

Preliminary communication

Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

XXIV *. Synthese und Struktur von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(η^2 (C,C)-Ketenimin)mangan

Wolfram Ziegler und Ulrich Behrens *

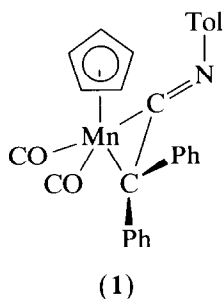
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. September 1991)

Abstract

$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ reacts with *N-p*-tolyl-diphenylketenimine to give the new complex $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{ketenimine})$ containing an $\eta^2(\text{C,C})$ -bonded ketenimine ligand, as confirmed by X-ray structure determination.

Ketenimin-Komplexe lassen sich durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe herstellen. Nach diesem Syntheseverfahren gelang Aumann et al. vor einiger Zeit auch die Darstellung von Ketenimin-Mangan-Komplexen des Typs $\text{Mn}(\text{MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{Ph}(\text{EtO})\text{CCNR})$ [2]. Aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten wurde auf eine $\eta^2(\text{C,C})$ -Koordination des Ketenimins geschlossen. Wir synthetisierten



* XXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

nun den Ketenimin-Mangan-Komplex $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{CCNC}_6\text{H}_4\text{Me})$ (**1**) direkt durch Umsetzung des stabilen Ketenimins $\text{Ph}_2\text{CCNC}_6\text{H}_4\text{Me}$ mit photochemisch erzeugtem $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ und bestimmten röntgenographisch die Molekülstruktur.

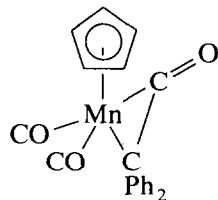
Röntgenographische Untersuchungen *

Einkristalle von **1** wurden durch Überschichten einer Lösung in Chloroform mit Hexan und Abkühlen auf -3°C erhalten.

Kristalldaten. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{MnNO}_2$; Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, a 775.0(8), b 2411.2(6), c 1243.0(13) pm, β 106.58(5)°, V 2226(3) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.37 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 5.7 cm^{-1} .

Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurden im Bereich $4.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 2673 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe registriert ($F_o > 4\sigma(F_o)$, monochromatisierte Mo-Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scan). Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourierrechnungen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H) verfeinert [3]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Der abschließende R-Wert beträgt $R = 0.050$ ($R_w = 0.049$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.0006F^2]^{-1}$). Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [4]; in Tabelle 1 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Ketenimin $\eta^2(\text{C,C})$ über die Kohlenstoffatome C1 und C2 an das $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ -Fragment gebunden ist. Aumann et al. schlossen aufgrund spektroskopischer Daten ebenfalls auf eine C,C-Koordination in den von ihnen dargestellten $\text{Mn}(\text{MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2$ (Ketenimin)-Komplexen [2]. In dem von Herrmann synthetisierten Diphenylketen-Mangan-Komplex $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (Keten) (**2**) ist das Heteroallen ebenfalls $\eta^2(\text{C,C})$ -koordiniert [5].



(2)

Genau wie im Diphenylketenkomplex **2** sind im Keteniminkomplex **1** die Mn–C1,C2-Abstände mit 199.2(5) und 221.8(5) pm sehr unterschiedlich (vergl. **2**: 196(2) bzw. 217(2) pm [5]). Bei Olefinen als Liganden am $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ -Fragment sind die Bindungen zwischen Mangan und C-Atomen dagegen gleich (z.B. Cyclooctatetraen: 219.3(2) bzw. 220.2(2) pm [6]; Norbornadien: 215.4(2) pm [7]). In diesem Bereich liegt auch die Mn–C2-Bindungslänge unseres Keteniminkomplexes,

* Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-55685 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

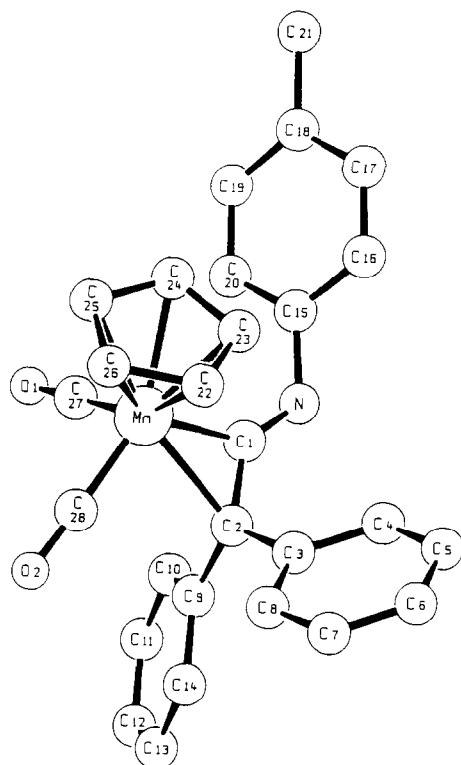


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von 1.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 1

Mn–C1	199.2(5)	Mn–C2	221.8(5)
Mn–C ₅ H ₅ -Ebene	178.2(2)	Mn–CO	178.0(4) ^a
N–C1	125.8(5)	N–C15	142.6(5)
C1–C2	140.6(6)	C2–C3/9	150.4(4) ^a
N–C1–C2	137.5(4)	Mn–C1–N	142.7(3)
C27–Mn–C28	88.1(2)	C1–N–C15	123.3(4)
C1–C2–C3	117.1(3)	C1–C2–C9	117.1(3)
C3–C2–C9	118.7(3)		

^a Mittelwerte.

während die Mn–C1-Bindung deutlich verkürzt ist. Die Ursache liegt vermutlich in einer besseren Rückbindung zu C1, wo zusätzlich *anti*-bindende Orbitale der CN-Doppelbindung zur Verfügung stehen. Die CCN-Gruppe ist wie in den $\eta^2(\text{C,N})$ -koordinierten Keteniminkomplexen [8] stark gewinkelt (137.5(4)°). Beim Ketenkomplex 2 ist die Abwinkelung kleiner (145°) [5]. Die C1–C2-Bindung ist durch die Koordination von 133.1(9) pm im freien Ketenimin [9] auf 140.6(6) pm verlängert. Im Ketenkomplex 2 (C–C-Abstand 135(2) pm [5]) fällt diese Bindungsaufweitung schwächer aus. Die C1–N-Länge von 125.8(5) pm ist typisch

für eine C–N-Doppelbindung, ist aber im Vergleich zur C–N-Bindung in freien Keteniminen (120.6(8) pm [9]), die sehr kurze C–N-Abstände besitzen, deutlich verlängert.

Experimenteller Teil

In einer Bestrahlungsapparatur mit Gaseinleitungsfritte werden 0.62 g (3.04 mmol) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ in ca. 400 ml THF gelöst. Unter Durchleiten eines schwachen Argonstroms wird die gelbe Lösung 6 h lang mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe, 125 W). Zu der nun roten Lösung von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ gibt man 0.86 g (3.04 mmol) *N-p*-Tolyldiphenylketenimin [10] und läßt unter Lichtausschluß den Argonstrom über Nacht laufen. Die dann orange Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird an Kieselgel (6 cm; Laufmittel Toluol/Hexan 1:1) chromatographiert. Nachdem als erste Zone gelbes, nicht umgesetztes $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ eluiert wurde, läuft mit reinem Toluol als Laufmittel das Produkt als langgestreckte, orange-gelbe Zone von der Säule. Nach Einengen der Lösung wird unter Zusatz von Hexan der Keteniminkomplex **1** bei -38°C auskristallisiert.

Eigenschaften von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(*N-p*-tolyldiphenylketenimin) mangan (**1**): Orange Kristalle, wenig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, in Lösung luft- und lichtempfindlich; Ausbeute 0.28 g (20%); Schmp. 123–125°C (Zers.). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1990, 1935 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.44 (s, CH_3); 4.17 (s, C_5H_5); 7.09–7.59 (m, arom. H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 231.1 (2CO); 202.8 (C1); 150.6 (C15); 143.6, 133.4, 130.1, 129.4, 126.0, 121.3 (arom. C, teilweise verdeckt von den Resonanzen des Lösungsmittels); 87.2 (C_5H_5); 21.0 (CH_3); 16.4 (C2) ppm. Elementaranalyse: Gef.: C, 72.8; H, 4.91; N, 3.10. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{MnNO}_2$ (459.4) ber.: C, 73.2; H, 4.83; N, 3.05%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Wiederhold und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 49.
- 2 R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1085 u. 1739.
- 3 G.M. Sheldrick, *SHELX-76. Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 4 E. Keller, *SCHAKAL. Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg, 1981.
- 5 A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345.
- 6 I.B. Benson, S.A.R. Knox, R.F.D. Standsfield und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 51.
- 7 P.A. Vella, M. Beno, A.J. Schultz und J.M. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 71.
- 8 R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens und T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 397; T. Sielisch, W. Ziegler und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 359 (1989) 315; T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179; D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8590.
- 9 R.R. Naqvi und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2053.
- 10 C.L. Stevens und G.H. Singhal, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 34; H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 24.