

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

IX\*. MOLEKÜLSTRUKTUR VON  $\mu$ -METHYLEN-BIS[DICARBONYL( $\eta^5$ -METHYLCYCLOPENTADIENYL)MANGAN](*Mn—Mn*),  
 $\mu$ -CH<sub>2</sub> [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

MICHAEL CRESWICK, IVAN BERNAL\*,

*Department of Chemistry, University of Houston, Houston/Texas 77004 (U.S.A.)*

und WOLFGANG A. HERRMANN\*

*Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)*

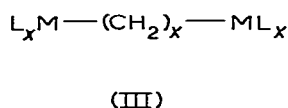
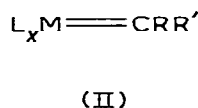
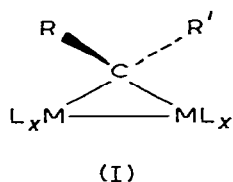
(Eingegangen den 5. März 1979)

Summary

The structure of  $\mu$ -methylenebis[dicarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-manganese](*Mn—Mn*) has been established by means of X-ray diffraction techniques to consist of two ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub> fragments which are linked by a bridging CH<sub>2</sub> ligand and a metal to metal bond. Dimetallacyclopropanes of this type can easily be distinguished from the related Fischer-type carbenes as well as from  $\mu$ -alkylidene complexes without metal—metal bonds by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

Mit Diazomethan als Methylen-Überträger auf reaktive Metallcarbonyl-Spezies war uns vor einigen Jahren die Synthese der ersten stabilen Übergangsmetall—Methylen-Komplexe gelungen, in denen der Grundkörper der Carbene als Brückenligand stabilisiert ist [2]. In der Zwischenzeit sind weitere, thermisch bemerkenswert stabile Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt geworden [3]. Anhand der Molekülstruktur des Prototyps  $\mu$ -CH<sub>2</sub> [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) können die Strukturprinzipien der  $\mu$ -Methylen-Komplexe vom Typ I exemplarisch dargestellt und mit den verwandten Carben-Komplexen II sowie den  $\mu$ -Alkyliiden-Systemen III verglichen werden.

\*VIII. Mitteilung s. Ref. 1; zugleich 3. Mitteilung über "Studies on metal—metal bonds", II. Mitteilung s. Ref. 11.



Wie aus der ORTEP-Darstellung (Fig. 1) hervorgeht\*, ist das  $C_2$ -symmetrische Molekül 1 aus zwei gleichartigen  $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2$ -Fragmenten aufgebaut, die über eine  $\mu$ - $CH_2$ -Brückenfunktion miteinander verknüpft sind\*\*. Aus den Strukturdaten (Tab. 1) lassen sich die folgenden, sinngemäss für alle Komplexe I gültigen Aussagen ableiten:

1. Aufgrund der geringeren Rückbindungskapazität sind die  $Mn-C(sp^3)$ -Bindungen des  $\mu$ -Methylen-Systems signifikant länger (201.3 pm) als die  $Mn-C(sp^2)$ -Abstände in den einkernigen Carben-Komplexen vom Typ  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2L$  ( $L = C(OCH_3)C_6H_5$ : 195.0(5) pm [4];  $L = C[C(=O)C_6H_5]C_6H_5$ : 188.2 pm [5]) sowie im zweikernigen Dicarben-Komplex  $\mu-C_{10}H_8[(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]_2$  (187.8(8) pm [6]).

2. Die von der Edelgasregel geforderte Metall-Metall-Bindung dokumentiert sich für 1 nicht nur in der mit 277.9(1) pm sehr kurzen Intermetalldistanz [7], sondern auch in dem  $Mn-CH_2-Mn$ -Winkel, der mit  $87.3(2)^\circ$  noch in den Bereich fällt, der nach Dahl eine Metall-Metall-Bindung zulässt [8]. Auffallenderweise finden sich die internen Winkel am verzerrt-tetraedrischen  $\mu$ -Methylen-C-Atom in allen von uns bisher synthetisierten und strukturell gesicherten  $\mu$ -Methylen-Komplexen im relativ engen Bereich zwischen  $75$  und  $88^\circ$  [3,9], so dass unter Berücksichtigung der stets gefundenen kurzen M-M-Abstände sowie der theoretischen Betrachtungen von Hofmann [10] die Existenz von Metall-Metall-Bindungen im Strukturtyp I gesichert ist.

3. Elektronisch wie auch stereochemisch gesehen, sind I und analoge Verbindungen vom Typ I als Dimetallacyclopropane aufzufassen. Bei den Komplexen der Art  $\mu-CRR'[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_x]_2$  ( $R, R' = H, \text{Alkyl, Aryl usw.}; M = Co, Rh$  mit  $x = 1$ ;  $M = Mn$  mit  $x = 2$ ) scheint die bisher ausschliesslich gefundene *trans*-Konfiguration die begünstigte Anordnung der Cyclopentadienyl- bzw. Carbonyl-Liganden zu sein. Unabhängig von der Konfiguration sind die Metalle Chiralitätszentren, die sich über die bereits früher beobachtete Diastereotopie der  $\alpha, \alpha'$ - bzw.  $\beta, \beta'$ -Ringkohlenstoffatome der zentrisch gebundenen  $C_5H_4R$ -Liganden  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch zu erkennen geben [2]\*\*\*. Die *trans*-Konfiguration ordnet

\*Die Verbindung 1 kristallisiert aus Diethylether/*n*-Pentan triklin (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) mit  $a$  683.4(6),  $b$  960.2(2),  $c$  1360.5(5) pm sowie  $\alpha$  108.29(2),  $\beta$  92.95(5) und  $\gamma$  104.85(4) $^\circ$ ,  $Z = 2$ . 4715 Reflexdaten (CAD-4, Enraf Nonius), davon 3092 mit  $I > 2\sigma(I)$  für Strukturlösung und -verfeinerung verwendet.  $R_w(F)$  4.19%.

\*\*Die Röntgenstrukturanalyse von  $\mu-CH_2[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$  ist unabhängig von A.D. Redhouse (Salford/Grossbritannien) durchgeführt worden, der folgende vorläufige Daten mitteilt (21.10.1978): *trans*-Konfiguration;  $d(Mn-Mn)$  281.4 pm;  $d(Mn-CH_2)$  204 pm; Winkel  $Mn-CH_2-Mn$   $87^\circ$ ;  $R_F$  8%. Beide Komplexe sind also erwartungsgemäss weitgehend isostrukturell.

\*\*\* Diese Interpretation wird u.a. durch das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von  $\mu-CH_2[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$  gestützt, das wegen der fehlenden R-Substituenten im  $C_5$ -Ring nur mehr den einfachen  $C_5H_5$ -Signalsatz aufweist:  $\delta(C_5H_5)$  88.07,  $\delta(CO)$  233.18, 236.93,  $\delta(CH_2)$  150.03 ppm [ $C_6D_6$ ;  $33^\circ C$ ; int.-TMS].

beiden Chiralitätszentren gleiche Konfigurationssymbole zu (*S,S* bzw. *R,R*), womit Komplexe wie **1** als Enantiomerenpaare auftreten.

4. Im Einklang mit EH-Rechnungen [10] führt der Ersatz einer Methylenebrücke gegen Liganden mit einem zusätzlichen, zur Dreiringebene orthogonalen  $\pi^*$ -Akzeptorniveau (z.B. CO [11], Vinylidene [12]) nicht zu einer nennenswerten Veränderung der Gesamtgeometrie der Komplexe I.

5. M—CRR'—M-Dreiringsysteme I sind spektroskopisch sowohl von den Fischer-Carbenen II als auch von den wenigen bekannten, nachweislich keine Metall—Metall-Bindungen aufweisenden  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen III einwandfrei unterscheidbar: Die im Vergleich zu Carben-Komplexen  $L_xM=CRR'$  wesentlich höhere Elektronendichte am quasi-gesättigten  $\mu$ -C-Atom der Methylene-Systeme I [10] äussert sich in erster Näherung in einer drastischen Hochfeldverschiebung der  $\mu$ -C(Carben)-Resonanz beim Übergang von II nach I. Während terminale Carben-Liganden mit C(Carben) im Verschiebungsbereich  $\delta$  240–400 ppm

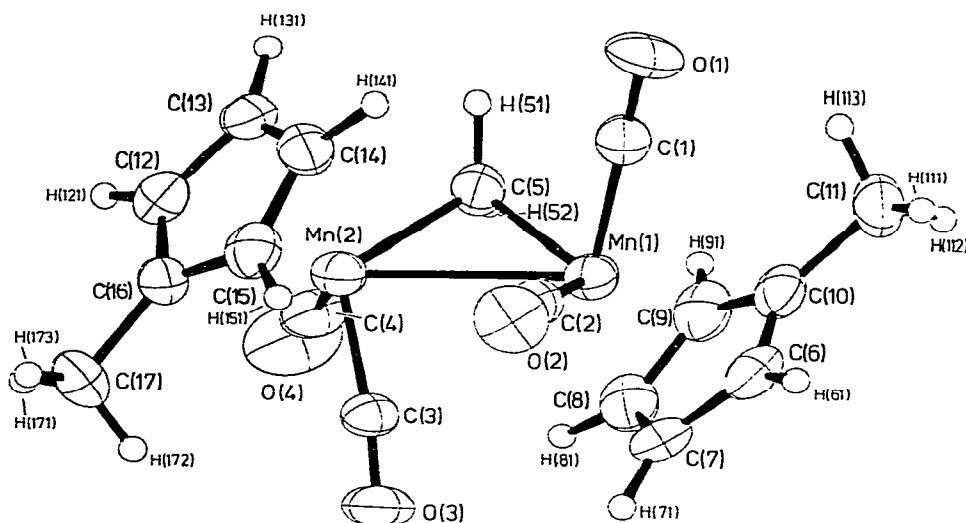


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von  $\mu$ -Methylen-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)mangan](Mn—Mn) (**1**). Mit Ausnahme der Wasserstoffatome entsprechen die thermischen Ellipsoide einer 50%-Wahrscheinlichkeit.  $R(F)$  4.38%,  $R_w(F)$  4.19%.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER VON **1**

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Mn(1)—Mn(2)	277.9(1)	Mn(1)—C(5)—Mn(2)	87.3(2)
Mn(1)—C(5)	201.3(5)	H(51)—C(5)—H(52)	92(8)
Mn(2)—C(5)	201.3(4)	C(5)—Mn(2)—Mn(1)	46.4(1)
Mn(1)—C(1)	178.3(5)	<hr/>	
Mn(1)—C(2)	179.9(5)	Torsionswinkel (°)	
Mn—C(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	216.1	C(1)—Mn(1)—Mn(2)—C(3)	-153.52
(Mittelwert)		C(1)—Mn(1)—Mn(2)—C(4)	124.51
		C(2)—Mn(1)—Mn(2)—C(3)	-70.82
		cp(1)—Mn(1)—Mn(2)—cp(2)	170.20
		C(2)—Mn(1)—Mn(2)—C(4)	-152.79

(meist: 300–380 ppm) in Resonanz treten, werden die entsprechenden Signale der Methylen-Brücken von I zwischen 100 und 190 ppm gefunden. Liegt jedoch wie im Strukturtyp III neben der  $\mu$ -CRR'-Funktion keine Metall–Metall-Bindung vor, so besitzen die  $\mu$ -Alkyliden-Liganden alkylartigen Charakter, den sie in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Signalen im Hochfeldbereich um 10 ppm ausweisen (z.B.  $\omega, \omega'-(\text{CH}_2)_x [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  mit  $x = 3, 4$ ; Winkel  $\text{Fe}-(\text{CH}_2)_x-\text{Fe}$   $98\text{--}115^\circ$  [13]).  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch sind  $\mu$ -CHR-Liganden in den Dimetallacyclopropanen I nicht schlüssig von terminal koordinierten Carbenen II unterscheidbar ( $\tau -1 \text{--} +4$  ppm), wohl aber von einfachen, nicht durch M–M-Bindungen unterstützten Alkyliden-Brücken des Strukturtyps III ( $\tau$  8–10 ppm, z.B.  $\mu\text{-CH}_2[\text{PtCl-}\mu\text{-dppm}]_2$ :  $\tau(\text{CH}_2)$  8.92 ppm [14]).

## Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der National Science Foundation und der Welch Foundation finanziell unterstützt.

## Literatur

- 1 K.K. Mayer und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 2 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 245.
- 3 (a) Literaturübersicht: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, *Habilitationsschrift, Universität Regensburg 1977*; (c) Seither beschriebene  $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexe vom Typ I: R.A. Anderson, R.A. Jones, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 865; R.B. Calvert, J.R. Shapley, A.J. Schultz, J.M. Williams, S.L. Suib und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6240.
- 4 G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1230.
- 5 A.D. Redhouse, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C29.
- 6 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 817; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 777.
- 7 Vgl. hierzu z.B.: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 403; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 379.
- 8 L.F. Dahl, E.R. deGil und R.D. Feltham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1653.
- 9 W.A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) C17; zit. Lit.
- 10 P. Hofmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 11 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 12 Vgl. A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) C36.
- 13 L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K.J. Hudson und J.R. Moss, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 309.
- 14 M.P. Brown, J.R. Fišner, S.J. Franklin, R.J. Puddephatt und K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 749.