

## Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Cluster mit SbCl<sub>2</sub>- und SbCl<sub>2</sub>-Brückenliganden

Joachim von Seyerl, Lidwina Wohlfahrt und Gottfried Huttner\*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie  
der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

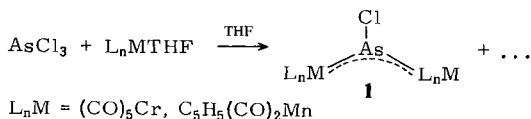
Eingegangen am 27. Dezember 1979

SbCl<sub>3</sub> läßt sich mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF in THF partiell enthalogenieren. Je nach den Reaktionsbedingungen entsteht [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn)<sub>2</sub>SbCl]Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**2**), die erste Verbindung mit einem cyclischen Dimetallastibane-Liganden, oder der offenkettige Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn–SbCl<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn–SbCl<sub>2</sub>–Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**3**). In **3** sind beide Antimonatome des im freien Zustand unbekanntes *trans*-Dicarbonyl(cyclopentadienyl)bis(dichlorstibino)mangan-Liganden, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>(SbCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mn, an je eine C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit gebunden. Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse von **2** und **3** werden beschrieben.

### Dicarbonyl(cyclopentadienyl)manganese Clusters Containing SbCl<sub>2</sub>- and SbCl<sub>2</sub>-Bridging Ligands

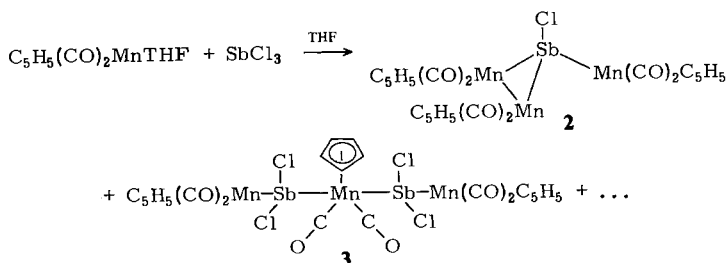
SbCl<sub>3</sub> undergoes partial dehalogenation when treated with C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF in THF. Depending upon the reaction conditions [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn)<sub>2</sub>SbCl]Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**2**), the first compound to contain a cyclic dimetallastibane ligand, or the open-chain complex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn–SbCl<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn–SbCl<sub>2</sub>–Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**3**) are formed. **3** contains a *trans*-dicarbonyl(cyclopentadienyl)bis(dichlorostibino)manganese ligand C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>(SbCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mn, not known in the free state. Each of the two Sb atoms of this ligand is bonded to a C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn moiety within the complex **3**. Syntheses, properties as well as X-ray structure analyses of **2** and **3** are described.

Vor kurzem berichteten wir über die reduktive Enthalogenierung von AsCl<sub>3</sub> und Stabilisierung der Reaktionsprodukte in Form der Chlorarsinidenkomplexe **1** mit trigonalplanar-koordiniertem Arsen<sup>1)</sup>.



Daß das System L<sub>n</sub>MTHF/THF ebenso zur Enthalogenierung von SbCl<sub>3</sub> dienen kann, konnten wir am Beispiel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF/THF zeigen. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lassen sich in jeweils guter Ausbeute die Antimon-Mangan-Cluster **2** und **3** isolieren.

Vereinigt man eine Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF mit SbCl<sub>3</sub> im Unterschuß (Molverhältnis 3 : 1), so beobachtet man bei sofortigem Abziehen des Lösungsmittels eine intensive Grünfärbung. Aus dem Reaktionsgemisch kann nach chromatographischer Trennung neben **3** als Hauptprodukt der Komplex **2** erhalten werden, in dem ein man-



ganssubstituiertes Stiban als Brückenligand vorliegt. Läßt man dagegen SbCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 1,5:1 mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren, so kann durch Säulenchromatographie der Komplex **3** als Hauptprodukt neben wenig **2** erhalten werden. Beide Verbindungen sind kristallin und lösen sich in Toluol oder Methylchlorid mäßig bis gut mit intensiv grüner (**2**) bzw. violetter (**3**) Farbe.

Tab. 1. Geometrische Parameter von **2**<sup>a,b</sup>

Lageparameter				Abstände (pm) Winkel (grd.)		
Atom	X/A	Y/B	Z/C	B		
Sb	0.27534 (6)	0.45315 (7)	0.29821 (7)		Sb - Cl	246.3 (4)
Mn1	0.1159 (1)	0.3938 (1)	0.3056 (1)		Sb - Mn1	254.0 (2)
Mn2	0.3322 (1)	0.5493 (2)	0.1565 (2)		Sb - Mn3	257.7 (2)
Mn3	0.2565 (1)	0.5347 (2)	0.4850 (2)		Sb - Mn2	246.3 (3)
Cl	0.3763 (3)	0.2934 (3)	0.3591 (3)		Mn1 - Mn3	304.3 (3)
O1	0.1218 (7)	0.3123 (8)	0.5371 (8)	2.8 (2)	Mn1 - C <sub>I</sub>	214.2 (15)
O2	0.1727 (7)	0.1699 (8)	0.2919 (8)	2.4 (2)	Mn2 - C <sub>II</sub>	212.7 (15)
O3	0.1665 (7)	0.6893 (7)	0.0902 (8)	2.3 (2)	Mn3 - C <sub>III</sub>	213.4 (15)
O4	0.4398 (7)	0.7032 (7)	0.3355 (8)	2.2 (2)		
O5	0.0764 (7)	0.5980 (8)	0.5099 (8)	2.9 (2)		
O6	0.2390 (7)	0.7386 (7)	0.3606 (7)	2.2 (2)	Cl - Sb - Mn1	104.6 (1)
C1	0.1213 (9)	0.353 (1)	0.447 (1)	1.5 (3)	Cl - Sb - Mn2	106.2 (1)
C2	0.157 (1)	0.261 (1)	0.297 (1)	1.5 (3)	Cl - Sb - Mn3	106.8 (1)
C3	0.233 (1)	0.634 (1)	0.120 (1)	2.0 (3)	Mn1 - Sb - Mn3	73.0 (1)
C4	0.398 (1)	0.641 (1)	0.264 (1)	1.3 (3)	Mn1 - Sb - Mn2	135.5 (1)
C5	0.145 (1)	0.568 (1)	0.496 (1)	1.7 (3)	Mn2 - Sb - Mn3	125.7 (1)
C6	0.247 (1)	0.655 (1)	0.408 (1)	1.2 (3)		
C11	-0.012 (1)	0.485 (1)	0.265 (1)	2.3 (3)		
C12	-0.033 (1)	0.376 (1)	0.232 (1)	2.0 (3)		
C13	0.007 (1)	0.360 (1)	0.144 (1)	2.5 (3)		
C14	0.055 (1)	0.452 (1)	0.130 (1)	2.5 (3)		
C15	0.042 (1)	0.529 (1)	0.208 (1)	1.9 (3)		
C21	0.386 (1)	0.577 (1)	0.017 (1)	2.8 (3)		
C22	0.307 (1)	0.513 (1)	-0.021 (1)	2.2 (3)		
C23	0.324 (1)	0.415 (1)	0.044 (1)	2.3 (3)		
C24	0.416 (1)	0.422 (1)	0.121 (1)	2.5 (3)		
C25	0.456 (1)	0.522 (1)	0.111 (1)	2.8 (3)		
C31	0.323 (1)	0.584 (1)	0.660 (1)	2.0 (3)		
C32	0.390 (1)	0.586 (1)	0.601 (1)	2.5 (3)		
C33	0.399 (1)	0.483 (1)	0.563 (1)	1.6 (3)		
C34	0.341 (1)	0.414 (1)	0.599 (1)	2.0 (3)		
C35	0.296 (1)	0.473 (1)	0.658 (1)	1.9 (3)		

Anisotrope Temperaturfaktoren						
Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Sb	1.49 (4)	1.03 (4)	1.23 (4)	0.07 (4)	0.41 (3)	0.17 (4)
Mn1	0.97 (9)	1.10 (9)	0.61 (9)	-0.22 (8)	0.04 (8)	-0.20 (7)
Mn2	1.7 (1)	0.95 (9)	0.74 (8)	0.26 (9)	0.50 (8)	0.06 (8)
Mn3	1.3 (1)	0.9 (1)	0.97 (9)	-0.14 (8)	0.26 (8)	-0.19 (8)
Cl	2.3 (2)	1.1 (2)	2.7 (2)	0.8 (1)	1.2 (1)	0.7 (1)

a) Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch  
 $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2 hka^* b^* B_{12} + \dots))$ ; B in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>.

b) Die Atome C11 - C15 entsprechen dem Cyclopentadienylring I, die Atome C21 - C25 dem Cyclopentadienylring II, die Atome C31 - C35 dem Cyclopentadienylring III.

## Strukturanalyse

Durch Abkühlen von Lösungen in n-Pentan/Methylenchlorid konnten von den Verbindungen 2 und 3 Kristalle erhalten werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen (Tab. 1, 2, Abb. 1, 2).

Tab. 2. Geometrische Parameter von 3<sup>a, b</sup>

Lageparameter				Abstände (pm) Winkel (grad.)	
Atom	X/A	Y/B	Z/C	B	
Sb1	0.05286 (0)	0.14012 (0)	0.17115 (0)		Sb1 - Mn2 243.3 (4)
Sb2	-0.0524 (3)	-0.1397 (2)	-0.1727 (1)		Sb1 - Mn3 264.1 (4)
Mn1	-0.2298 (7)	-0.1321 (5)	-0.3339 (3)		Sb2 - Mn3 259.9 (4)
Mn2	0.2866 (6)	0.1942 (5)	0.3289 (3)		Sb2 - Mn1 241.2 (5)
Mn3	0.0979 (5)	0.1215 (5)	-0.0135 (3)		Sb1 - C13 238.4 (7)
C11	0.2094 (9)	-0.2593 (9)	-0.1905 (5)		Sb1 - C14 238.8 (8)
C12	-0.247 (1)	-0.4072 (9)	-0.1101 (5)		Sb2 - C11 236.5 (8)
C13	-0.241 (1)	-0.1439 (9)	0.1550 (5)		Sb2 - C12 238.0 (7)
C14	-0.118 (1)	0.362 (1)	0.1765 (5)		Mn1 - C1 177 (3)
C1	-0.342 (4)	0.026 (4)	-0.287 (2)	2,3 (5)	Mn1 - C2 174 (3)
O1	-0.413 (3)	0.139 (3)	-0.266 (1)	3,5 (4)	Mn2 - C3 176 (3)
C2	-0.027 (4)	0.055 (4)	-0.356 (2)	2,5 (5)	Mn2 - C4 178 (3)
O2	0.115 (4)	0.184 (4)	-0.370 (2)	5,8 (6)	Mn3 - C5 179 (3)
C3	0.457 (4)	0.409 (4)	0.306 (2)	2,4 (5)	Mn3 - C6 176 (4)
O3	0.574 (3)	0.557 (3)	0.291 (2)	4,6 (6)	Mn1 - C <sub>I</sub> 212.3 (35)
C4	0.151 (4)	0.314 (4)	0.389 (2)	2,3 (5)	Mn2 - C <sub>II</sub> 211.7 (40)
O4	0.058 (3)	0.389 (3)	0.427 (2)	3,6 (4)	Mn3 - C <sub>III</sub> 214.0 (30)
C5	0.179 (4)	-0.062 (3)	0.028 (2)	0,9 (5)	
O5	0.240 (3)	-0.173 (3)	0.057 (1)	3,0 (4)	
C6	-0.169 (5)	0.057 (5)	-0.033 (2)	3,0 (7)	Mn2 - Sb1 - Mn3 133.6 (1)
O6	-0.344 (3)	0.042 (3)	-0.045 (1)	3,0 (4)	Mn1 - Sb2 - Mn3 130.3 (1)
C11	-0.354 (6)	-0.247 (5)	-0.486 (3)	5,2 (8)	Sb1 - Mn3 - Sb2 135.2 (1)
C12	-0.225 (5)	-0.337 (4)	-0.450 (2)	3,2 (6)	C13 - Sb1 - C14 97.5 (3)
C13	-0.307 (5)	-0.433 (4)	-0.375 (2)	3,5 (6)	C11 - Sb2 - C12 93.9 (2)
C14	-0.468 (5)	-0.404 (5)	-0.366 (2)	3,6 (7)	C1 - Mn1 - C2 92.3 (14)
C15	-0.513 (6)	-0.296 (6)	-0.436 (3)	6,2 (9)	C3 - Mn2 - C4 92.6 (13)
C21	0.370 (4)	0.099 (4)	0.461 (2)	2,9 (6)	C5 - Mn3 - C6 112.1 (14)
C22	0.195 (5)	-0.049 (5)	0.398 (3)	4,7 (7)	C5 - Mn3 - Sb1 76.2 (8)
C23	0.253 (5)	-0.094 (5)	0.309 (3)	4,6 (7)	C5 - Mn3 - Sb2 80.0 (8)
C24	0.446 (7)	0.009 (6)	0.316 (3)	6,2 (9)	C6 - Mn3 - Sb1 80.0 (11)
C25	0.538 (5)	0.140 (5)	0.410 (2)	3,8 (7)	C6 - Mn3 - Sb2 74.5 (11)
C31	0.300 (4)	0.415 (4)	0.048 (2)	2,5 (5)	
C32	0.406 (4)	0.314 (4)	0.007 (2)	2,1 (5)	
C33	0.310 (5)	0.257 (4)	-0.094 (2)	3,1 (6)	
C34	0.158 (4)	0.317 (4)	-0.113 (2)	2,6 (5)	
C35	0.143 (5)	0.419 (4)	-0.023 (2)	3,2 (6)	

Anisotrope Temperaturfaktoren						
Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Sb1	1.9 (1)	1.4 (1)	1.4 (1)	0.5 (1)	0.4 (1)	-0.0 (1)
Sb2	1.6 (1)	0.9 (1)	0.9 (1)	0.3 (1)	0.1 (1)	0.1 (1)
Mn1	2.2 (2)	0.9 (2)	1.2 (2)	0.2 (1)	-0.3 (1)	-0.2 (1)
Mn2	2.0 (2)	1.2 (2)	0.9 (2)	0.4 (1)	0.2 (1)	-0.1 (1)
Mn3	1.2 (1)	0.5 (1)	1.0 (1)	0.3 (1)	0.1 (1)	0.0 (1)
C11	2.0 (3)	2.3 (3)	1.8 (3)	1.3 (2)	0.7 (2)	0.5 (2)
C12	2.6 (3)	1.3 (3)	1.9 (3)	-0.2 (2)	0.5 (2)	0.5 (2)
C13	3.3 (3)	2.4 (3)	2.6 (3)	-0.4 (3)	0.8 (3)	-0.1 (2)
C14	4.1 (4)	3.8 (4)	1.9 (3)	2.8 (3)	-0.2 (3)	-0.5 (3)

a) Der anisotrope Temperaturfaktor  $T$  ist gegeben durch  
 $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2 hka^* b^* B_{12} + \dots))$ ;  $B$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ .

b) Die Atome C11 - C15 entsprechen dem Cyclopentadienylring I,  
 die Atome C21 - C25 dem Cyclopentadienylring II,  
 die Atome C31 - C35 dem Cyclopentadienylring III.

## Kristalldaten

2,  $C_{21}H_{15}ClMn_3O_6Sb$ , Molmasse 685.3

$a = 1505.2$ ,  $b = 1243.3$ ,  $c = 1210.5$  pm,  $\beta = 109.1^\circ$

Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , 1544 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.051$

Kristallgröße:  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm

3, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>, Molmasse 913.4

$a = 710.6$ ,  $b = 756.98$ ,  $c = 1395.9$  pm,  $\alpha = 96.7$ ,  $\beta = 99.3$ ,  $\gamma = 110^\circ$

Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 1$ , 1229 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.05$

Kristallgröße:  $0.15 \times 0.2 \times 0.2$  mm

Die Messung erfolgte auf einem P3-Diffraktometer der Firma Syntex,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 190$  K, Lösung: Syntex EXTL, konventionell, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop.

Eine Ansicht der Komplexe geben die Abbildungen 1 und 2. Einen Überblick über die wichtigsten Abstände und Winkel enthalten die Tabellen 1 und 2.

## Diskussion

In beiden Verbindungen liegen die Antimonatome in verzerrt tetraedrischer Umgebung vor. Eine bzw. zwei Halogenfunktionen des Ausgangsliganden SbCl<sub>3</sub> sind durch Ausbildung von Mangan-Antimon- $\sigma$ -Bindungen ersetzt. Der dabei entstehende Elektronenmangel am Manganatom wird in Verbindung 2 über eine Mangan-Mangan-Bindung ausgeglichen. Der daraus resultierende Heterocyclus enthält den ersten röntgenographisch gesicherten Mn–Sb–Mn-Dreiring. Ähnliche Heterocyclus mit SbFe<sub>2</sub>-, AsFe<sub>2</sub>- und PFe<sub>2</sub>-Ringen sind dagegen bereits bekannt<sup>2</sup>.

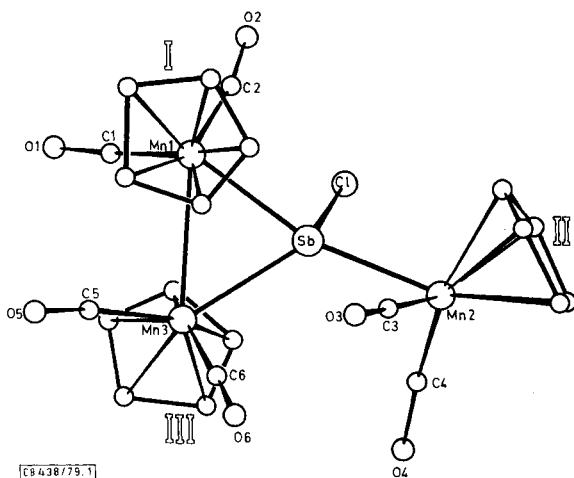
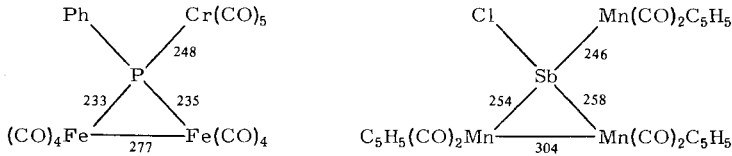


Abb. 1. Struktur von 2

Die Mn–Mn-Bindung ist mit 304.3 pm relativ lang. Mn–Mn-Abstände von 292.3 pm in Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub><sup>3</sup> und 273 pm im carbenverbrückten Dimangankomplex (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn)<sub>2</sub>- $\mu^2$ -C=C(H)Ph<sup>4</sup> sowie 291 pm in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>4</sub>Mn<sup>5</sup> zeigen deutlich kürzere Bindungslängen. Die Sb–Mn-Bindungen innerhalb des Metallheterocyclus von 254.0 und 257.7 pm sind kürzer als aus der Summe der Kovalenzradien zu erwarten wäre (ca. 280 pm:  $r_{\text{Sb}} = 138$  pm,  $r_{\text{Mn}} = 146$  pm<sup>6,7</sup>). Wesentlich kürzer als die beiden Mn–Sb-Abstände im Ring ist die dritte Sb–Mn-Bindung, mit der das cyclische Dimetalla-Stiban (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn)<sub>2</sub>SbCl an eine C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit koordinativ ge-

bunden ist. Mit 246.3 pm deutet sie auf einen sehr gut rückbindenden Liganden hin und ist fast ebenso kurz wie die in  $\text{PhSb}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  gefundene von 245 pm<sup>8)</sup>, in der jedoch für das trigonale planare Antimon eine Bindungsverkürzung durch  $\text{Mnd}\pi - \text{Sb}\pi$ -Anteile diskutiert werden muß.

Während die vergleichsweise langen Metall-Phosphor- und Metall-Metall-Bindungen in  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PPh})\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ <sup>2)</sup> auf die starke sterische Belastung des Moleküls zurückgeführt wurden, trifft dies im vorliegenden Fall offenbar nur für die  $\text{Mn} - \text{Mn}$ -Bindung zu. Der Grund für diese Beobachtung sollte im elektronenziehenden Cl-Substituenten zu suchen sein. Der  $\text{Sb} - \text{Cl}$ -Abstand in **2** ist mit 246 pm um 8 pm länger als die in  $\text{SbCl}_3$  gefundene  $\text{Sb} - \text{Cl}$ -Bindungslänge von 238 pm<sup>7)</sup>.



In Verbindung **3** bildet das zentrale  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment zwei  $\sigma$ -Bindungen zu  $\text{SbCl}_2$ -Einheiten aus und besitzt so die seltene Koordinationszahl 5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$  als ein Ligand betrachtet, der formal eine Koordinationsstelle besetzt). Der resultierende *trans*-Bis-( $\mu$ -dichlorstibino)dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Teil enthält ein  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment, in dem die beiden CO-Gruppen mit dem Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings und dem Manganatom in einer Ebene liegen. Diese „planare“ Geometrie der  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit wird für den Übergangszustand bei Substitutionen an  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexen diskutiert<sup>9)</sup>.

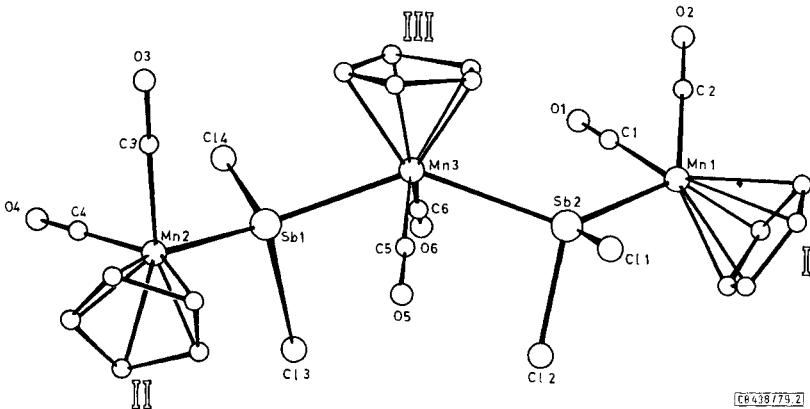


Abb. 2. Struktur von **3**

In **3** sind an dieses ebene Fragment auf beiden Seiten  $\text{SbCl}_2$ -Gruppen gebunden. Andererseits kann die Koordination des zentralen Mn-Atoms auch mit den Strukturmerkmalen von Komplexen wie *trans*- $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{I})\text{PPh}_3$ <sup>10)</sup> in Beziehung gesetzt werden,

in denen das Metallatom wie in **3** quadratisch pyramidal umgeben ist. Die einander paarweise gegenüberliegenden Mangan-Ligand-Bindungen bilden miteinander Winkel von 112° (C<sub>CO</sub>–Mn–C<sub>CO</sub>) bzw. 135° (Sb–Mn–Sb), die C<sub>CO</sub>–Mn–Sb-Winkel liegen bei 74–78°. Die sterisch anspruchsvolle Fünffachkoordination des zentralen Manganatoms in **3** führt zu einer verminderten Beweglichkeit des an dieses Manganatom gebundenen Cyclopentadienylrings III. Seine C-Atome zeigen deutlich kleinere Temperaturparameter als die Atome der Ringe I und II an den terminalen Manganzentren. Die Sb–Mn-Bindungslängen von 264.1 bzw. 259.9 pm für die zentrale C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit sind um 18 bzw. 21 pm länger als die für die endständigen Komplexfragmente gefundenen von 241.2 und 243.3 pm. Diese wiederum stellen die kürzesten bislang beobachteten Sb–Mn-Abstände dar (Mn–Sb in PhSb[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub> 244–245 pm<sup>8)</sup>).

### Spektroskopische Daten

IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben jeweils Hinweise auf Komplexe mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheiten in verschiedener chemischer Umgebung.

Tab. 3. ν<sub>CO</sub>-Frequenzen in cm<sup>-1</sup>, Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-Optik  
m = mittel, s = stark, sh = Schulter, w = schwach

<b>2</b>	1985 (m)	1960 (s)	1935 (s)	1930 (sh)	1870 (m)		
<b>3</b>	1998 (m)	1983 (m)	1970 (m)	1960 (s)	1945 (s)	1915 (m)	1905 (w)

<sup>1</sup>H-NMR-Daten, δ-Werte rel. ext. TMS, Lösungsmittel CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rel. Intensitäten in Klammern

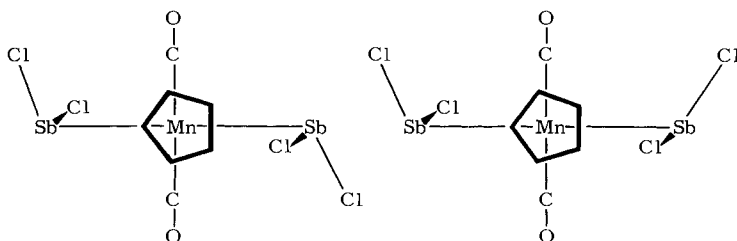
<b>2</b>	4.85 (1)	4.9 (2)	
<b>3</b>	4.8 (1)	4.9 (1)	5.45 (1)

Das Auftreten von mehr als zwei ν<sub>CO</sub>-Banden in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Komplexen weist allerdings nicht notwendig auf das Vorliegen verschieden koordinierter Manganatome hin, sondern kann auch eine Folge des Gleichgewichtes zwischen mehreren rotameren Formen einer Verbindung sein<sup>1,8)</sup>.

Die Beobachtung mehrerer <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Cyclopentadienylprotonen der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Reste in einer Verbindung läßt sich jedoch in der Regel nicht auf Rotameriephänomene zurückführen, da die vergleichsweise langsame NMR-Messung über die verschiedenen rotameren Formen mittelt.

Die Anzahl der <sup>1</sup>H-NMR-Signale legt daher nahe, daß in **2** mindestens zwei und in **3** wenigstens drei verschiedene C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn-Gruppen vorliegen bzw. über längere Zeit im Gleichgewicht vorhanden sein sollten. Das Auftreten von zwei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-<sup>1</sup>H-NMR-Signalen bei **2** steht mit dem Vorliegen von zwei chemisch verschiedenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen entsprechend dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse im Einklang.

Daß dagegen für den Komplex **3** drei verschiedene C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-<sup>1</sup>H-NMR-Signale beobachtet werden, ist nicht ohne weiteres einsichtig. Aufgrund der gefundenen Konstitution im Kristall sollte man für den mittleren C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest ein Signal und für beide endständige C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen zusammen ebenfalls nur ein Signal beobachten. Eine Erklärung für die beobachteten drei Singulets gibt eine Betrachtung der Rotationsmöglichkeiten am Modell.



Durch die sterisch anspruchsvolle Fünffach-Koordination des zentralen Mangan-Atoms sollte der Drehung um die Sb – Mn-Bindung eine erhöhte Rotationsbarriere zukommen. Dies führt offenbar zur Ausbildung zweier über längere Zeit stabiler rotamerer Formen der Verbindung **3** in Lösung, die im Gleichgewicht zur Beobachtung von zwei Signalen bei 4.8 und 4.9 ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Anlaß geben.

Das für **3** beobachtete  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 5.45 ppm zeigt unseres Wissens die stärkste für  $\text{C}_5\text{H}_5$  in  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexen jemals beobachtete Tieffeldverschiebung. Es ist sicher den Cyclopentadienylprotonen der zentralen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit zuzuordnen und spiegelt die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse wider.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Durchführung von Elementaranalysen sind wir Frau *R. Naserke* dankbar.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagentien durchgeführt. Zur Chromatographie diente eine kühlbare Säule (Länge 20 cm, Durchmesser 2.5 cm; Kieselgel, Merck, 0.063–0.2 mm). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker-WP-80-CW-Gerät,  $30^\circ\text{C}$ . – IR-Spektren: Zeiss IMR 40,  $\text{CaF}_2$ -Küvetten.

$\mu_3$ -(Chlorstibino)-[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan]bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(Mn – Mn)] (**2**): 5.0 g (24 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$  werden in 400 ml THF 2.5 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF}$  (Umsatz 70%) wird mit 2.0 g (9.0 mmol)  $\text{SbCl}_3$  in 20 ml THF vereinigt und sofort bei  $20^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum abgezogen. Die Lösung des Rückstands in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird über 5 cm Silicagel filtriert. Nach Einengen der Lösung läßt man das Rohprodukt in der Kälte auskristallisieren. Analysenreines **2** erhält man durch Chromatographie bei  $-30^\circ\text{C}$  an Silicagel.  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$  wird mit Toluol ausgewaschen, mit Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 1) kann eine violette Zone eluiert werden, die wenig **3** enthält. **2** erhält man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als breite grüne Zone, aus der es nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methylchlorid in Form schwarzer Kristalle erhalten wird. Ausb. 1.3 g (1.9 mmol, 34%, bez. auf  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ ). Schmp.  $> 148^\circ\text{C}$  (Zers.).

MS [ $m/e$  (rel. Int.)]:  $\text{ClSb}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2^+$  508 (**2**),  $\text{Sb}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2^+$  473 (**3**),  $\text{Sb}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Mn}]_2^+$  417 (**1**),  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn})_2$  361 (**5**),  $\text{SbC}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  241 (**10**),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  120 (**100**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClMn}_3\text{O}_6\text{Sb}$  (685.3) Ber. C 36.80 H 2.20 Gef. C 36.60 H 2.08

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan]-bis- $\mu$ -(dichlorstibino)mangan (**3**): 5.0 g (24 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$  werden in 400 ml THF 2.5 h bestrahlt. Die entstandene rote Lösung des THF-Komplexes (Umsatz 70%) wird mit 6.0 g (26.5 mmol)  $\text{SbCl}_3$  in 20 ml THF vereinigt und 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 20 ml

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung über Silicagel filtriert. Das aus dieser Lösung auf Kieselgel aufgezugene violette Reaktionsprodukt wird bei -30 °C chromatographiert. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Mn wird mit Pentan/Toluol (1:1) ausgewaschen. Danach folgt mit Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) eine breite violette Zone, aus der **3** nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in schwarzen Kristallen isoliert werden kann. Ausb. 1.0 g (1.1 mmol, 20%, bez. auf C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnTHF). Schmp. > 160 °C (Zers.).

MS [*m/e* (rel. Int.)]: ClSb[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub><sup>+</sup> 508 (2), Sb[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub><sup>+</sup> 473 (3), Sb[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Mn]<sub>2</sub><sup>+</sup> 417 (1), Sb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn)<sub>2</sub> 361 (3), SbC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn<sup>+</sup> 241 (8), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn<sup>+</sup> 120 (100).  
C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub> (913.4) Ber. C 27.62 H 1.66 Mn 18.04 Gef. C 26.98 H 1.56 Mn 18.24

## Literatur

- 1) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 912 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 844 (1978).
- 2) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).
- 3) L. F. Dahl und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **16**, 419 (1963).
- 4) A. N. Nesmeyanow, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **110**, C 36 (1976).
- 5) H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3867 (1974).
- 6) L. Pauling, *Die Natur der chem. Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 7) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 8) J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 911 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 843 (1978).
- 9) Übersicht: H. Brunner, *Fortschr. Chem. Forsch.* **56**, 67 (1975); P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **89**, 551 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 536 (1977).
- 10) M. A. Busch, A. D. U. Hardy, Lj. Manojlovic-Muir und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1003.

[438/79]