

Acetylenliganden als Bausteine für Carben- und Nitrilliganden. Molekülstrukturen von $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$, $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$, $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ und $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$

Helmut G. Alt*, Heidi E. Engelhardt, Elisabeth Steinlein,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

und Robin D. Rogers*

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 28. September 1987)

Abstract

The acetylene complexes $Cp'(CO)_2MnC_2H_2$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4Me$, $\eta^5-C_5Me_5$) react with ammonia, primary, or secondary amines such as methylamine or dimethylamine to give aminocarbene complexes of the type $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)NR^1R^2]$ ($R^1, R^2 = H, Me$). With tertiary amines such as triethylamine, $C_5H_4Me(CO)_2MnC_2H_2$ is transformed into the binuclear vinylidene bridged complex $[C_5H_4Me(CO)_2Mn]_2-\mu-CCH_2$. Hydrazine, N_2H_4 , and phenylhydrazine, N_2H_3Ph , react analogous to that of the amines, NHR^1R^2 . The resulting complexes $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)N_2H_3]$ and $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)N_2H_2Ph]$, however, readily lose NH_3 or NH_2Ph to give the acetonitrile complexes $Cp'(CO)_2MnNCMe$. The X-ray structures of the aminocarbene complexes $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'), $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa''), $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'') and of the acetonitrile complex $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'') are presented and compared with structures of similar complexes.

Zusammenfassung

Die Acetylenkomplexe $Cp'(CO)_2MnC_2H_2$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4Me$, $\eta^5-C_5Me_5$) reagieren mit Ammoniak oder primären und sekundären Aminen, wie Methylamin oder Dimethylamin zu Aminocarbenkomplexen des Typs $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)NR^1R^2]$ ($R^1, R^2 = H, Me$). Mit tertiären Aminen, wie z. B. Triethylamin, wird $C_5H_4Me(CO)_2MnC_2H_2$ in den zweikernigen Vinyliden-verbrückten Komplex $[C_5H_4Me(CO)_2Mn]_2-\mu-CCH_2$ umgewandelt. Hydrazin, N_2H_4 , und Phen-

ylhydrazin, N_2H_3Ph , reagieren ähnlich wie die Amine NHR^1R^2 . Die resultierenden Komplexe $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)N_2H_3]$ und $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)-N_2H_2Ph]$ spalten aber sehr leicht NH_3 bzw. NH_2Ph ab, wobei die Acetonitril-Komplexe $Cp'(CO)_2MnNCMe$ resultieren. Die Molekülstrukturen der Aminocarbenkomplexe $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'), $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa''), $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'') und des Acetonitrilkomplexes $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'') werden vorgestellt und mit denen ähnlicher Komplexe verglichen.

Einleitung

Wir haben erst kürzlich die Synthese der $Cp'(CO)_2Mn$ (alkin)-Komplexe ($Cp' = \eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4Me$, $\eta^5-C_5Me_5$) beschrieben und gezeigt, dass auch der Grundkörper der Alkine, Acetylen, C_2H_2 , als Komplexligand eingesetzt werden kann [1], ohne dass Folgereaktionen, wie etwa die Bildung der Zweikernkomplexe $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2-\mu-CCH_2$ [2] oder $(C_5H_5)_2Mn_2(CO)_3(H_2C=C=CH_2)$ [3] beobachtet wird (vgl. auch [4]).

In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktivität der $Cp'(CO)_2MnC_2H_2$ -Komplexe gegenüber Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Triethylamin sowie gegenüber Hydrazin und Phenylhydrazin.

Umsetzung der Acetylenkomplexe $Cp'(CO)_2MnC_2H_2$ mit verschiedenen Aminen

Die Umsetzung der Acetylenkomplexe $Cp'(CO)_2MnC_2H_2$ (I) mit Ammoniakgas, Methylamin bzw. Dimethylamin führt in einer 1:1-Addition zu den Aminocarbenkomplexen $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)NR^1R^2]$ (II) ($R^1, R^2 = H, Me$).

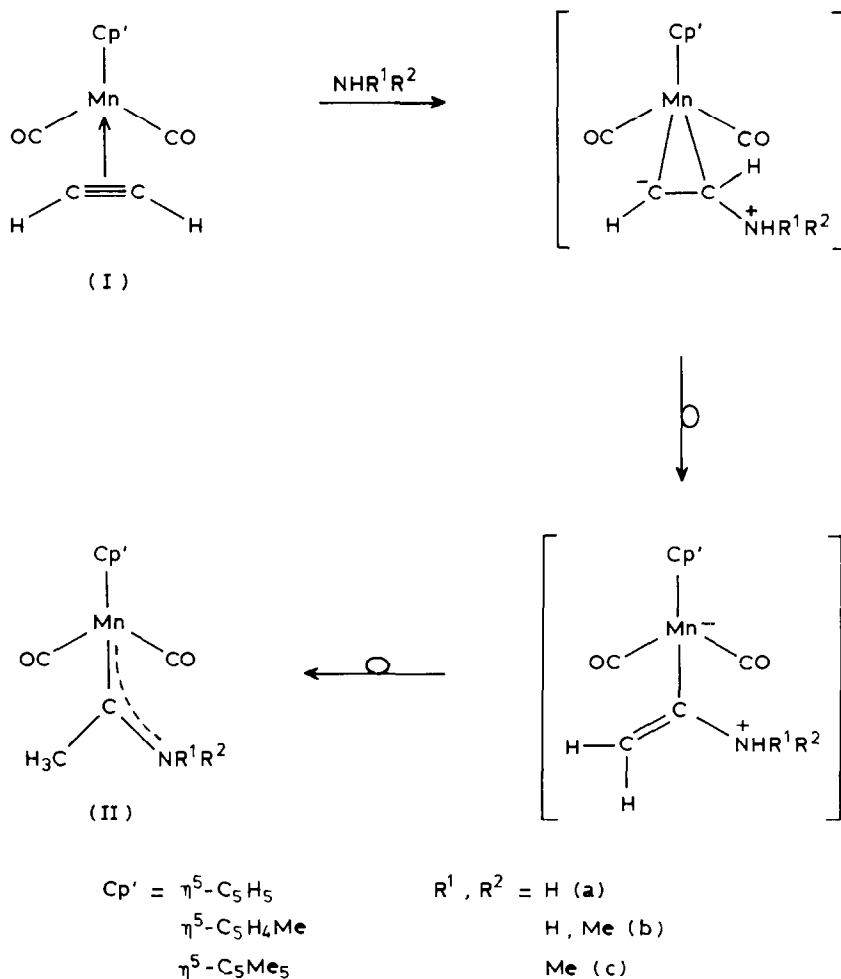
Auch bei der Umsetzung von $C_5H_5(CO)_2MnHC\equiv CCOOMe$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak und anschließender Neutralisation mit NH_4Cl entsteht ein Aminocarbenkomplex, $C_5H_5(CO)_2Mn[C(NH_2)CH_2COOMe]$ [5].

Obwohl wir bei der Umsetzung der Komplexe I mit Aminen keine Zwischenverbindungen isolieren konnten, vermuten wir einen ähnlichen Mechanismus wie bei der Umsetzung der Verbindungen I mit Trimethylphosphan und Triethylphosphan, bei der sich analoge ylidische Zwischenverbindungen nachweisen lassen [6].

Es gelang auch nicht mit einem tertiären Amin, wie z. B. Triethylamin, die Reaktion vor der Wasserstoff-Umlagerung zum Stillstand zu bringen. In diesem Fall konnte bei der Umsetzung von $C_5H_4Me(CO)_2MnC_2H_2$ (I') mit NEt_3 als Produkt der Zweikernkomplex $[C_5H_4Me(CO)_2Mn]_2-\mu-CCH_2$ (V) isoliert werden, der offenbar aus dem intermediär auftretenden Vinylidenkomplex $C_5H_4Me(CO)_2MnCCH_2$ entsteht (vgl. [2-4]).

Ein analoges Produkt wurde auch bei der Umsetzung des Tetrahydrofurankomplexes $C_5H_5(CO)_2Mn(thf)$ mit Phenylacetylen erhalten; allerdings ohne Gegenwart einer Base (vgl. [4,7]).

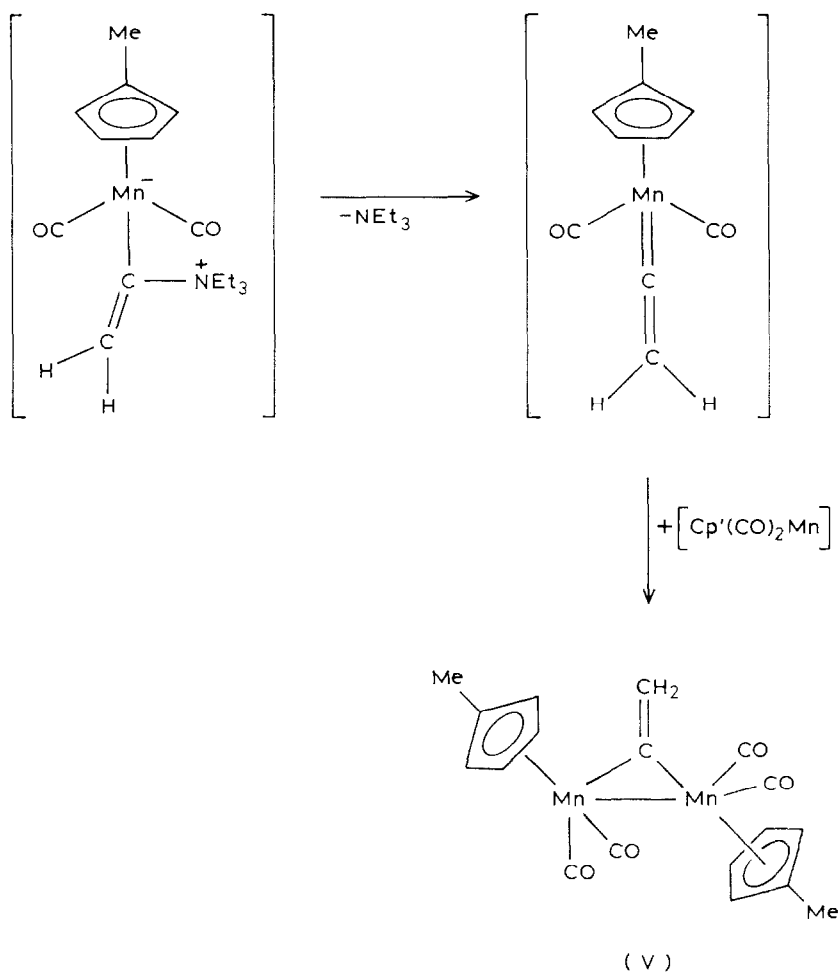
Prinzipiell muss allerdings auch ein Mechanismus in Betracht gezogen werden, bei dem zunächst der hochreaktive Vinylidenkomplex $Cp'(CO)_2MnCCH_2$ entsteht, der dann in einer Folgereaktion – ähnlich wie ein Carbenkomplex – mit dem Amin zum Folgeprodukt II abreagiert (vgl. [8]).



Prinzipiell ist auch die "Aminolyse" von Fischer'schen Carbenkomplexen eine brauchbare Methode zur Darstellung von Aminocarbonylkomplexen (vgl. [8]); sie hat allerdings bei den bislang bekannten Alkoxy-carbenkomplexen des Mangans nicht zum Ziel geführt [9].

Umsetzung der Acetylenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ mit Hydrazin und Phenylhydrazin

Mit Hydrazin, N_2H_4 , und Phenylhydrazin, $\text{N}_2\text{H}_3\text{Ph}$, reagieren die Acetylenkomplexe I ähnlich wie mit primären und sekundären Aminen zu den entsprechenden Aminocarbonylkomplexen III, die aber unter Eliminierung von Ammoniak bzw. Anilin sehr leicht in die Acetonitrilkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ übergehen, so dass sich insbesondere der Komplex IIIb nur unvollständig im Gemisch mit IV

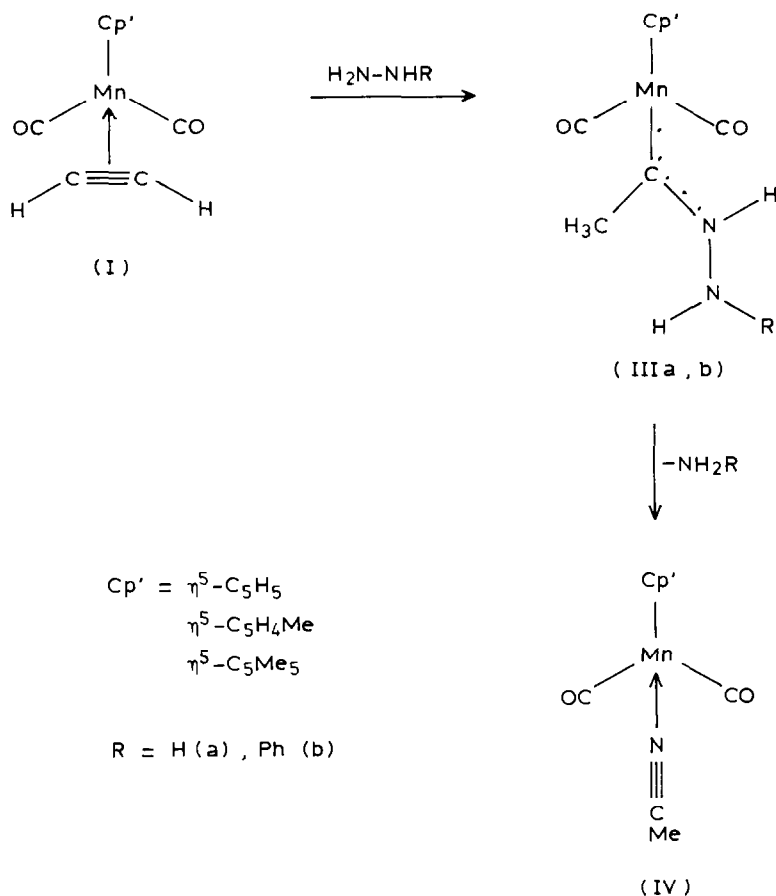


spektroskopisch charakterisieren lässt. Derartige hydrazidosubstituierte Carbenkomplexe werden bei der Umsetzung des Methoxycarbenkomplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{OMe}]$ mit 1,1-Dimethylhydrazin, $\text{H}_2\text{N}-\text{NMe}_2$, als Zwischenstufen formuliert [10].

Die Acetonitrilkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ sind auch durch Umsetzung der Tetrahydrofuran Komplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}$ mit Acetonitril zugänglich, so wie dies für die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ seit langem bekannt ist [11,12].

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe II–V

Die Identität der Reaktionsprodukte ergibt sich aus den IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren (vgl. Tab. 1 und 2).



IR-Spektren

Die IR-Lösungsspektren der Aminocarbenkomplexe II und III, der Acetonitrilkomplexe vom Typ IV und des Zweikernkomplexes V zeigen für die beiden Carbonylliganden am Metall zwei nahezu gleich intensive Banden bei relativ niedriger Energie. In den Festkörperspektren der Aminocarbenkomplexe IIa, b und IIIa, b erkennt man $\nu(\text{NH})$ -Banden um 3300 cm^{-1} und $\delta(\text{NH})$ -Banden um 1640 cm^{-1} , die auf Valenz- und Deformationsschwingungen der NH_2 -Substituenten zurückzuführen sind. Die Acetonitrilkomplexe IV' und IV'' geben sich neben den beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden zusätzlich durch eine $\nu(\text{CN})$ -Bande um 2200 cm^{-1} zu erkennen, deren Intensität aber nicht so stark ausgeprägt ist wie die einer CO-Bande.

Komplexverbindungen mit zwei ungleichen Resten R^1 und R^2 am Stickstoff geben Anlass zu zwei unterschiedlichen Isomeren, die sich IR-spektroskopisch unterscheiden.



Tabelle 1

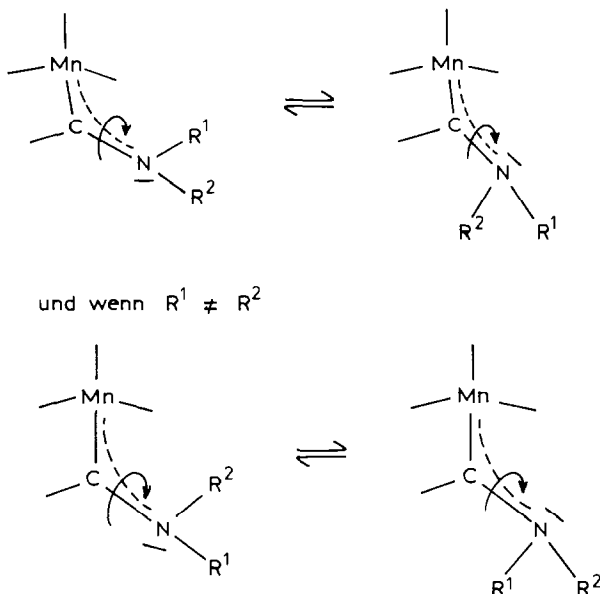
IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten der Komplexe II-V, sowie Ausbeute- und Festpunkt-Bestimmungen

Komplex	IR ^a $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H-NMR}^b$		$\delta(\text{N}^1\text{R}^2)$	MS ^c	Aus- beute (%)	Fp (°C)
		$\delta(\text{Cp}^1)$ [J(H,H) (Hz)]	$\delta[=\text{C}(\text{Me})]$				
$\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2]$ (IIa')	1921, 1853 ^d	4.12/4.01/1.68	1.98	6.33 (br)	233	82	50
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2]$ (IIa'')	1901, 1835 ^e	1.64	2.14	6.44 (br)	289	86	134
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NHMe}]$ (IIb)	1912, 1841	4.25	1.95	Me 2.87(d)[4.2], H 7.96 (br)	233	70	64 (Zers)
	1909, 1838	4.20	2.10	Me 1.86(d)[5.4], H 6.64(br)			
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IIc)	1911, 1841	4.13	3.28	Me 2.26, 2.02 ^f	247	70	122
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IIc'')	1896, 1829	1.63	3.23	2.22/2.08 ^g	317	85	93 (Zers)
$\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{N}_2\text{H}_3]$ (IIIa')	1919, 1844	4.40/3.97/1.41	0.77	7.55/6.67	248	n.e.	n.e.
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{N}_2\text{H}_3]$ (IIIa'')	1895, 1820	1.65	n	n	n.e.	n.e.	n.e.
$\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ (IV')	1932, 1863 ^h	4.23/3.99/1.54	0.53	-	231	38	75 (Zers)
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ (IV'')	1915, 1850 ⁱ	1.73	0.53	-	287	n.b.	80 (Zers)
$[\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\mu\text{-CCH}_2$ (V)	1950, 1922	4.12(m)/1.65	-	-	406	8	n.b.

^a In THF (cm^{-1}). ^b In Toluol- d_6 , 0 °C. δ , rel. Lösungsmittelsignal (2.09). ^c M^+ bez. auf ^{55}Mn . ^d $\nu(\text{NH})$ 3469 (as), 3346; $\delta(\text{NH})$ 1635 cm^{-1} (KBr). ^e $\nu(\text{NH})$ 3406, 3256; $\delta(\text{NR})$ 1642 cm^{-1} (KBr). ^f $\Delta G^\ddagger = 79.1$ kJ/mol. ^g $\Delta G^\ddagger = 67.1$ kJ/mol. ^h $\nu(\text{CN})$ 2252 cm^{-1} . ⁱ $\nu(\text{CN})$ 2257 cm^{-1} . n.e. nicht einheitlich (Gemisch), br = breit, n = nicht eindeutig, n.b. = nicht bestimmt.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe II und III (vgl. Tab. 1) zeigen Temperaturabhängigkeit aufgrund einer gehinderten Rotation des Aminosubstituenten um die Carben-Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung (vgl. [13]).



Die Rotationsbarrieren ΔG^\ddagger , die für die Komplexe IIc und IIc'' bestimmt wurden, liegen mit 79.1 bzw. 67.1 kJ/mol im zu erwartenden Bereich. Aminosubstituenten mit zwei verschiedenen Resten R^1 und R^2 geben Anlass zu zwei verschiedenen Isomeren, die ihrerseits je zwei Rotamere ausbilden können.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren entsprechen den ¹H-NMR-Spektren und lassen verschiedene Isomere erkennen (vgl. Tab. 2), wenn die Aminosubstituenten R^1 und R^2 unterschiedlich sind. Jedes Isomere kann zusätzlich in der Tieftemperaturform zwei verschiedene Rotamere bilden, die gut beobachtbar sind, wenn die Aminosubstituenten Methylgruppen sind. Die beiden CO-Liganden der Komplex II und III liefern jeweils ein Signal, dessen chemische Verschiebung von der Natur des Cp'-Liganden und des Aminosubstituenten kaum beeinflusst wird (δ 234.4–234.9 ppm).

Massenspektren

Die Massenspektren aller Produkte II–V lassen das Molekülion und ein Fragmentierungsmuster erkennen, das durch die sukzessive Abspaltung der einzelnen Liganden resultiert.

Festkörperstrukturen von $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'), $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'') und $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'')

Es gelang von den drei Aminocarbenkomplexen IIa', IIa'' und IIc'' Molekülstrukturen zu erhalten (Fig. 1–3). Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3–5 angegeben.

Tabelle 2
 ^{13}C -NMR Daten ^a der Komplexe II–V

Komplex	$\delta(\text{Cp}')$	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{Mn}=\text{C})$	$\delta(\text{NR}^2\text{R}^2)$	$\delta(\text{Me})$
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2]$ (IIa')	101.6/85.2/83.3/13.9	234.4	291.1	–	41.9
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2]$ (IIa'')	93.6/10.3	234.4	295.4	–	41.6
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NHMe}]$ (IIb)	83.9 ^b	234.9	282.4	Me 44.5	35.3
	83.5	234.9	285.3	37.6	33.2
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IIc)	82.5	234.0	280.9	51.3/50.9	40.9
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2]$ (IIc'')	91.9/10.5 ^b	234.7 ^b	284.4 ^b	Me 40.1/38.9 ^b	50.8 ^b
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{N}_2\text{H}_3]$ (IIIa')	104.4/80.9/80.0/14.4	234.6	n	–	12.8
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{N}_2\text{H}_3]$ (IIIa'')	91.9/11.7	n	n	–	n
$\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ (IV')	103.4/80.6/79.6/13.4	234.6	–CN: 153.2	–	2.2
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnNCMe}$ (IV'')	92.4/10.1	236.6	–CN: 153.4	–	2.9
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{-}\mu\text{-CCH}_2$ (V)	103.2/90.8/88.9/87.0/86.0/13.1	236.4	289.2	–	–

^a δ (ppm), in Toluol- d_8 , bei -20°C . ^b Bei -60°C . n = nicht eindeutig.

Alle drei Moleküle sind pseudo-tetraedrisch aufgebaut; die vom Carbenliganden aufgespannte Ebene liegt nur beim Komplex $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa') annähernd in der Spiegelebene des $C_5H_4Me(CO)_2Mn$ -Fragments, so wie dies auch vom Carbenkomplex $C_5H_5(CO)_2Mn[C(F)Ph]$ bekannt ist [14]. Bei den beiden anderen Aminocarben-Komplexen $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'') und $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'') ist die Carbenligandenebene um 90° gedreht und bildet mit der Symmetrieebene des $C_5Me_5(CO)_2Mn$ -Fragments einen rechten Winkel. Eine vergleichbare Orientierung ist bei den Aminocarbenkomplexen $C_5H_5(CO)_2Mn[C(menthyl)OMe]$ [15] und $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(OMe)C(Me)PMe_3]$ [16] beobachtet und als energetisch ungünstigere Version eingestuft worden [17]. Da die beiden sehr ähnlichen NH_2 -substituierten Komplexe IIa' und IIa'' eine unterschiedliche Orientierung ihrer Carbenligand-Ebenen zeigen, vermuten wir, dass nicht so sehr sterische oder elektronische Parameter für die Orientierung der Carbenligandenebene ausschlaggebend ist, sondern vielmehr Packungseffekte im Kristall. In den beiden Aminocarbenkomplexen IIa' und IIa'' sind jeweils die beiden NH_2 -Wasserstoffsubstituenten an zwei unterschiedliche Carbonyl-Sauerstoffatome zweier benachbarter, symmetrieverwandter Moleküle gebunden. Die Atom-Abstände H–O liegen zwischen 2.11 und 2.67 Å (siehe Tab. 6 und Fig. 4 und 5).

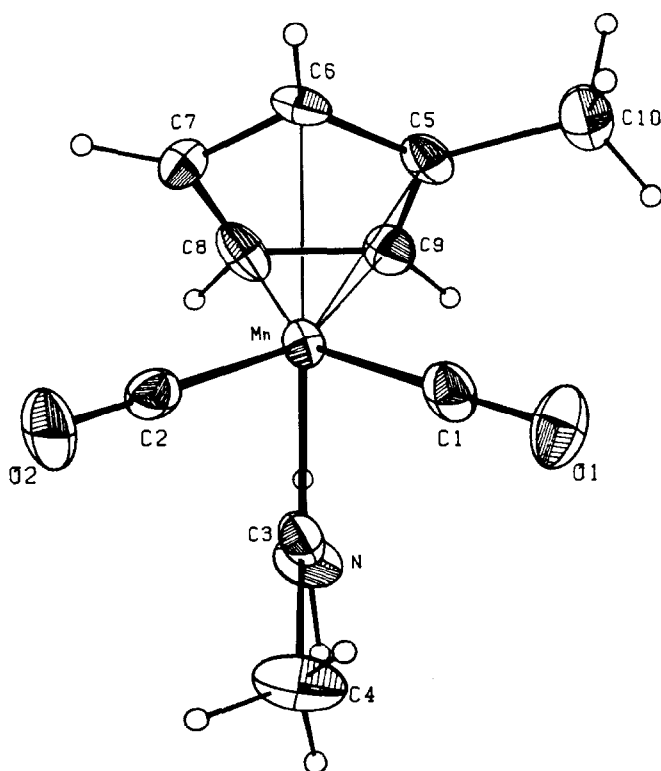


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa').

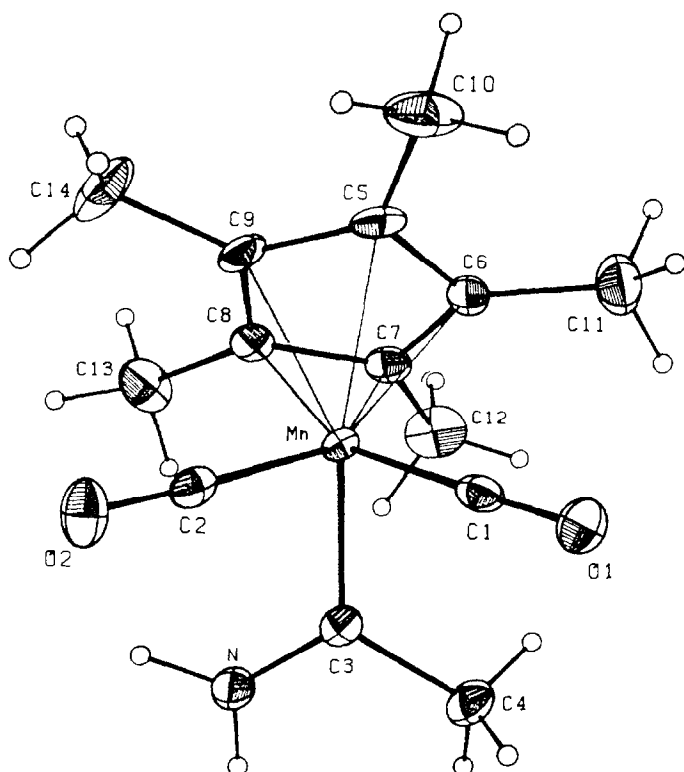


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'').

Tabelle 3

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa')

Mn–C(1)	1.740(9)	Mn–C(2)	1.776(9)
Mn–C(3)	1.939(9)	Mn–C(5)	2.161(8)
Mn–C(6)	2.151(8)	Mn–C(7)	2.169(9)
Mn–C(8)	2.154(9)	Mn–C(9)	2.149(9)
O(1)–C(1)	1.17(1)	O(2)–C(2)	1.16(1)
N–C(3)	1.34(1)	C(3)–C(4)	1.49(1)
C(5)–C(6)	1.37(1)	C(5)–C(9)	1.40(1)
C(5)–C(10)	1.53(1)	C(6)–C(7)	1.41(1)
C(7)–C(8)	1.42(1)	C(8)–C(9)	1.43(1)
Cent ^a –Mn	1.80		
C(1)–Mn–C(2)	90.5(4)	C(1)–Mn–C(3)	90.8(4)
C(2)–Mn–C(3)	89.4(4)	Mn–C(1)–O(1)	179.1(8)
Mn–C(2)–O(2)	177.8(8)	Mn–C(3)–N	124.3(7)
Mn–C(3)–C(4)	125.1(7)	N–C(3)–C(4)	110.6(8)
C(6)–C(5)–C(9)	109.4(8)	C(6)–C(5)–C(10)	125.4(9)
C(9)–C(5)–C(10)	125.3(9)	C(5)–C(6)–C(7)	109.0(7)
C(6)–C(7)–C(8)	106.8(8)	C(7)–C(8)–C(9)	107.9(8)
C(5)–C(9)–C(8)	106.9(8)		
Cent–Mn–C(1)	123.7	Cent–Mn–C(2)	126.9
Cent–Mn–C(3)	124.8		

^a Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

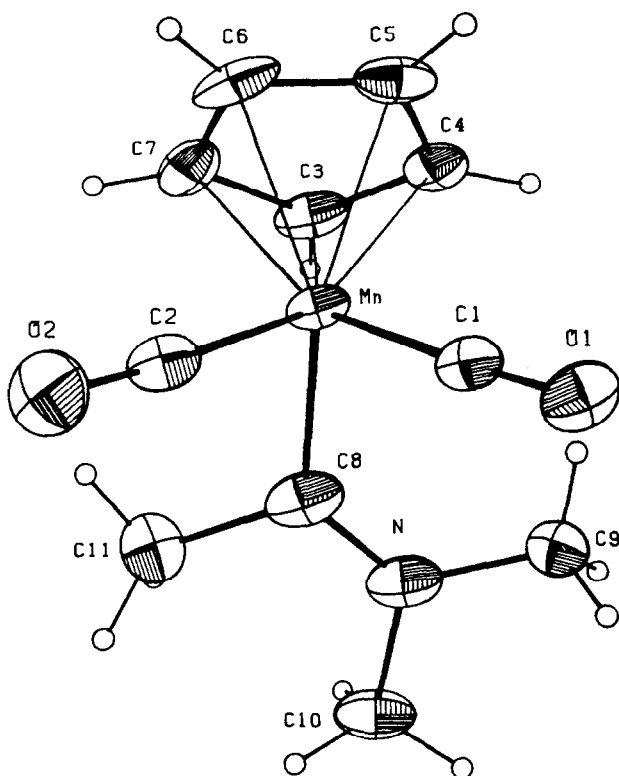


Fig. 3. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'').

Die Mangan–Carbenkohlenstoff-Abstände sind bei den beiden NH_2 -substituierten Komplexen IIa' und IIa'' (1.939(9) bzw. 1.941(3) Å) etwas kürzer als in dem NMe_2 -substituierten Derivat IIc'' (1.991(4) Å). In allen drei Komplexen sind die Metall–Carben–Kohlenstoffatom-Abstände aber deutlich grösser als in den Heteroatom-freien Carbenkomplexen $C_5H_5(CO)_2MnCMe_2$ (1.868(10) Å) [18] und $C_5H_5(CO)_2MnCPh_2$ (1.885(2) Å) [19].

Festkörperstruktur von $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'')

Das Molekül $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ ist pseudo-tetraedrisch gebaut und besitzt C_{2v} -Symmetrie. Die Bindungsabstände und -winkel wurden von einem kristallographisch fehlgeordnetem Molekül erhalten und sind in Fig. 6 und Tab. 7 angegeben.

Im Gegensatz zur Verbindung $(C_5H_5)_2MoNCMe$, in welcher der Acetonitrilligand side-on an das Metall koordiniert ist [20] findet man im Komplex IV'' den wesentlich häufigeren Fall der end-on Koordination. Der Mangan–Stickstoff-Abstand ist mit 1.943(5) Å vergleichbar mit den Mangan–Carbenkohlenstoffatom-Abständen in den Komplexen IIa', IIa'' und IIc'' und liegt in einem Bereich, der auch

Tabelle 4

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'')

Mn–C(1)	1.762(3)	Mn–C(2)	1.753(3)
Mn–C(3)	1.941(3)	Mn–C(5)	2.147(3)
Mn–C(6)	2.166(3)	Mn–C(7)	2.173(3)
Mn–C(8)	2.143(3)	Mn–C(9)	2.138(3)
O(1)–C(1)	1.174(3)	O(2)–C(2)	1.176(3)
N–C(3)	1.311(4)	C(3)–C(4)	1.508(4)
C(5)–C(6)	1.436(4)	C(5)–C(9)	1.411(4)
C(5)–C(10)	1.492(4)	C(6)–C(7)	1.407(4)
C(6)–C(11)	1.495(4)	C(7)–C(8)	1.437(4)
C(7)–C(12)	1.499(4)	C(8)–C(9)	1.427(4)
C(8)–C(13)	1.499(4)	C(9)–C(14)	1.501(4)
Mn–Cent ^a	1.78		
C(1)–Mn–C(2)	93.8(1)	C(1)–Mn–C(3)	91.9(1)
C(2)–Mn–C(3)	92.6(1)	Mn–C(1)–O(1)	178.7(3)
Mn–C(2)–O(2)	177.5(3)	Mn–C(3)–N	124.6(2)
Mn–C(3)–C(4)	123.2(2)	N–C(3)–C(4)	112.2(3)
C(6)–C(5)–C(9)	107.6(3)	C(6)–C(5)–C(10)	126.3(3)
C(9)–C(5)–C(10)	125.8(3)	C(5)–C(6)–C(7)	108.4(3)
C(5)–C(6)–C(11)	124.3(3)	C(7)–C(6)–C(11)	127.2(3)
C(6)–C(7)–C(8)	108.1(3)	C(6)–C(7)–C(12)	125.9(3)
C(8)–C(7)–C(12)	125.8(3)	C(7)–C(8)–C(9)	107.2(3)
C(7)–C(8)–C(13)	125.0(3)	C(9)–C(8)–C(13)	127.3(3)
C(5)–C(9)–C(8)	108.7(3)	C(5)–C(9)–C(14)	125.9(3)
C(8)–C(9)–C(14)	125.2(3)		
Cent–Mn–C(1)	124.1	Cent–Mn–C(2)	123.7
Cent–Mn–C(3)	122.0		

^a Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

Tabelle 5

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'')

Mn–C(1)	1.758(3)	Mn–C(2)	1.757(3)
Mn–C(3)	2.163(3)	Mn–C(4)	2.159(3)
Mn–C(5)	2.137(3)	Mn–C(6)	2.122(3)
Mn–C(7)	2.152(3)	Mn–C(8)	1.991(4)
O(1)–C(1)	1.173(4)	O(2)–C(2)	1.174(4)
N–C(8)	1.274(4)	N–C(9)	1.452(4)
N–C(10)	1.498(4)	C(3)–C(4)	1.399(5)
C(3)–C(7)	1.411(4)	C(4)–C(5)	1.429(5)
C(5)–C(6)	1.396(5)	C(6)–C(7)	1.417(5)
C(8)–C(11)	1.538(5)	Cent ^a –Mn	1.78
C(1)–Mn–C(2)	91.4(1)	C(1)–Mn–C(8)	97.3(1)
C(2)–Mn–C(8)	91.7(1)	C(8)–N–C(9)	121.8(3)
C(8)–N–C(10)	123.6(3)	C(9)–N–C(10)	114.6(3)
Mn–C(1)–O(1)	176.5(3)	Mn–C(2)–O(2)	175.9(3)
C(4)–C(3)–C(7)	109.1(3)	C(3)–C(4)–C(5)	107.2(3)
C(4)–C(5)–C(6)	108.0(3)	C(5)–C(6)–C(7)	108.5(3)
C(3)–C(7)–C(6)	107.1(3)	N–C(8)–C(11)	113.4(3)
Cent–Mn–C(1)	125.9	Cent–Mn–C(2)	123.4
Cent–Mn–C(8)	118.8		

^a Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

von anderen Acetonitrilkomplexen, wie z.B. dem Kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)_3]^+$ (1.943(4) Å), bekannt ist [21].

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemässig unter Schutzgas-Atmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente herangezogen: IR: Perkin-Elmer Modell 983 G; NMR: JEOL FX 90Q; MS: Varian MAT CH7.

Die $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ -Komplexe wurden nach einer kürzlich veröffentlichten Methode dargestellt [1].

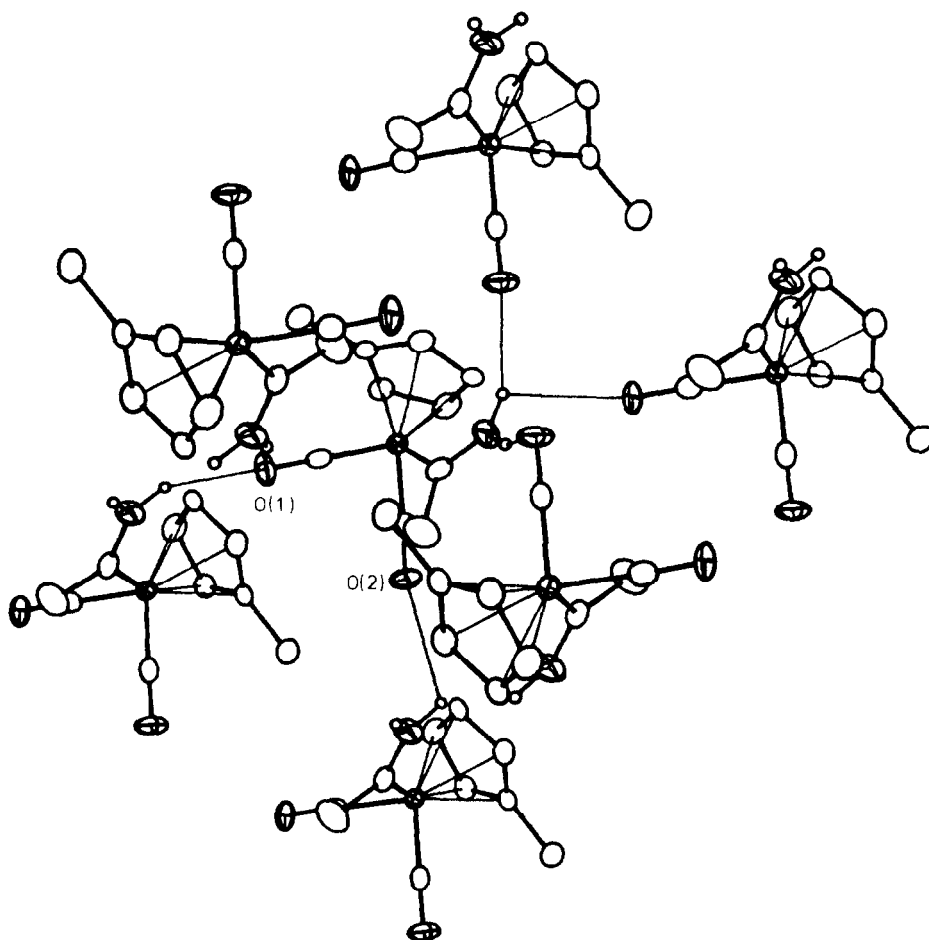


Fig. 4. Wasserstoff-Brücken-Bindungen im Molekülverband von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Me})\text{NH}_2]$ (IIa') im Festkörper.

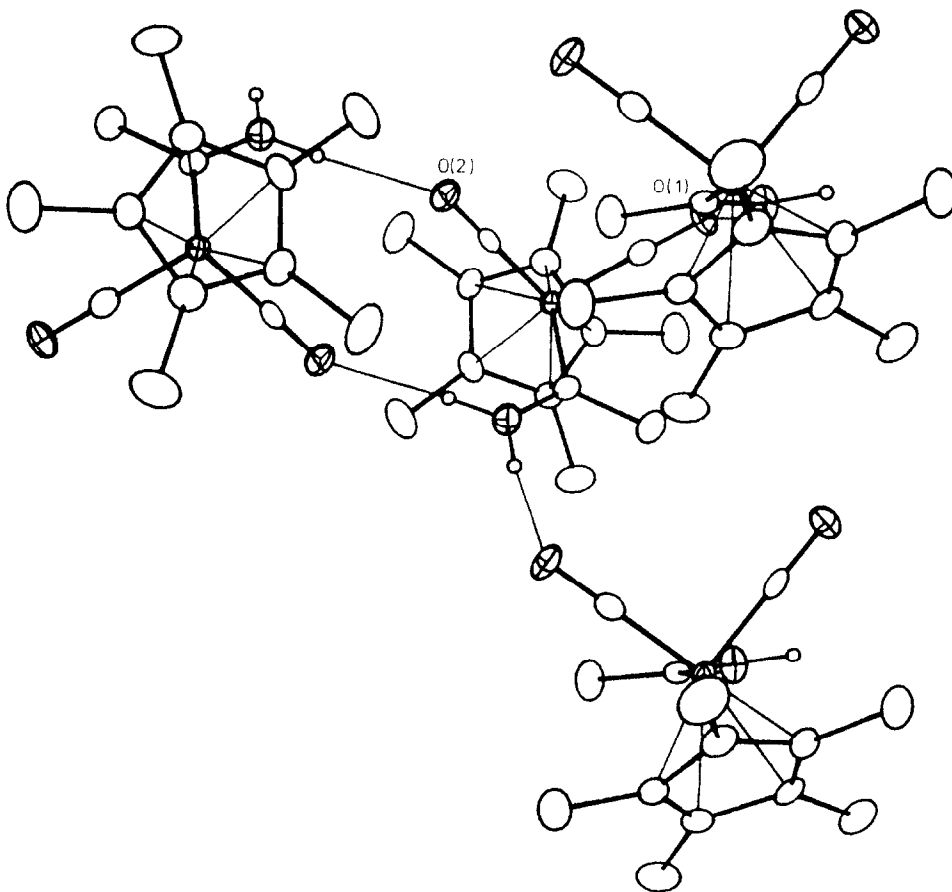


Fig. 5. Wasserstoff-Brücken-Bindungen im Molekülverband von $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'') im Festkörper.

Tabelle 6

Intermolekulare H–O-Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) der NH_2 -Substituenten und CO-Liganden in den Komplexen $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa') und $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'')

Atome	Abstand	Atome	Winkel
<i>C₅H₄Me(CO)₂Mn[C(Me)NH₂]</i> (IIa')			
H(1)N(1) ... O(1) ^a	2.55	N–H(1)N ... O(1) ^a	111
H(1)N(1) ... O(2) ^b	2.67	N–H(1)N ... O(2) ^b	114
H(2)N(1) ... O(1) ^c	2.13	N–H(2)N ... O(1) ^c	163
N–O(1) ^a	3.050(9)		
N–O(2) ^b	3.21(1)		
N–O(1) ^c	3.119(9)		
<i>C₅Me₅(CO)₂Mn[C(Me)NH₂]</i> (IIa'')			
H(1)N ... O(1) ^d	2.23	N–H(1)N–O(1) ^d	168
H(2)N ... O(2) ^e	2.11	N–H(1)N–O(2) ^e	174
N ... O(1) ^d	3.162(3)		
N ... O(2) ^e	3.084(2)		

^a Atome beziehen sich auf jene in Tab. 9, die gegeben sind durch: $x, 0.5 - y, z - 0.5$. ^b $x, 1.5 - y, z - 0.5$. ^c $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$. ^d Atome beziehen sich auf jene in Tab. 10, die gegeben sind durch: $-x, -y, 2 - z$. ^e $-x - 0.5, 0.5 + y, 1.5 - z$.

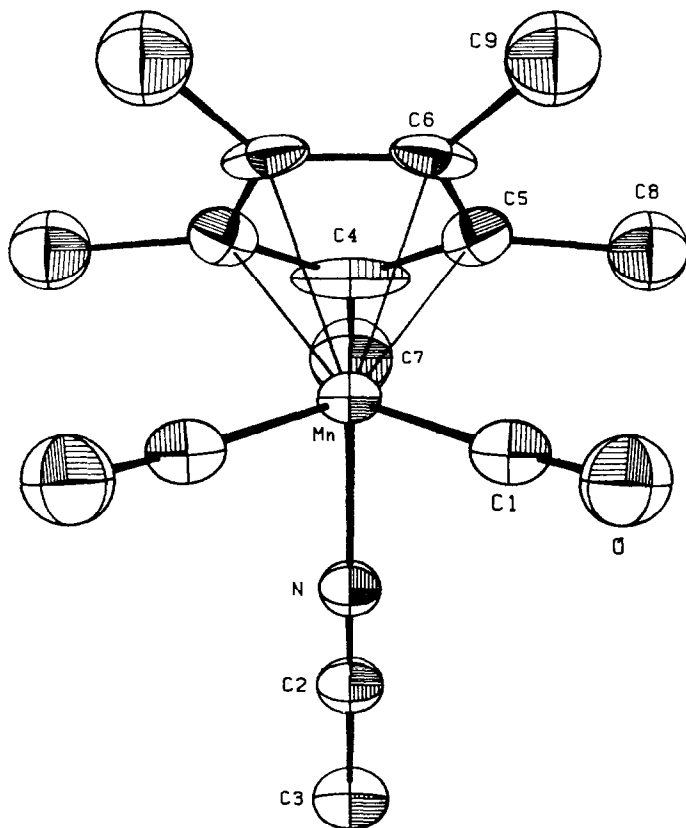


Fig. 6. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'').

Darstellung der Aminocarbenkomplexe $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)NR^1R^2]$ (II) und $Cp'(CO)_2Mn[C(Me)N_2H_3]$ (III)

Allgemeine Vorschrift: etwa 1 mmol der jeweiligen Ausgangsverbindung I wird in ca. 50 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit etwa der doppelten Äquivalentmenge des jeweiligenamins a, b oder c bzw. mit Hydrazin versetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2–8 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit etwa 100 ml Pentan aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert, auf ca. 50 ml Volumen eingeeengt und zum Kristallisieren über Nacht auf Trockeneistemperatur gehalten. Die Mutterlauge wird durch Dekantieren vom Produkt getrennt und die kristallinen gelben Produkte II–V im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 1 angegeben. Von der Verbindung $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (IIc'') wurde zur weiteren Charakterisierung eine Elementaranalyse durchgeführt. Gef.: C, 60.48; H, 7.61; N, 4.36; $C_{16}H_{24}O_2NMn$ (317.31) ber.: C, 60.56; H, 7.62; N 4.41%.

Darstellung der Acetonitrilkomplexe $Cp'(CO)_2MnNCMe$ (IV)

Allgemeine Vorschrift: etwa 1 mmol der jeweiligen Ausgangsverbindung I wird in ca. 300 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit dem doppelten Äquivalent

Tabelle 7

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'')

Mn–N	1.943(5)	Mn–C(1)	1.758(5)
Mn–C(4)	2.10(1)	Mn–C(5)	2.124(8)
Mn–C(6)	2.116(8)	O–C(1)	1.164(6)
N–C(2)	1.137(8)	C(2)–C(3)	1.456(9)
C(4)–C(5)	1.34(1)	C(4)–C(7)	1.58(3)
C(5)–C(6)	1.42(1)	C(5)–C(8)	1.59(2)
C(6)–C(9)	1.61(2)	C(6)–C(6) ^a	1.37(2)
Mn–C(4) ^b	2.13(1)	Mn–C(5)'	2.151(8)
Mn–C(6)'	2.201(8)	C(4)'–C(5)'	1.42(1)
C(4)'–C(7)'	1.46(3)	C(5)'–C(6)'	1.41(1)
C(5)'–C(8)'	1.56(2)	C(6)'–C(9)'	1.62(2)
C(6)'–C(6)' ^a	1.38(2)		
Mn–Cent ^c	1.76	Mn–Cent'	1.80
N–Mn–C(1)	97.3(2)	Mn–N–C(2)	175.3(5)
Mn–C(1)–O	175.4(4)	C(1)–Mn–C(1) ^a	90.5(3)
N–C(2)–C(3)	179.4(7)	C(5)–C(4)–C(7)	124.2(6)
C(4)–C(5)–C(6)	107.0(9)	C(4)–C(5)–C(8)	135(1)
C(6)–C(5)–C(8)	118.5(9)	C(5)–C(4)–C(5) ^a	112(1)
C(5)–C(6)–C(6) ^a	107.0(5)	C(5)–C(6)–C(9)	129.6(9)
C(5)'–C(4)'–C(7)'	126.0(5)	C(4)'–C(5)'–C(6)'	107.1(8)
C(4)'–C(5)'–C(8)'	121.5(9)	C(6)'–C(5)'–C(8)'	131.0(9)
C(5)'–C(4)'–C(5)' ^a	108(1)	C(5)'–C(6)'–C(6)' ^a	109.0(6)
C(5)'–C(6)'–C(9)' ^a	124.4(9)		
Cent–Mn–N	123.8	Cent'–Mn–N	116.3
Cent–Mn–C(1)	120.3	Cent'–Mn–C(1)	124.3

^a Atome stehen mit den in Tab. 12 angegebenen über die kristallographische Spiegelebene in Zusammenhang. ^b Atome mit Strich und Atome ohne Strich mit der selben Nummer sind fehlgeordnet. ^c Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

Hydrazin versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 20 h, bei einer Temperatur von 30 °C, wird unter Ammoniak-Entwicklung fast alles III in IV umgewandelt. Nach dem Filtrieren der Lösung über Filterflocken und Einengen auf 50 ml Volumen kann bei –78 °C das Produkt kristallin erhalten werden.

Darstellung von $[C_5H_4Me(CO)_2Mn]_2\text{-}\mu\text{-CCH}_2$ (V)

220 mg (1 mmol) von I' werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit 0.5 ml Triethylamin versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 5 h bei 65 °C wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Mit Pentan/Toluol (3/1) kann das rote Produkt V eluiert werden, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels in Pentan gelöst und zur Feinreinigung bei –78 °C kristallisiert wird.

Röntgenkristallographie

In Tab. 8 sind für die vier untersuchten Verbindungen die Kristalldaten, die Intensitätsmessungen und die Daten zur Strukturverfeinerung zusammengefasst. Die Röntgenmessungen erfolgten mit Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71073 Å) bei –150 °C auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator. In-

Tabelle 8

Kristalldaten und Zusammenfassung der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung

	$C_5H_4Mg(CO)_2Mn[C(Mc)NH_2]$ (IIa')	$C_5Mg_5(CO)_2Mn[C(Mc)NH_2]$ (IIa'')	$C_5Mg_5(CO)_2Mn[C(Mc)NMMe_2]$ (IIc'')	$C_5Mg_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'')
Farbe und Gestalt des Kristalls	gelb, Plättchen	orange, unregelmässig	gelborange, Bruchstück	braun, unregelmässig
Molmasse	233.1	289.3	247.2	287.2
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pnma$
Zellkonstanten				
a (Å)	11.663(2)	13.527(8)	8.020(4)	8.332(3)
b (Å)	7.160(2)	7.649(4)	15.444(7)	12.266(6)
c (Å)	12.256(3)	14.180(6)	9.179(2)	13.402(7)
β (°)	97.83(2)	107.56(9)	102.81(3)	
Zellvolumen (Å ³)	1014	1399	1108.6	1370
Moleküle pro Einheitszelle	4	4	4	4
ρ (berechnet) (g cm ⁻³)	1.53	1.37	1.48	1.39
μ (berechnet) (cm ⁻¹)	12.0	8.77	11.0	8.95
Max. Kristallabmessungen (mm)	$0.05 \times 0.20 \times 0.33$	$0.30 \times 0.40 \times 0.45$	$0.20 \times 0.28 \times 0.40$	$0.33 \times 0.43 \times 0.50$
Scan Weite	$0.80 + 0.35 \tan \theta$	$0.80 + 0.35 \tan \theta$	$0.80 + 0.35 \tan \theta$	$0.80 + 0.35 \tan \theta$
Standard Reflexe	700, 060, 006	800, 080, 006	600; 0, 16, 0; 0, 0, 10	(600)(0, 12, 0)(0, 0, 10)
Standard-Abweichung	$\pm 2.5\%$	$\pm 0.9\%$	$\pm 2\%$	$\pm 1.7\%$
Gemessene Reflexe	2026	2758	2186	1423
Bereich von h, k, l	+13, +8, ± 14	+16, +9, ± 16	+9, +18, ± 10	+9, +14, +15
Beobachtete Reflexe [$F_0 \geq 5\sigma(F_0)$]	1184	2186	1737	1082
Anzahl der variierten Parameter	127	163	137	133
Gewichte	$[\sigma(F_0)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_0)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_0)^2 + 0.00002 F_0^2]^{-1}$	$[\sigma(F_0)^2 + 0.00004 F_0^2]^{-1}$
GOF	1.95	1.95	3.29	3.26
R	0.065	0.034	0.039	0.057
R_w	0.071	0.036	0.041	0.060
Maximum der Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0.8	0.5	0.3	0.9

Tabelle 9

Ortsparameter der Atome in $C_5H_4Me(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa')

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn	0.2641(1)	0.4050(2)	0.3658(1)
O(1)	0.1170(5)	0.1534(9)	0.4715(5)
O(2)	0.2691(6)	0.6658(9)	0.5509(5)
N	0.1129(7)	0.571(1)	0.1826(6)
C(1)	0.1759(7)	0.256(1)	0.4295(7)
C(2)	0.2673(7)	0.566(1)	0.4765(7)
C(3)	0.1294(8)	0.533(1)	0.2905(7)
C(4)	0.0277(8)	0.595(2)	0.3433(8)
C(5)	0.3598(7)	0.170(1)	0.3144(7)
C(6)	0.4321(7)	0.275(1)	0.3878(7)
C(7)	0.4427(7)	0.455(1)	0.3430(7)
C(8)	0.3717(8)	0.458(1)	0.2397(7)
C(9)	0.3189(7)	0.279(1)	0.2225(7)
C(10)	0.3299(8)	-0.035(1)	0.3297(9)
H(1)[N]	0.180	0.539	0.144
H(2)[N]	0.037	0.621	0.142
H(1)[C(4)]	-0.037	0.638	0.288
H(2)[C(4)]	0.037	0.707	0.404
H(3)[C(4)]	0.037	0.504	0.418
H(1)[C(6)]	0.469	0.234	0.457
H(1)[C(7)]	0.488	0.555	0.376
H(1)[C(8)]	0.361	0.561	0.190
H(1)[C(9)]	0.266	0.241	0.161
H(1)[C(10)]	0.335	-0.072	0.424
H(2)[C(10)]	0.395	-0.113	0.305
H(3)[C(10)]	0.255	-0.065	0.291

Tabelle 10

Ortsparameter der Atome in $C_5Me_5(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ (IIa'')

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn	-0.01390(3)	0.11601(5)	0.77058(3)
O(1)	-0.1395(1)	-0.0974(3)	0.6056(1)
O(2)	-0.0018(2)	-0.1544(3)	0.9198(1)
N	-0.1481(2)	0.2568(3)	0.8769(2)
C(1)	-0.0900(2)	-0.0126(4)	0.6722(2)
C(2)	-0.0089(2)	-0.0450(3)	0.8599(2)
C(3)	-0.1360(2)	0.2243(3)	0.7903(2)
C(4)	-0.2285(2)	0.2807(4)	0.7062(2)
C(5)	0.1261(2)	0.1165(4)	0.7289(2)
C(6)	0.0598(2)	0.2543(4)	0.6766(2)
C(7)	0.0433(2)	0.3725(4)	0.7465(2)
C(8)	0.0981(2)	0.3088(4)	0.8435(2)
C(9)	0.1498(2)	0.1519(4)	0.8310(2)
C(10)	0.1704(2)	-0.0282(4)	0.6838(2)
C(11)	0.0219(2)	0.2705(5)	0.5665(2)
C(12)	-0.0136(2)	0.5428(4)	0.7237(2)
C(13)	0.1093(2)	0.4055(4)	0.9381(2)
C(14)	0.2234(2)	0.0498(5)	0.9129(2)

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c
H(1)[N]	-0.207	0.317	0.885
H(2)[N]	-0.097	0.222	0.939
H(1)[C(4)]	-0.275	0.365	0.720
H(2)[C(4)]	-0.204	0.344	0.659
H(3)[C(4)]	-0.274	0.170	0.678
H(1)[C(10)]	0.228	0.020	0.661
H(2)[C(10)]	0.187	-0.135	0.731
H(3)[C(10)]	0.123	-0.079	0.622
H(1)[C(11)]	-0.044	0.337	0.539
H(2)[C(11)]	0.070	0.341	0.535
H(3)[C(11)]	0.013	0.164	0.525
H(1)[C(12)]	-0.062	0.545	0.660
H(2)[C(12)]	-0.053	0.570	0.774
H(3)[C(12)]	0.034	0.639	0.728
H(1)[C(13)]	0.121	0.328	0.999
H(2)[C(13)]	0.174	0.470	0.957
H(3)[C(13)]	0.044	0.490	0.935
H(1)[C(14)]	0.284	0.107	0.936
H(2)[C(14)]	0.203	0.070	0.979
H(3)[C(14)]	0.224	-0.082	0.899

tenitätsdaten: $\theta/2\theta$ Messbetrieb; $2 < 2\theta < 50^\circ$. Benütztes Computerprogramm: SHELX [22]. Lösung der Struktur: Schweratom-Technik. Die Atomparameter sind in den Tab. 9–12 angegeben.

Bei den Komplexen IIa', IIa'' und IV'' erfolgte die Bestimmung der Raumgruppen (vgl. Tab. 8) aufgrund der systematischen Auslöschungen. Beim Komplex IIa' wurden die Positionen der C₅H₄-Wasserstoffatome in berechneten Lagen, 0,95 Å vom gebundenen C-Atom, angenommen (B 5,5 Å²). Die übrigen Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen entnommen und mit festen Beträgen (B 5,5

Tabelle 11

Ortsparameter der Atome in C₅Me₅(CO)₂Mn[C(Me)NMe₂] (IIc'')

Atomes	x/a	y/b	z/c
Mn	0.33682(6)	0.34085(3)	0.49581(5)
O(1)	0.7054(3)	0.3167(2)	0.5275(3)
O(2)	0.3824(3)	0.3884(2)	0.8111(3)
N	0.3253(4)	0.1486(2)	0.4842(3)
C(1)	0.5574(4)	0.3237(2)	0.5158(3)
C(2)	0.3651(4)	0.3662(2)	0.6863(4)
C(3)	0.1131(4)	0.3396(2)	0.3139(4)
C(4)	0.2562(4)	0.3615(2)	0.2579(3)
C(5)	0.3252(4)	0.4396(2)	0.3307(4)
C(6)	0.2250(5)	0.4634(2)	0.4306(4)
C(7)	0.0916(4)	0.4019(2)	0.4207(4)
C(8)	0.2738(4)	0.2192(2)	0.5311(4)
C(9)	0.4402(4)	0.1475(2)	0.3823(4)
C(10)	0.2770(5)	0.0608(2)	0.5309(4)
C(11)	0.1423(5)	0.2059(2)	0.6282(4)

fortgesetzt

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Atomes	x/a	y/b	z/c
H(1)[C(3)]	0.042	0.291	0.285
H(1)[C(4)]	0.299	0.330	0.185
H(1)[C(5)]	0.422	0.470	0.314
H(1)[C(6)]	0.243	0.512	0.495
H(1)[C(7)]	0.004	0.403	0.475
H(1)[C(9)]	0.444	0.198	0.332
H(2)[C(9)]	0.395	0.099	0.304
H(3)[C(9)]	0.552	0.130	0.435
H(1)[C(10)]	0.271	0.061	0.633
H(2)[C(10)]	0.159	0.046	0.482
H(3)[C(10)]	0.368	0.023	0.512
H(1) ^a [C(10)]	0.280	0.017	0.431
H(2) ^a [C(10)]	0.167	0.067	0.589
H(3) ^a [C(10)]	0.347	0.046	0.624
H(1)[C(11)]	0.084	0.257	0.637
H(2)[C(11)]	0.061	0.163	0.590
H(3)[C(11)]	0.191	0.185	0.739

^a Für die Methyl-Wasserstoffatome von C(10) wurden zwei verschiedene Orientierungen gefunden.

Tabelle 12

Ortsparameter der Atome in $C_5Me_5(CO)_2MnNCMe$ (IV'')

Atome	x/a	y/b	z/c
Mn	0.6689(1)	0.7500	0.52340(7)
O	0.8286(4)	0.5820(3)	0.6414(2)
N	0.4613(6)	0.7500	0.5894(4)
C(1)	0.7593(5)	0.6482(4)	0.5966(3)
C(2)	0.3351(7)	0.7500	0.6217(4)
C(3)	0.1727(7)	0.7500	0.6620(5)
C(4) ^a	0.557(2)	0.7500	0.383(1)
C(5)	0.647(1)	0.6602(7)	0.3887(6)
C(6)	0.808(1)	0.6941(7)	0.4016(6)
C(7)	0.370(3)	0.7500	0.371(2)
C(8)	0.607(2)	0.534(1)	0.383(1)
C(9)	0.968(2)	0.622(1)	0.407(1)
C(4)'	0.809(2)	0.7500	0.3911(9)
C(5)'	0.710(1)	0.6566(7)	0.3900(6)
C(6)'	0.550(1)	0.6939(9)	0.3861(6)
C(7)'	0.987(3)	0.7500	0.388(2)
C(8)'	0.779(2)	0.539(1)	0.381(1)
C(9)'	0.394(2)	0.616(1)	0.379(1)
Me(1)	0.364(2)	0.682(1)	0.375(1)
Me(2)	0.490(2)	0.562(2)	0.380(1)
Me(3)	0.686(2)	0.523(1)	0.385(1)
Me(4)	0.891(2)	0.573(2)	0.398(2)
Me(5)	1.000(2)	0.678(2)	0.400(2)
H(1)[C(3)]	0.167	0.750	0.743
H(2)[C(3)]	0.106	0.797	0.641

^a Atome mit Strich und Atome ohne Strich mit der selben Nummer sind fehlgeordnet (vgl. experimentellen Teil).

Å²) berücksichtigt; genauso wurde mit der Lagebestimmung der Wasserstoffatome von IIa'' verfahren. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte die endgültigen Werte für R und R_w (siehe Tab. 8). Beim Komplex IV' erfolgte die Strukturlösung nach der Patterson-Technik. Die Carbonylliganden und der Acetonitrilligand konnten leicht lokalisiert werden, der C₅Me₅-Ligand zeigte Fehlordnung und zwei Orientierungen, die durch eine 180°-Rotation ineinander übergeführt werden konnten. Drei Orientierungen der Methylgruppen weisen auf eine dritte Fehlordnung des C₅Me₅-Liganden hin, die sich nicht lösen liess. Die Methylgruppen wurden jeweils mit 1/3 der Aufenthaltswahrscheinlichkeit verfeinert. Die Mn-, CO-, NCC- und Fünfring-Kohlenstoffatome wurden anisotrop, die Methylgruppen isotrop verfeinert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R. D. R.).

Literatur

- 1 H.G. Alt und H.E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 235.
- 2 K. Foltling, J.C. Huffman, L.N. Lewis und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3483.
- 3 L.N. Lewis, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 403; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1246.
- 4 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 5 H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 86.
- 6 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und E. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 227.
- 7 A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) C36 und A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokskin und N.S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 55.
- 8 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 9 U. Schubert, private Mitteilung.
- 10 E.O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 963.
- 11 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 164.
- 12 M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3896.
- 13 E. Moser und E.O. Fischer, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 615; *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387; 15 (1968) 147.
- 14 E.O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1982) 1575.
- 15 S. Fontana, U. Schubert und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 39.
- 16 W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 690.
- 17 U. Schubert, *Organometallics*, 1 (1982) 1085.
- 18 P. Friedrich, G. Besl, E.O. Fischer und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) C68.
- 19 W.A. Herrmann, J.L. Hubbard, I. Bernal, J.D. Korp, B.L. Haymore und G.L. Hillhouse, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2978.
- 20 T.C. Wright und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2017.
- 21 B. Capelle, A.L. Beauchamp, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 566.
- 22 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.