

### Preliminary communication

## SYNTHESE UND STRUKTUR VON $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{TePh}]^x$ ( $x = \pm 1$ ) EIN BEITRAG ZUM VERSTÄNDNIS DER VALENZTAUTOMERIE BEI ZWEIKERNKOMPLEXEN $(\text{L}_n\text{M})_2\text{XR}$

GOTTFRIED HUTTNER, SUSANNE SCHULER, LASZLO ZSOLNAI, MARGARETE  
 GOTTLIEB, HORST BRAUNWARTH und MARTIN MINELLI

*Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Oktober 1985)

### Summary

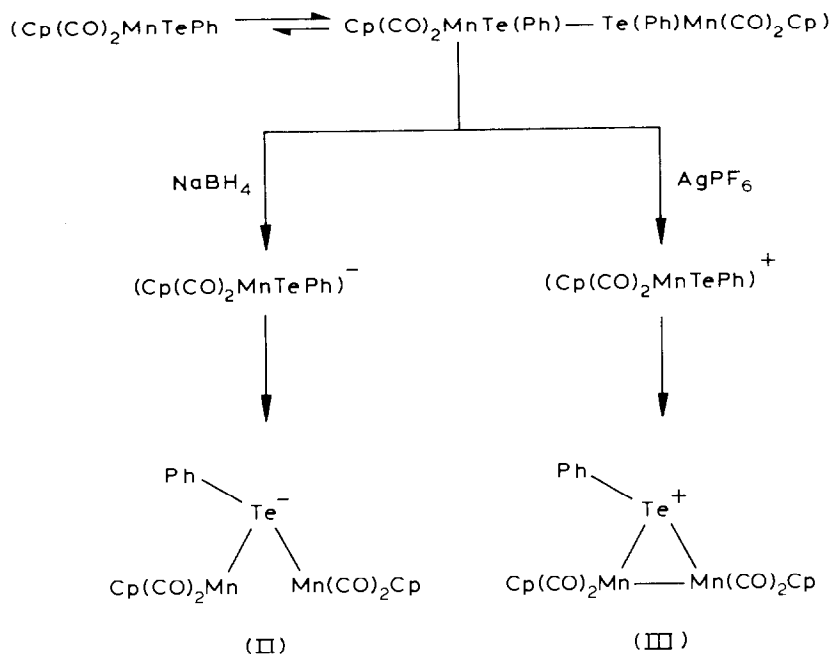
The salts  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{TePh}]^+\text{PF}_6^-$  (III) and  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{TePh}]^-\text{NMe}_4^+$  (II) are obtained from  $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh})_2$  by  $\text{AgPF}_6$  oxidation or  $\text{NaBH}_4$  reduction, respectively. The Te coordination in II is pseudotetrahedral; the cation of III, albeit isoelectronic to stibinidene complexes  $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SbR}$ , shows pyramidal coordination around Te with a long Mn—Mn bond joining the two metal centers.

Die paramagnetischen Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnXR}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) lassen sich sowohl reversibel oxidieren als auch reduzieren [1,2,9].  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh}$  (I), das in Lösung in einem Gleichgewicht zwischen paramagnetischen Monomeren und diamagnetischen Dimeren vorliegt, kann präparativ mit  $\text{AgPF}_6$  oxidiert und mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert werden.

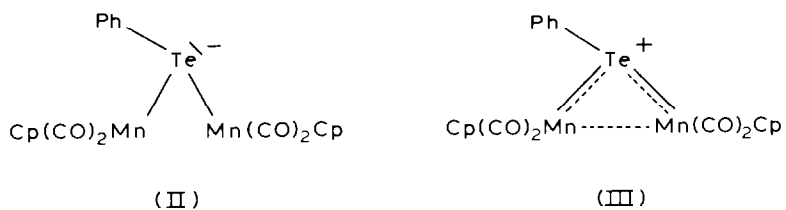
Die zunächst gebildeten einkernigen Komplex-Ionen  $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh})^x$  ( $x = \pm 1$ ) wandeln sich bei längerem Stehen in Lösung in die kristallinen Komplexe II bzw. III um (Schema 1).

Die Bildung dieser zweikernigen Produkte ist nicht unerwartet, da die "freien Elektronenpaare" in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTeR}^-$  ebenso wie in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTeR}^+$  durch 4-Elektronen-2-Orbitalwechselwirkungen energetisch angehoben [1,3] und damit verstärkt nucleophil werden. Das Anion II besitzt die erwartete pseudotetraedische Struktur [4] (Schema 2).

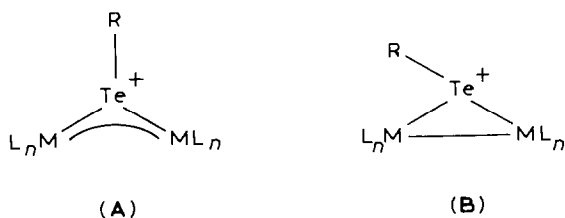
Bemerkenswert ist die Struktur des Kations III:  $\text{R—Te}^+$  ist zu  $\text{R—X}$  ( $X = \text{P, As, Sb}$ ) isoelektronisch. Ein der Struktur von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen [8] analoger Bau mit trigonal planarer Koordination der Hauptgruppenelemente ist daher a priori wahrscheinlich. Beobachtet wird eine



SCHEMA 1. Synthese von II und III.



SCHEMA 2. II: Mn—Te 256.3; 254.8(4); C<sub>Ph</sub>—Te 209(2) pm; Winkel Mn—Te—Mn 118.5(1), Mn—Te—C<sub>Ph</sub> 103.8, 103.8(5)°. III: Mn—Te 250.7, 251.8(6); C<sub>Ph</sub>—Te 210(3), Mn—Mn 301.0(7) pm; Winkel Mn—Te—Mn 73.6(2); Mn—Te—C<sub>Ph</sub> 107.7, 112.0(9)°.

SCHEMA 3. Valenztautomere Formen von  $\text{RTe}(\text{ML}_n)_2^+$ .

pyramidale Geometrie, die eher dem bei Stibinidenkomplexen weniger stabilen Valenzautomer **B** (Schema 3) entspricht [5].

Während in der Form **A** vier Elektronen in dem Dreizentren  $4\pi$ -System  $M^{\delta-}Te^{\delta-}M$  delokalisiert sind, sind in **B** zwei Elektronen in der M–M-Bindung und zwei als "freies Elektronenpaar" lokalisiert.

Das zu  $(L_nM)_2SbR$  isoelektronische Kation **III** zeigt im Festkörper eine Geometrie, die der Form **B** nahekommt. Die Koordination des Tellurs ist entsprechend **B** pyramidal (Schema 2), jedoch ist der Mn–Mn Abstand im Vergleich zu anderen  $(Cp(CO)_2Mn)_2(\mu^2-X)$ -Derivaten lang [6,7].

Es ist zu erwarten, dass abhängig von  $L_nM$  und R auch Komplexe  $(L_nM)_2XR^+$  ( $X = S, Se, Te$ ) erhalten werden können, die bei trigonal planarer Koordination von X den Bindungsverhältnissen (**A**, Schema 3) in Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen entsprechen [8].

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl. Chem. K. Knoll sind wir für die Aufnahme von Massenspektren, den Damen M. Glas und M. Bader für die Durchführung von Elementaranalysen dankbar.

## Literatur

- 1 A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 975; A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317; S. Schuler, Diplomarbeit Universität Konstanz 1985.
- 2 Sehr ähnliche Beobachtungen waren bereits früher am verwandten System  $CpFe(CO)_2SR$  gemacht worden; P.M. Treichel, L.D. Rosenhein und M.S. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3960; P.M. Treichel, D.C. Molzahn und K.P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 191; P.M. Treichel, D.A. Komar, *ibid.*, 206 (1981) 77.
- 3 D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 691.
- 4 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von II und III können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51629, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer,  $\mu$ -Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: EXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1982).  
Verbindung II:  $C_{24}H_{17}Mn_2NO_4Te$ , Molmasse 630.9; Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $a$  957.3(7),  $b$  1210(2),  $c$  2090(2) pm;  $\beta$  91.99(7)°,  $V$   $2420 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $d_{ber}$  1.73 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$ -Mo- $K_{\alpha}$  23.5 cm<sup>-1</sup>;  $T$  243 K; 2201 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ );  $R_1 = 0.073$ ,  $R_2 = 0.084$ .  
Wegen schlechter Kristallqualität ist die Verfeinerung von III noch nicht abgeschlossen. Verbindung III:  $C_{20}H_{15}F_6Mn_2O_4PTe$ , Molmasse 701.73; Raumgruppe:  $Pccn$ ;  $a$  1185.0(9),  $b$  2990(2),  $c$  1270(1) pm;  $V$   $4498 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $d_{ber}$  2.07 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$ -Mo- $K_{\alpha}$  26.5 cm<sup>-1</sup>;  $T$  238 K, 1782 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ );  $R_1 = 0.116$ ,  $R_2 = 0.13$ .
- 5 U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteiger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 6 Eine Übersicht gibt: W.A. Herrmann, *Advan. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159.
- 7 Verbrückte  $(CO)_4Mn$ -Derivate haben im allgemeinen längere Abstände, die zusätzlich vom Raumbedarf des Brückenelements abhängen; H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3423; G.L. Simon und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 783; H. Preut und H.-J. Haupt, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 422 (1976) 47; H. Preut und W. Wolfes, *ibid.*, 446 (1978) 105.
- 8 Eine Übersicht siehe G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- 9 Synthese, Struktur und Elektrochemie des zu III verwandten Komplexes  $[CH_3C_2H_4(CO)_2Mn]_2SeT^+$ : J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Caira, R.B. English, R.J. Haines, L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1077.