

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL–CARBEN-KOMPLEXE

CX. DIE STRUKTUR VON DIMETHYLCARBEN-DICARBONYL-( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)MANGAN

P. FRIEDRICH, G. BESL, E.O. FISCHER,

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstrasse 21, 8000 München 2 (Deutschland)*

und G. HUTTNER\*\*

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, 7750 Konstanz (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Juli 1977)

Nach der Reaktionsgleichung:



(I)

konnten Fischer et al. erstmals einen Übergangsmetallcarben-Komplex darstellen, in dem ein komplex stabilisierter Dialkylcarben-Ligand vorliegt [2].

Da der Carbenrest in I keine konjugationsfähigen Gruppen (Ph, OR, NR<sub>2</sub>, ...) trägt, die den Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom ausgleichen könnten, sollte in I das Elektronendefizit am Carbenkohlenstoff ausschliesslich durch Rückbindung vom Metall ausgeglichen werden; eine sehr kurze Mn–C<sub>Carben</sub>-Bindung, die dem Grenzfall einer reinen Metall–Kohlenstoff-Doppelbindung entsprechen sollte, wäre damit für I zu erwarten.

Spektroskopische Untersuchungen schienen dieser Erwartung zu entsprechen; durch die hier vorgelegte Strukturanalyse sollte gezeigt werden, ob in I ein den Modellvorstellungen entsprechender besonders kurzer Mn–C<sub>Carben</sub>-Abstand vorliegt.

Strukturbestimmung

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{CH}_3)_2$ , Mol.-Masse 218.14 g mol<sup>-1</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc*2<sub>1</sub>, a 985.8(1), b 1212.1(1), c 1653.7(1) pm, z 8, V 1976.0(6) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}}$  1.47 g cm<sup>-3</sup>.

\*CIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\*Korrespondenzautor.

Die Aufbereitung der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung (Fp. ca. 268 K) zur Röntgenstrukturanalyse erforderte eine entsprechende Präparierung bei tiefen Temperaturen (vgl. [3]). Die aus n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 200 K erhaltenen rötlich gelben Kristalle wurden auf einer Trockeneis-Platte ausgewählt; ein geeignetes einkristallines Spaltstück ( $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm) wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Von diesem Kristall wurden bei 210 K Zellparameter und Beugungsintensitäten auf einem SYNTEX-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer bestimmt (Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator, Omega-Scan,  $0.9 < \omega \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $0 < \sin \theta/\lambda \leq 0.538$ ; 584 unabhängige Intensitäten ( $I \geq 3\sigma$ )).

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden [4] auf einem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Molekülhälften (Mn auf kristallographischer Spiegelebene). Vollständig anisotrope Verfeinerung führte bei festgehaltenen Wasserstoff-Parametern zu  $R_1 = 0.024$ .

### Ergebnisse

Die Atomparameter sind zusammen mit den wichtigsten Abständen und Winkeln in Tab. 1 wiedergegeben. Figur 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls.

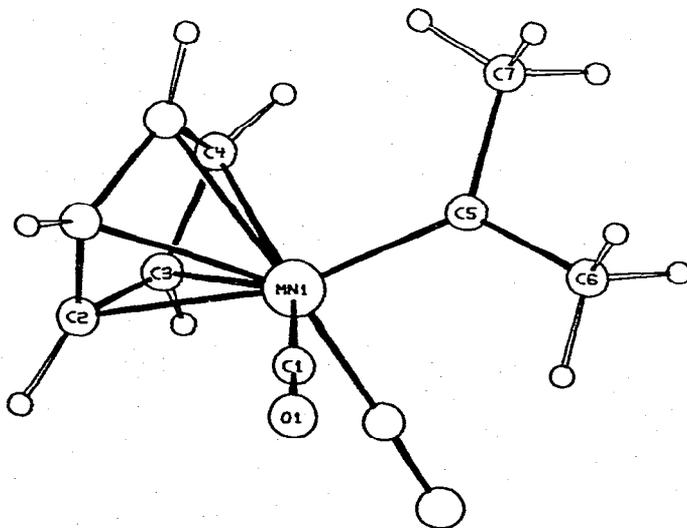


Fig. 1. Die Struktur von I.

TABELLE 1

## ATOMPARAMETER, BINDUNGSÄNGEN UND WINKEL VON I

(Temperaturparameter der H-Atome: isotrop,  $B = 5 \times 10^4 \text{ pm}^2$ ; anisotrope Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck:  $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots))$ . Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen.)

ATOM	X/A (SD)	Y/B (SD)	Z/C (SD)	ATOM	ABSTAND (PM)	
					MOL. 1	MOL. 2
MN1	0.50000(8)	0.44286(7)	0.28000(8)	MN1 - C1	179.2(4)	179.3(5)
C1	0.3732(5)	0.3438(3)	0.2273(3)	MN1 - C2	219.0(11)	219.4(11)
O1	0.2912(4)	0.2787(3)	0.2445(3)	MN1 - C3	217.3(7)	219.6(7)
C2	0.5000(8)	0.4359(6)	0.0677(7)	MN1 - C4	218.4(5)	218.9(5)
C3	0.6150(8)	0.4948(4)	0.0946(4)	MN1 - C5	187.2(10)	186.4(10)
C4	0.5708(7)	0.5902(6)	0.1968(4)	C1 - O1	116.4(6)	116.2(6)
C5	0.5000(8)	0.4990(6)	0.3054(6)	C5 - C6	150.0(14)	151.3(13)
C6	0.5000(8)	0.4286(6)	0.3800(7)	C5 - C7	152.7(11)	152.6(11)
C7	0.5000(8)	0.6207(6)	0.3292(6)	C2 - C3	141.2(9)	140.7(9)
MN2	0.50000(8)	0.06701(7)	0.44919(10)	C3 - C4	141.9(8)	143.9(8)
CS1	0.6275(5)	0.1666(3)	0.4749(3)	C4 - C4*	139.6(9)	142.6(10)
OS1	0.7103(5)	0.2302(3)	0.4918(2)			
CS2	0.5000(8)	0.0652(7)	0.3166(7)	ATOM	WINKEL (°)	
CS3	0.6169(7)	0.0134(5)	0.3432(4)		MOL. 1	MOL. 2
CS4	0.5723(7)	-0.0818(4)	0.3879(4)	C1 - MN1 - C1*	88.5(2)	89.0(2)
CS5	0.5000(8)	0.0136(6)	0.5549(6)	C1 - MN1 - C5	90.5(3)	90.7(3)
CS6	0.5000(8)	0.0846(7)	0.6301(6)	MN1 - C5 - C6	124.1(5)	125.0(5)
CS7	0.5000(8)	-0.1077(6)	0.5796(6)	MN1 - C5 - C7	126.2(5)	125.9(5)
H2	0.500	0.360	0.032	C6 - C5 - C7	109.8(6)	109.1(6)
H3	0.719	0.471	0.084	C3* - C2 - C3	106.9(6)	110.0(6)
H4	0.636	0.651	0.163	C2 - C3 - C4	108.7(6)	107.3(6)
H61	0.500	0.341	0.364	C3 - C4 - C4*	107.9(5)	107.8(5)
H62	0.590	0.446	0.416			
H71	0.500	0.675	0.276			
H72	0.590	0.634	0.366			
HS2	0.500	0.143	0.278			
HS3	0.721	0.040	0.392			
HS4	0.638	-0.142	0.416			
HS61	0.500	0.170	0.612			
HS62	0.409	0.067	0.667			
HS71	0.500	-0.160	0.526			
HS72	0.590	-0.125	0.615			

ATOM	B11 (SD)	B22 (SD)	B33 (SD)	B12 (SD)	B13 (SD)	B23 (SD)
MN1	1.44 (8)	1.29 (4)	1.72 (8)	0.00 (8)	0.00 (8)	0.03 (4)
C1	1.7 (2)	1.9 (2)	2.1 (2)	0.0 (2)	-0.2 (2)	0.4 (2)
O1	2.9 (2)	3.0 (2)	4.0 (2)	-0.9 (2)	0.2 (2)	0.7 (2)
C2	4.2 (5)	2.7 (4)	1.0 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)	0.4 (3)
C3	3.2 (4)	3.5 (2)	2.0 (3)	-0.1 (2)	0.7 (3)	0.9 (2)
C4	3.3 (3)	2.0 (2)	3.3 (3)	-0.7 (2)	0.2 (2)	0.9 (2)
C5	1.9 (5)	2.0 (3)	3.0 (6)	0.0 (6)	0.0 (6)	-0.1 (3)
C6	4.7 (5)	3.2 (4)	1.4 (4)	0.0 (4)	0.0 (4)	-0.4 (3)
C7	2.8 (4)	2.1 (3)	3.4 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)	-0.5 (3)
MN2	1.69 (8)	1.23 (4)	1.74 (9)	0.00 (9)	0.00 (9)	0.04 (4)
CS1	2.4 (2)	2.0 (2)	2.2 (2)	-0.2 (2)	-0.0 (2)	0.4 (2)
OS1	3.0 (2)	3.3 (2)	3.7 (2)	-1.3 (2)	-0.0 (2)	0.1 (1)
CS2	4.9 (5)	3.2 (4)	0.0 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)	-1.2 (3)
CS3	2.4 (3)	4.0 (3)	3.2 (4)	-0.4 (2)	0.9 (3)	-1.3 (2)
CS4	4.9 (3)	2.2 (2)	2.7 (3)	1.3 (2)	-0.4 (3)	-1.5 (2)
CS5	2.1 (5)	2.4 (3)	2.5 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)	0.6 (3)
CS6	3.5 (4)	3.6 (3)	1.5 (4)	0.0 (4)	0.0 (4)	0.2 (3)
CS7	4.1 (4)	2.6 (4)	3.2 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)	0.9 (3)

## Strukturbeschreibung

Dimethylcarben-dicarbonyl-cyclopentadienylmangan (I) zeigt pseudo-oktaedrische Koordination, wobei die beiden Carbonylgruppen und der Carbenrest untereinander Winkel von annähernd  $90^\circ$  bilden. Die drei verbleibenden Koordinationsstellen des idealisierten Oktaeders werden in dieser

formalen Betrachtung von einem *pentahapto*-gebundenen Cyclopentadienyling besetzt.

Das Molekül besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie (Punktgruppe  $m$ ): Das Manganatom, der Carbenkohlenstoff, beide Methylkohlenstoffatome und ein Cyclopentadienylkohlenstoffatom liegen in der Spiegelebene, die restlichen Atome werden an ihr gespiegelt (Fig. 1). Die beiden unabhängigen Molekülhälften in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle sind nahezu deckungsgleich gebaut (Tab. 1). Der Kristallverband ist aus isolierten Molekülen aufgebaut und wird nur durch schwache Van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten.

*Der CpMn(CO)<sub>2</sub>-Rest.* Der Cyclopentadienylring ist im Rahmen der Fehlergrenzen eben. Die C—C-Bindungslängen (139.6–143.9 pm) und die Abstände Mn—C<sub>Cp</sub> (Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 217.3–219.6 pm) sind mit den entsprechenden Werten in CpMn(CO)<sub>3</sub> (II) vergleichbar (135.0–143.3 bzw. 212.7–217.6 pm) [5]. Der Winkel CCO—Mn—CCO ist mit 88.5(2)° (Molekül 1) bzw. 89.0(2)° (Molekül 2) etwas kleiner als die Winkel C<sub>Carben</sub>—Mn—CCO, die 90.5(3)° (Molekül 1) bzw. 90.7(3)° (Molekül 2) betragen.

Die fast gleichen Mn—CCO-Abstände in I und II (179.2(4) pm (Molekül 1) bzw. 179.3(5) pm (Molekül 2) in I; 178.8–181.2 pm in II) weisen darauf hin, dass der Carbenligand ein ähnliches  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis aufweist wie eine CO-Gruppe.

*Die Metall-Carben-Bindung.* Modellvorstellungen lassen für den Dimethylcarben-Rest das grösste  $\pi$ -Acceptor/ $\sigma$ -Donor-Verhältnis aller bislang komplex stabilisierten Carbene erwarten: Der Ausgleich des Elektronendefizits am Carbenkohlenstoff sollte im Wesentlichen nur mehr vom Metall her erfolgen und nicht durch die Substituenten am Carbenkohlenstoffatom. Selbst für Diphenylcarben, das anders als nahezu alle bislang bekannt gewordenen Carbenliganden keine Donor-Substituenten am Carbenkohlenstoff trägt, ist eine Ladungsübertragung von den Phenylgruppen auf den Carbenrest nicht mit ebensolcher Sicherheit auszuschliessen wie für den Me<sub>2</sub>C-Liganden. Die Strukturanalyse von (CO)<sub>5</sub>WCPh<sub>2</sub> lässt in der Tat einen mesomeren Ladungstransfer als möglich erscheinen [6]. Im Sinne der üblichen Modelle sollte der Mn—C<sub>Carben</sub>-Abstand in I daher ungewöhnlich kurz sein.

In der Strukturanalyse von I findet sich die entsprechende Abstandsverkürzung jedoch nicht in dem erwarteten Mass (Mn—C<sub>Carben</sub>: 187.2(10) pm (Molekül 1), 186.4(10) pm (Molekül 2)): Gegenüber (CO)<sub>5</sub>Mn—Mn(CO)<sub>4</sub>-C(Ph)OMe (IV) (Mn—C<sub>Carben</sub> 195.0 pm [7]) erscheint der Mangan—Carben-Abstand in I zwar verkürzt; gegenüber dem besser vergleichbaren Cyclopentadienyldicarbonylmangan-Carbenkomplex Cp(CO)<sub>2</sub>MnC(OMe)Menthyl (V) (Mn—C<sub>Carben</sub>: 189 pm [1]) findet sich allerdings kaum eine Verkürzung.

Betrachtet man den Längenunterschied zwischen den Metall—CCO-Bindungen und den Metall—C<sub>Carben</sub>-Bindungen in Carben—Carbonyl-Komplexen mit verschiedenen Carben-Substituenten, so zeigt sich, dass dieser Wert erstaunlich konstant ist: Die Differenz  $d(\text{Mn—C}_{\text{Carben}}) - d(\text{Mn—CCO})$  beträgt in I 7.5 pm; im zweikernigen Carbenkomplex VI beträgt sie 11 pm und ist damit annähernd gleich gross wie im Cyclopentadienyldicarbonylmangan-Komplex V (9 pm).

Dass für I die erwartete Abstandsverkürzung nicht auftritt, kann vorerst nicht erklärt werden. Der Raumbedarf der  $\text{Me}_2\text{C}$ -Gruppierung könnte zu einem Erklärungsversuch herangezogen werden, jedoch finden sich keine besonders kurzen innermolekularen Abstände, die eine solche Erklärung stützen würden.

Der Winkel  $\text{Me}-\text{C}-\text{Me}$  in I beträgt  $109^\circ$ ; die  $\text{C}-\text{Me}$ -Bindungslängen betragen im Mittel 151.7 pm und haben genau den für  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^3}$ -Abstände erwarteten Wert.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Leibniz-Rechenzentrum für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 S. Fontana, U. Schubert und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Beal und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 584; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 15 (1976) 543.
- 3 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B.*, 32 (1977) 648.
- 4 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1971) 368.
- 5 A.F. Berndt und R.E. Marsh, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 118.
- 6 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.G. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 7 G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1230.