

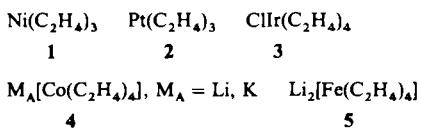
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Erste Verknüpfung eines Metallatoms mit vier Ethenmolekülen zu einem Metallaspidoalkan\*\*

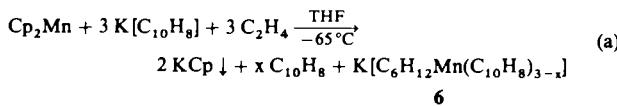
Von Klaus Jonas\*, Günter Burkart, Christian Häselhoff,  
Peter Betz und Carl Krüger

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Für Übergangsmetallkomplexe mit mehr als zwei Ethenliganden gibt es bis heute nur wenige Beispiele. 1973 wurde Tris(ethen)nickel(0) **1**<sup>[1]</sup> bekannt, der erste homoleptische Übergangsmetall-Ethen-Komplex, und zwei Jahre später berichteten Stone et al. über die analoge Platinverbindung **2**<sup>[2]</sup>. Um einen Ethenliganden reicher sind nur noch die Iridiumverbindung **3**<sup>[3]</sup> sowie die Alkalimetall-Übergangsmetall-Komplexe **4** und **5**, die ausgehend von Cobaltocen bzw. Ferrocen durch reduktive Fünfringligand-Ablösung<sup>[4]</sup> zugänglich geworden sind.



Über erste Ergebnisse zur Reaktivität von Ethen gegenüber niedervalentem Mangan wurde bereits in einem Übersichtsaufsatzt<sup>[4]</sup> kurz berichtet. Für die dort erwähnte Reaktion von Mangan(II)-cyclopentadienid ( $\text{Cp}_2\text{Mn}$ ) mit Naphthalinkalium (Molverhältnis 1:3) in Ethen-gesättigtem Tetrahydrofuran (THF) haben wir jetzt gefunden, daß bei  $-65^\circ\text{C}$  exakt 3  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Mn}$  aufgenommen werden. Sämtliches  $\text{Cp}$  fällt als  $\text{KCp}$  aus, und in Lösung bleibt die ausgesprochen thermolabile Manganverbindung **6**, die Kalium und Mangan im Molverhältnis 1:1 enthalten muß [Gl. (a)]. Isolieren und vollständig charakterisieren konnten wir **6** bislang nicht. Dementsprechend ist auch noch offen, ob Mangan in **6** als Mangan(-I) vorliegt (mit drei  $\pi$ -gebundenen Ethenmolekülen) oder ob sich mit Aufnahme des Ethens die Oxidationsstufe des Mangans erhöht (**6** als ein Metallacyclopentan<sup>[4, 5]</sup> oder als eine Hydrido-Vinyl-Verbindung<sup>[6]</sup>).

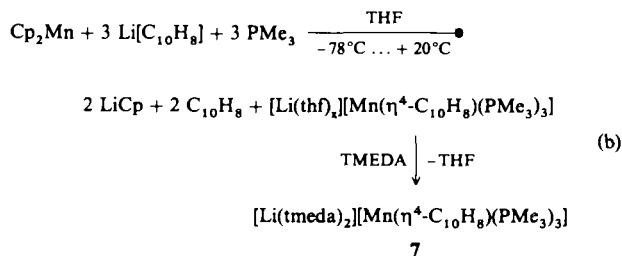


[\*] Prof. Dr. K. Jonas, Dr. G. Burkart, Dipl.-Chem. C. Häselhoff,  
Dr. P. Betz [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Kristallstrukturanalyse.

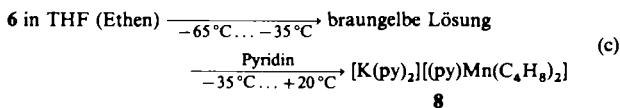
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für P.B.) gefördert.

Reduziert man  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  mit Naphthalinkalium (wiederum im Molverhältnis 1:3) und ersetzt Ethen durch Trimethylphosphan [Gl. (b)], so kann nach Austausch des an Lithium gebundenen Tetrahydrofuran durch Tetramethylethylenediamin (TMEDA) die neue und bei Raumtemperatur stabile Mangan(-I)-Verbindung **7** isoliert werden (Ausbeute: 65%).

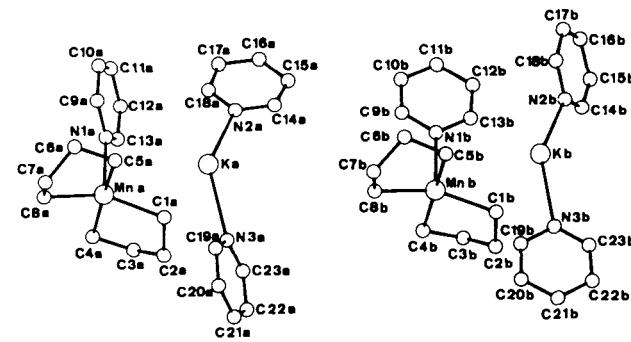


Im diamagnetischen Komplex **7** sind laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> drei Koordinationsstellen des pentakoordinierten Mangans von  $\text{PMe}_3$ -Liganden und die anderen beiden von einem  $\eta^4$ -koordinierten Naphthalinmolekül besetzt.

Den in THF-Lösung nach Gleichung (a) erhältlichen Komplex **6** wollten wir in ein thermisch stabileres Manganat überführen. Ausschlaggebend für den Erfolg der Synthese der neuartigen Kalium-Mangan-Verbindung **8** aus **6**, Ethen und Pyridin [Gl. (c)] war die Beobachtung, daß die Farbe von rot nach braungelb wechselt, wenn die mit Ethen gesättigte THF-Lösung von **6** auf  $-35^\circ\text{C}$  erwärmt wird. Versetzt man diese Lösung mit Pyridin, so kann nach Aufwärmen auf Raumtemperatur orangefarbenes **8** isoliert werden (Ausbeute: 68%).



Festes **8** enthält zwei kristallographisch unabhängige Ionenpaare. In Abbildung 1 sind beide Paare in ähnlicher Orientierung wiedergegeben. Bei nahezu übereinstimmen-



Struktur von **8** im Kristall [13] (siehe Text).

den Bindungslängen unterscheiden sie sich in der Orientierung der Pyridin-Liganden sowohl am verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Manganatom als auch am Kalium. Letzteres bildet in der Elementarzelle ungleich lange Ionenpaar-Kontakte zu den Butandiyll-Liganden benachbarter Anionen ( $\text{K}-\text{C}_\text{a}$  3.09–3.33 Å). Dementsprechend sind auch die am Kalium gebundenen Pyridin-Liganden (Mittelwert  $\text{N}-\text{K}$  2.787(3) Å) nicht linear angeordnet, sondern der  $\text{N}-\text{K}$ -

N-Winkel beträgt  $139.0(1)$  bzw.  $147.0(1)$ °. Die C-C-Bindungslängen und die Winkel der  $C_4H_8$ -Liganden entsprechen innerhalb der Fehlertgrenzen den Erwartungswerten für  $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen. Der gemittelte Mn-N-Abstand beträgt  $2.354(2)$  Å und der gemittelte Mn-C(sp<sup>3</sup>)-Abstand  $2.128(10)$  Å.

Synthese und Strukturaufklärung von **8** bestätigen einmal mehr, daß Ringschlußreaktionen von Metallatomen mit Ethen zu Metallacyclopantanen vor allem von den Übergangselementen zu erwarten sind, die im Periodensystem links der VIII. Nebengruppe stehen<sup>[4, 8]</sup>. Daß so gebildete Butandiy-Liganden auch Brückenpositionen einnehmen können, wurde erstmals am Beispiel des Zweikernkomplexes  $CpV(\mu-C_4H_8)_2VCp$  demonstriert<sup>[9]</sup>. Als neuer Befund in der Metallacylen-Chemie<sup>[10, 11]</sup> kommt nun hinzu, daß der Ringschluß mit Ethen zu einem Fünfring auch zweimal an einem Metallatom stattfinden kann. Das Ergebnis ist ein Metallaspironanon, in dem das Übergangsmetall als Spiroatom fungiert.

#### Arbeitsvorschriften

**7:** Eine THF-Lösung von Naphthalinlithium aus  $0.6$  g (86.5 mmol) Lithium,  $10.98$  g (85.7 mmol) Naphthalin und  $150$  mL THF (bei  $-15$  °C bereit) wird bei  $-78$  °C zuerst mit  $10$  mL (ca.  $100$  mmol)  $PM_3$  und dann mit  $5.28$  g (28.5 mmol) festem  $Cp_2Mn$  versetzt. Nach Röhren bei  $-78$  °C (1.5 h) läßt man auf Raumtemperatur kommen, engt die tiefrote Lösung bis zur Trockne ein und entfernt das nicht komplexbildende Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Den Rückstand nimmt man in  $250$  mL  $Et_2O$  auf, filtriert vom  $LiCp$  ab und gibt zum Filtrat  $20$  mL TMEDA. Bei  $-30$  °C fallen dunkelrote Kristalle von **7** aus, die zweimal mit wenig Ether bei  $-78$  °C gewaschen und bei  $20$  °C im Ölumpenvakuum getrocknet werden (Ausbeute:  $12.10$  g, 65%). Korrekte Elementaranalyse.

**8:** Eine Lösung von  $18.25$  g (142.4 mmol) Naphthalin in  $400$  mL THF wird bei  $-15$  °C 1.5 h mit  $5.63$  g (144.0 mmol) Kaliumkugeln [12] gerührt. Anschließend kühlst man auf  $-65$  °C ab, sättigt mit Ethen und gibt  $8.87$  g (47.9 mmol) festes  $Cp_2Mn$  zu. Man führt unter Ethen-Atmosphäre 16 h weiter und läßt dann das Reaktionsgemisch im Verlauf von 8 h auf  $-35$  °C kommen. Nach weiteren 16 h bei  $-78$  °C wird vom  $KCp$  abfiltriert und das Filtrat mit  $15$  mL (186.2 mmol) Pyridin versetzt. Sodann läßt man auf  $20$  °C kommen, engt zur Trockne ein und entfernt bei  $20$  °C das Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Nach Aufnehmen des Rückstands in  $400$  mL Ether wird filtriert und das Filtrat im Vakuum soweit eingeeengt, bis **8** auszufallen beginnt. Durch Aufwärmen auf  $30$  °C bringt man **8** wieder vollständig in Lösung und stellt die Lösung bei  $-30$  °C ab. **8** bildet braunorangefarbene Kristalle, die mit Pentan gewaschen und bei  $20$  °C im Ölumpenvakuum getrocknet werden (Ausbeute:  $14.45$  g, 68%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 31. August 1989 [Z 3531]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.
- [2] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 3.
- [3] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **6** (1972) 420.
- [4] K. Jonas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 295, zit. Lit.
- [5] G. Erker, U. Dorf, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 138, zit. Lit.
- [6] C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Krentz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5480, zit. Lit.
- [7] Fehlordnung im Bereich des TMEDA-Teiles im Kation erlaubt keine detaillierten Angaben zur Molekülgeometrie von **7**.  $P2_1/c$ ,  $a = 9.249(2)$ ,  $b = 27.715(8)$ ,  $c = 15.311(3)$  Å,  $\beta = 101.84(1)$ °,  $Z = 4$ ,  $R = 0.094$ ,  $R_w = 0.089$ . Unabhängige Reflexe: 8623 [13].
- [8] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5027.
- [9] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **98** (1986) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 925.
- [10] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185, zit. Lit. b) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 677, zit. Lit.
- [11] S. D. Chapell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* **1** (1982) 739.
- [12] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54065, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

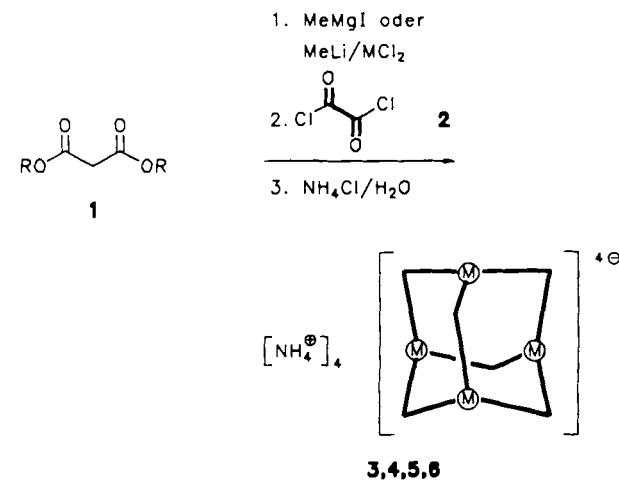
#### Vierkernige Chelat(4-)Ionen zweiwertiger Metalle (Mn, Co, Ni) mit idealisierter T-Symmetrie durch spontane Selbstorganisation

Von Rolf W. Saalfrank\*, Armin Stark, Matthias Bremer und Hans-Ulrich Hummel

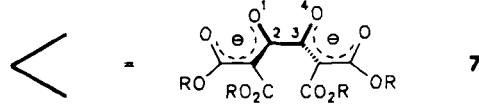
Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Strukturen von Enolaten und deren Reaktivität sind derzeit von großem Interesse<sup>[1]</sup>. Gleichermaßen gilt für polynukleare Metallkomplexe<sup>[2]</sup>. Da ein vierkerniger Manganchelat das aktive Zentrum im Photosystem II (Apparat zur lichtgetriebenen Wasseroxidation in grünen Pflanzen und Algen) bildet, kommt vierkernigen Manganchelatkomplexen Modellcharakter bei der Aufklärung dieses fundamentalen biologischen Prozesses zu.

Durch Umsetzung von Malonsäurediethylester **1b**, Methylmagnesiumiodid und Oxalylchlorid **2** im Molverhältnis 1:1:0.25 bei  $-78$  °C in Tetrahydrofuran und anschließendes Aufarbeiten mit wässriger Ammoniumchloridlösung hatten wir bereits den vierkernigen Magnesiumchelatkomplex **3b** in 85% Ausbeute erhalten<sup>[3]</sup>. Wir waren nun davon überzeugt,



1,3-8	<b>a</b>		<b>b</b>		3	4	5	6
	R	Me	Et	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	



daß außer Magnesium auch andere zweiwertige Metalle unter „spontaner Selbstorganisation“<sup>[4]</sup> derartige „adamantanoide“ Chelatkomplexe bilden sollten. Die Alkylmetallchloride von Mangan, Cobalt und Nickel sind allerdings weniger

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. A. Stark, Dr. M. Bremer [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Priv.-Doz. Dr. H.-U. Hummel [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[\*\*] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [3].

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Co-Komplexes.

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Mn-Komplexes.