

Preliminary communication

HEPTACARBONYL- μ -(2,5:2-5- η -2,4-HEXADIEN-2,5-DIYL)DIMANGAN, SYNTHESE UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINES ZWEIKERNIGEN MANGANACYCLOPENTADIEN-KOMPLEXES

MICHAEL LEYENDECKER, WILLIAM S. SHELDRIK und CORNELIUS G. KREITER*

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Mai 1984)

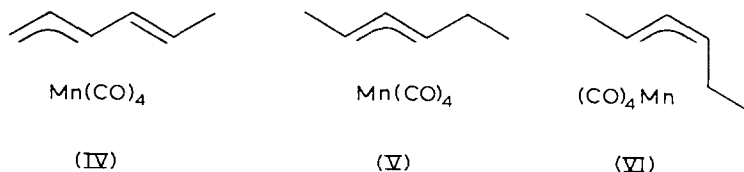
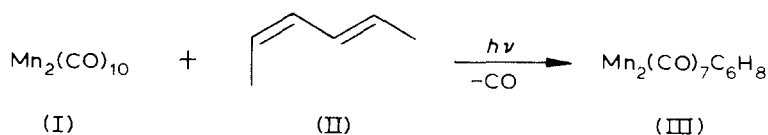
Summary

The photochemical reaction of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ with *cis*-, *trans*-2,4-hexadiene yields three tetracarbonyl- η^3 -enyl-manganese complexes with *E*-2,4-hexadien-1-yl, *EE*-3-hexen-2-yl and *EZ*-3-hexen-2-yl ligands. In an unexpected side-reaction, heptacarbonyl- μ -(2,5:2-5- η -2,4-hexadiene-2,5-diyl)dimanganese is formed. This novel dinuclear manganacyclopentadiene complex was characterized by C and H elemental analysis, IR and ^1H NMR spectroscopy, and by X-ray structure analysis.

Homo- und heteronukleare zweikernige Metallacyclopentadien-Komplexe der Elemente der VI. und VIII. Nebengruppe sind seit langem bekannt [1] und strukturell gut untersucht [2,3]. Meist entstehen sie durch Dimerisierung von Alkinen an zwei Metallzentren. Von den Elementen der VII. Nebengruppe ist unseres Wissens bislang noch kein Metallacyclopentadien-Komplex gesichert nachgewiesen worden. Lediglich für ein Produkt der Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Diphenylacetylen mit der Zusammensetzung $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCC}_6\text{H}_5)_2]$ wurde aufgrund IR- und ^1H -NMR-spektroskopischer Befunde eine Rhenacyclopentadien-Konstitution vorgeschlagen [4]. Weiterhin wurden $\text{Mn}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe mit Diaza- [5] bzw. Dithiametallacyclopentadien-Einheiten [6] synthetisiert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Reaktivität von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) gegenüber konjugierten Dienen unter photochemischen Bedingungen erhielten wir mit *cis*-, *trans*-2,4-Hexadien (II) als Dien-Komponente drei Tetracarbonyl- η^3 -enyl-mangan-Komplexe mit *E*-2,4-Hexadien-1-yl-, *EE*-3-Hexen-2-yl- und *EZ*-3-Hexen-2-yl-Liganden [7]. In einer unerwarteten Nebenreaktion wird das Heptacarbonyl- μ -(2,5:2-5- η -2,4-hexadien-2,5-diyl)dimangan (III) gebildet.

Verbindung III fällt nur in geringer Ausbeute an und wird aus dem Reaktionsgemisch durch HPL-Chromatographie in Form oranger Kristallblättchen isoliert.



Aus den experimentellen Befunden lassen sich keine endgültigen Schlüsse auf die Entstehungsweise des Nebenprodukts III ziehen. Diskutiert werden kann eine Dehydrierung von II durch I, wobei zwei Äquivalente $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und *cis*-1,3,5-Hexatrien gebildet werden. Letzteres könnte mit I zu η^2 - und η^4 -Komplexen reagieren und schliesslich durch doppelte 1,5-H-Verschiebung, CO-Abspaltung und Umlagerung in III übergehen.

Massenspektrum ($M^+ = 386$) [8] und CH-Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von III. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man zwei Singulets (Benzol- d_6 , δ 5.26; 2.14 ppm) mit den relativen Intensitäten 1/3. Die schwache Verbreiterung der Signale zeigt eine geringfügige Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den beiden Protonensorten von III an.

Genaue Informationen über die Konstitution von III liefert die Röntgenstrukturanalyse. Komplex III besitzt in guter Näherung C_5 -Symmetrie (Fig. 1). Die Atome C(2)–C(5) und Mn(1) bilden eine Manganacyclopentadien-Einheit, die über alle Ringatome an Mn(2) koordiniert ist. Sämtliche C-Atome des 2,4-Hexadien-2,5-diyl-Liganden liegen recht genau in einer Ebene, aus der an der Verbindungslinie C(2)–C(5) die $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe mit 159.8° herausgefaltet ist. Verhältnismässig kurz ist die Mn–Mn-Bindung mit 265.4(1) pm, vergleicht man sie mit der in I (292 pm [9]), doch liegt sie durchaus im Bereich von Mn–Mn-Einfachbindungen in zweikernigen Carbonylmangan-Komplexen mit Brückenliganden [5,10].

Mn(1) ist einspitzig oktaedrisch von sieben Bindungspartnern umgeben, wobei vier CO-Liganden sowie C(2) und C(5) verzerrt oktaedrisch angeordnet sind und die Mn–Mn-Bindung die Spitze bildet. Die Winkel, welche die Mn–Mn-Bindung mit den anderen Ligand-Bindungen an Mn(1) einschliesst, weichen von den berechneten Werten für das einspitzige Oktaeder (54.7 und 125.3°) nicht allzusehr ab. An Mn(2) bilden die CO-Liganden, Mn(1) und die beiden CC-Doppelbindungen des 2,4-Hexadien-2,5-diyl-Liganden eine verzerrt oktaedrische Anordnung. Dagegen ist in den zweikernigen Ferracyclopentadien-

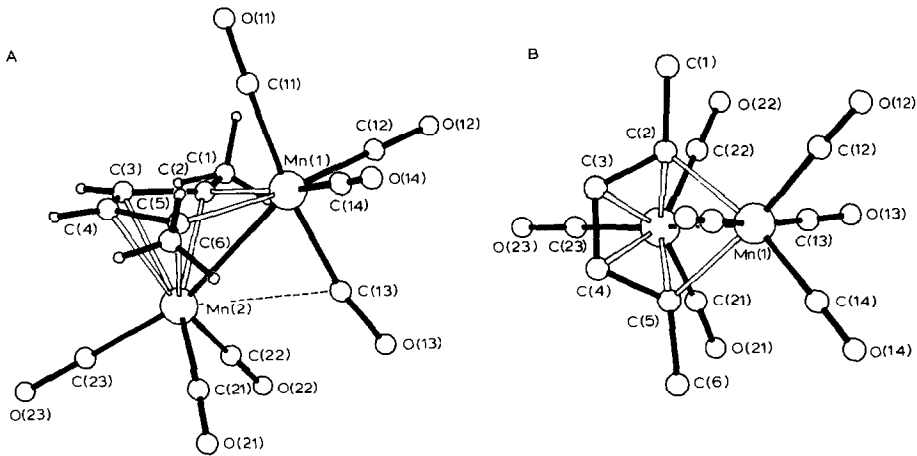


Fig. 1. Struktur von Heptacarbonyl- μ -(2,5:2-5- η -2,4-hexadien-2,5-diyl)dimangan (III) (zwei Projektionen, A; seitliche Aufsicht, B). Aufsicht auf den Manganacyclus, die Protonen sind nicht gezeichnet). Raumgruppe $P\bar{1}$, a 907.6(3), b 917.2(4), c 905.5(3) pm, α 90.49(3), β 103.63(3), γ 96.10(3) $^\circ$, $Z = 2$; CAD4 (Enraf-Nonius) Mo- $K\alpha$, $R = 0.020$, $R_w = 0.022$ für 2388 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$); $F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$. Bindungslängen: Mn(1)—Mn(2) 265.4(1), Mn(1)—C(2) 207.1(1), Mn(1)—C(5) 207.4(1), Mn(2)—C(2) 212.6(1), Mn(2)—C(3) 213.1(1), Mn(2)—C(4) 213.4(1), Mn(2)—C(5) 211.6(1), C(2)—C(3) 138.2(1), C(3)—C(4) 143.5(2), C(4)—C(5) 138.4(1), Mn(2)—C(13) 265.1(1) pm. Bindungswinkel: C(2)—Mn(1)—C(5) 79.2(1), C(12)—Mn(1)—C(14) 96.3(1), C(2)—Mn(1)—Mn(2) 51.4(1), Mn(1)—C(13)—O(13) 168.3(1) $^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7515 Eggenstein—Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 50916 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Komplexen und den strukturell verwandten Ru- und Os-Verbindungen [2] das an dem Metallacyclopentadien koordinierte Metallatom angenähert trigonal prismatisch von den drei CO-Liganden, den beiden CC-Doppelbindungen und dem im Ring inkorporierten Metallatom umgeben. Diese Art der Koordination wird offenbar durch die Ausbildung einer CO-Halbrücke [11] stabilisiert. Auch in III ist der CO-Ligand 13 der $Mn(CO)_4$ -Gruppe deutlich zu Mn(2) hin abgewinkelt (168,3 $^\circ$). Der Abstand Mn(2)—C(13) beträgt 265.1(1) pm und zeigt die Ausbildung einer schwachen CO-Halbrücke an.

Das zweikernige Heptacarbonyl-manganacyclopentadien III vervollständigt die Reihe homonuklearer, zweikerniger Carbonylmetallacyclopentadien-Komplexe, von der bislang nur Beispiele aus der VI. Nebengruppe mit acht und aus der VIII. Nebengruppe mit sechs CO-Liganden bekannt waren.

Experimenteller Teil

Eine Lösung von 960 mg (2.46 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ (I) und 2 ml *cis,trans*-2,4-Hexadien (II) in 700 ml n-Hexan wird bei 248 K mit einer 700 W UV-Lampe 160 min lang bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösungsmittel i.V. entfernt und der braune Rückstand durch HPL-Chromatographie an Si-100 mit n-Hexan als Laufmittel aufgetrennt. Die ersten drei Fraktionen enthalten I und die Tetracarbonyl- η^3 -enyl-mangan-Komplexe IV—VI [7b], die vierte Fraktion liefert das Heptacarbonyl- μ -(2,5:2-5- η -2,4-hexadien-2,5-diyl)dimangan (III). Ausbeute 40 mg (4% bez. auf I).

Gef.: C, 40.40; H, 2.20. $C_{13}H_8Mn_2O_7$ ber.: C, 40.44; H, 2.09%.

IR, $\nu(\text{CO})$ 2070, 2029, 2010, 1981, 1965, 1950 cm^{-1} .

Dank. Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 W. Reppe und H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 2 (a) A.A. Hock und O.S. Mills, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 139; (b) P.E. Riley und R.E. Davis, *Acta Cryst.*, B 31 (1975) 2928; (c) M.I. Bruce, J.G. Matison, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 249; (d) R.P. Dodge, O.S. Mills und V. Schomaker, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 380; (e) H. Yamazaki, K. Yasufuku und Y. Wakatsuki, *Organometallics*, 2 (1983) 726.
- 3 (a) S. Slater und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 946; (b) J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran und Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1057.
- 4 M.J. Mays, D.W. Prest und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 771.
- 5 R.D. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7476.
- 6 E. Lindner, I.P. Butz, S. Hoehne, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 99.
- 7 (a) M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31; (b) M. Leyendecker und C.G. Kreiter, unveröffentlicht.
- 8 Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. F. Kreissl, T.U. München für die Aufnahme des Massenspektrums.
- 9 L.F. Dahl und R.E. Rundle, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 419.
- 10 M.R. Churchill und K.G. Lin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1675.
- 11 F.A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.