare 16-Elektronenspezies.  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Derivate werden in der Regel durch Ersatz schwach gebundener Liganden L aus  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnL}$  erhalten (z. B. L = THF<sup>[1, 2]</sup>). Anionische Ausgangsstoffe für den Aufbau von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexen fehlten dagegen bisher. Über die Eignung der erst seit kurzem bekannten Anionen **1**–**3** für den Aufbau von Kom-



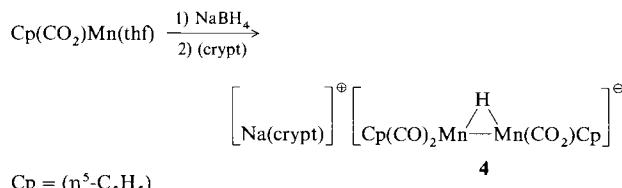
1

2

3

plexen mit ungewöhnlichen Liganden aus der Stickstoffgruppe ist bisher nicht berichtet worden<sup>[5]</sup>.

Wir fanden nun, daß die Titelverbindung **4** ein neues, in dieser Art von Chemie vielseitig einsetzbares Reagens ist:  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$  (thf) reagiert mit  $\text{NaBH}_4$  zu **4**, das in Form seines  $[\text{Na}(\text{crypt})]^\ominus$ -Salzes<sup>[6]</sup> kristallin erhalten werden kann.

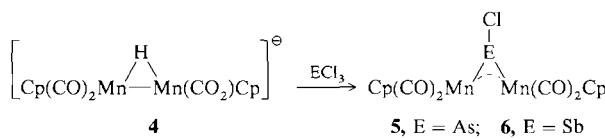


Das Anion **4** weist eine hydridverbrückte Mn–Mn-Bindung auf<sup>[7]</sup>, während die isoelektronische Verbindung  $[\{\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\}(\mu\text{-H})]^\ominus$  offen, d. h. ohne direkten Metall-Metall-Kontakt gebaut ist<sup>[8]</sup>. Mit Halogeniden der Stickstoffgruppe setzt sich **4** nach dem für  $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  (M = Cr, Mo, W) erarbeiteten Reaktionsmuster um<sup>[9]</sup>. Mit  $\text{AsCl}_3$

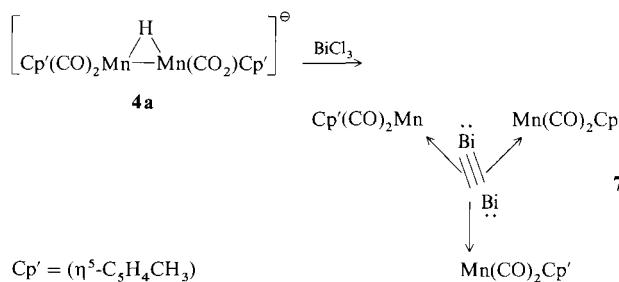
[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Plößl, Dr. L. Zsolnai  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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

ergibt **4** den auch auf anderem Weg<sup>[10]</sup> zugänglichen Chloro-*sandilyk*komplex **5**, mit  $\text{SbCl}_3$  entsteht der analoge Antimonkomplex **6**<sup>[11]</sup>. Die Ausbeuten (**5**: 24%, **6**: 39%) sind ohne Optimierung wesentlich besser als bei den bisher bekannten Synthesen (**5**: 6.6%, **6**: 18%). Die Synthese und die hier beschriebenen Reaktionen von **4** können auf seine  $\text{MeC}_5\text{H}_4^-$ - und  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -Analoga übertragen werden<sup>[12]</sup>.



Aus der analog zu **4** hergestellten Spezies **4a** und  $\text{BiCl}_3$  bildet sich **7**<sup>[7]</sup> als erstes Derivat eines dreifach von  $3d$ - $\text{L}_n\text{M}$ -Fragmenten side-on koordinierten Dibismuths<sup>[13]</sup>.



**7** weist den für dreifach side-on koordiniertes  $\text{Bi}_2$  typischen sternförmigen Bau auf (siehe Abb. 1)<sup>[13]</sup>. Das  $\text{Bi}_2\text{Mn}_3$ -Gerüst hat  $D_{3h}$ -Symmetrie; die Anordnung der  $(\text{MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente entspricht näherungsweise ebenfalls dieser Symmetrie (Abb. 1). Der Bi-Bi-Abstand in **7**

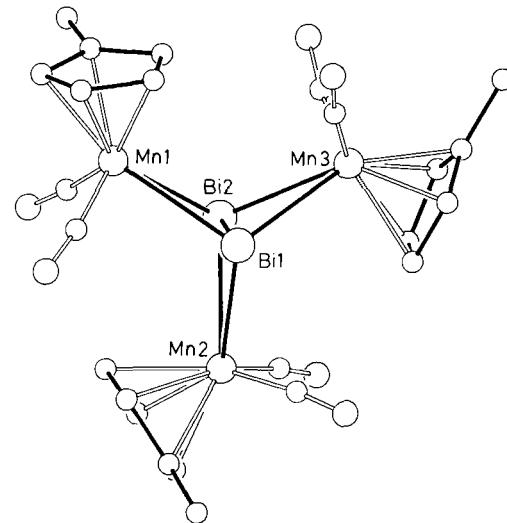


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall [7].

(281.3 pm) hat den für side-on dreifach koordiniertes  $\text{Bi}_2$  üblichen Wert<sup>[13]</sup>. Die Bi-Mn-Abstände (289.7–295.0 pm) liegen im Mittel bei 293.2 pm. Ähnlich lange Bi-Mn-Abstände wurden bisher nur in sterisch überlasteten Molekülen wie  $\text{Bi}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ <sup>[14]</sup> (288.4–291.6 pm) gefunden. Diese Verlängerung der M–X-Bindungen ist für Moleküle des Typs  $(\text{L}_n\text{M})_3\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}$ ,  $\text{L}_n\text{M} = 16$ -Elektronenfragment) typisch<sup>[13, 15, 16]</sup>.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit frisch von Wasser befreiten Lösungsmitteln durchgeführt.  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC 200; IR: Perkin-Elmer 983 G; UV/VIS: Perkin-Elmer Lambda 9.

$\text{Na}(\text{crypt}) \cdot \text{4}$ : Eine Lösung von 4.5 g (22 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  in 400 mL THF wird 3.5 h bestrahlt. Die weinrote Lösung wird mit 1 g (26.3 mmol)  $\text{NaBH}_4$  und 1 g (2.6 mmol) [2.2.2]Cryptand [6] versetzt und unter Lichtausschluß 12 h bei 25°C gerührt. Man filtriert die entstehende braune Suspension über 3 cm Kieselgel, engt das Filtrat bei 25°C und 10<sup>-2</sup> mbar zur Trockne ein und wäscht den braunen Rückstand solange mit *n*-Pentan, bis im IR-Spektrum kein  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  mehr nachweisbar ist (2.2 g  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  werden zurückgewonnen). Das rotbraune Pulver kann aus THF/*n*-Pentan bei –30°C umkristallisiert werden. Salze von **4** sind in Abhängigkeit vom Kation mehr oder weniger luftempfindlich [17]. Ausbeute: 2.0 g  $\text{Na}(\text{crypt}) \cdot \text{4}$  (24% bezogen auf eingesetztes, 48% bezogen auf umgesetztes  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ). Korrekte C, H, N-Analyse;  $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{NaO}_{10}$  (752). IR (THF):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1901\text{ (m)}, 1875\text{ (vs)}, 1825\text{ (vs)}, 1810\text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 293 K):  $\delta = 4.18\text{ (s, 10 H)}, 3.65\text{ (m, 24 H)}, 2.71\text{ (t, 12 H)}, 2.69\text{ (s, br, 1 H)}$ ; UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 405\text{ (3090)} \text{ und } 508\text{ (800) nm (L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1})$  [18].

7: 1 g (2.5 mmol)  $\text{Na} \cdot \text{4a}$  [12] werden in 30 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 25°C 0.9 g (2.9 mmol)  $\text{BiCl}_3$  gegeben. Die Lösung schäumt auf; es bildet sich ein dunkler Niederschlag. Die Suspension wird 30 min bei 25°C gerührt und direkt auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (30 × 1.5 cm, –20°C) ergibt mit *n*-Pentan einen gelben Vorlauf; mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man eine gelbbraune langgestreckte Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei –30°C braune, nadelförmige Kristalle von **7** erhalten werden. Ausbeute: 240 mg **7** (15% bezogen auf  $\text{BiCl}_3$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1908\text{ (vs)}$  und  $1864\text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.38\text{ (m)}, 4.3\text{ (m)}$  (insgesamt 12 H), 2.13 (s, 9 H).

Eingegangen am 3. November,  
ergänzte Fassung am 27. Dezember 1988 [Z 3036]

## CAS-Registry-Nummern:

- 4:  $\text{Na}^\ominus$ : 119366-71-1/4:  $\text{Na}(\text{crypt})^\ominus$ : 119366-67-5/4:  $\text{Me}_4\text{N}^\oplus$ : 119366-68-6/  
4:  $\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ : 119366-69-7/4a:  $\text{Na}^\ominus$ : 119391-00-3/7: 119366-70-0/ $\text{BiCl}_3$ : 7787-60-2/ $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ : 12079-65-1/crypt: 23978-09-8.

- [1] E. O. Fischer, M. Herberhold: „Essays in Coordination Chemistry,“ *Experientia Supplement IX*, Birkhäuser, Basel 1964, S. 259–305.
- [2] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 749.
- [3] V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* 7 (1988) 2080.
- [4] a) U. Kirchgässner, U. Schubert, *Organometallics* 7 (1988) 784; b) E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New J. Chem.* 12 (1988) 467.
- [5]  $[\text{MeC}_5\text{H}_4](\text{CO})_2\text{MnSiR}_3$  ist hierfür offenbar geeignet: U. Schubert, persönliche Mitteilung.
- [6] crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ .
- [7]  $\text{Na}(\text{crypt}) \cdot \text{4}$ :  $a = 1803.2(7)$ ,  $b = 1434.6(7)$ ,  $c = 1719.6(8)$  pm,  $\beta = 126.32(3)^\circ$ , Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . Lösung und Verfeinerung der Struktur (Programmsystem SHELLX 76 und SHELLX 86, G. Sheldrick, Universität Göttingen) führten zu  $R_1 = 0.071$ ,  $R_2 = 0.064$ ,  $d_{\text{Mn-Mn}} = 298.3(1)$ ,  $d_{\text{Mn-H}} = 167.1$  pm. – **7**:  $a = 1081.6(4)$ ,  $b = 1162.1(5)$ ,  $c = 1249.5(3)$  pm,  $\alpha = 114.24(3)$ ,  $\beta = 96.68(3)$ ,  $\gamma = 109.46(3)^\circ$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Lösung und Verfeinerung der Struktur (siehe  $\text{Na}(\text{crypt}) \cdot \text{4}$ ) führten zu  $R_1 = 0.041$ ,  $R_2 = 0.036$ ,  $d_{\text{Bi-Mn}} = 281.3(0)$ ,  $d_{\text{Bi-Mn}} = 289.7(2)$ –295.0(2) pm. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53411, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] J. Roziere, J. M. Williams, R. P. Stewart, Jr., J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4497.
- [9] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406.
- [10] J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 844.
- [11] U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 260 (1984) 281.
- [12] K. Plößl, A. Strube, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [13] Vgl.  $\text{Bi}_2[\text{M}(\text{CO})_5]_3$ : G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 707; A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4836.
- [14] J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 458.
- [15] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 411.
- [16] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5.
- [17] Das Anion **4** kann auch als Salz mit nacktem  $\text{Na}^\ominus$  als pyrophores Pulver oder durch Metathese als  $\text{Me}_4\text{N}^\oplus$ - oder  $\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ -Salz isoliert werden.
- [18] Die angegebenen  $\epsilon$ -Werte sind wegen der Zersetzung der Verbindung untere Grenzwerte.