

PHOTOREAKTION VON DEKACARBONYL-DIMANGAN MIT ALLEN

CORNELIUS G. KREITER*, MICHAEL LEYENDECKER und WILLIAM S. SHEDRICK

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. September 1985)

Summary

Decacarbonyldimanganese(0) (I) reacts, when irradiated with UV light, with allene (II) at 233 K to give a mixture of three dinuclear complexes with allene and two isomeric dimers of allene as ligands. The products, $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -allene-octacarbonyl-dimanganese(0) (III), octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -tetramethyleneethane-dimanganese (IV) and enneacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-methylene-4-penten-1,4-diyldimanganese (V) were separated by HPLC. The complexes III–V were characterized by C and H elemental analyses and by spectroscopic means (IR, NMR). In addition, the molecular structures of III and IV were determined by X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Dekacarbonyl-dimangan(0) (I) reagiert unter UV-Bestrahlung mit Allen (II) bei 233 K zu einer Mischung dreier zweikerniger Komplexe mit Allen bzw. mit zwei isomeren Dimeren des Allens als Liganden. Die Trennung der Produkte, $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) (III), Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV) und Enneacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-methylen-4-penten-1,4-diyldimangan (V), erfolgte durch HPLC. Die Komplexe III–V wurden durch C-H-Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurden die Molekülstrukturen von III und IV durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt.

Einführung

Das Verhalten von Allen und Allen-Derivaten als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen wird bereits seit mehr als zwanzig Jahren mit wechselnder Intensität untersucht [1]. Die Allen-Einheit kann mit einer der kumulierten CC-Doppelbindungen als η^2 -Ligand fungieren [2,3], oder als 2:2-bzw. 3:1-Elektronendonator zwei Metallzentren verbrücken. So sind zweikernige Komplexe mit $\eta^{2:2}$ -Allen-Brückenliganden der Elemente Mo [4,5], W [5], Mn [6–8] und Rh [3,9] bekannt. Der Zusammenhalt der beiden Metallzentren erfolgt mitunter zusätzlich durch eine

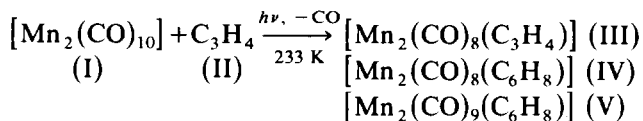
Metall–Metall-Bindung [4–7]. In $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (allen) ist eine $\eta^{3:1}$ -Allen-Brücke verwirklicht [10,11].

Bei der Reaktion von Allenen mit Übergangsmetall-Komplexen wird häufig eine CC-Verknüpfung zweier Allen-Moleküle über die zentralen C-Atome beobachtet. Das entstehende Tetramethylenethan [12,13] wird durch Koordination als $\eta^{3:3}$ -Ligand z.B. an den Elementen Fe [10,14,15], Ni [16] oder Pd [16,17] stabilisiert.

Vor kurzem haben wir durch photochemische Reaktion von Dekacarbonyl-dimangan(0) mit Allen als Hauptprodukt einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{C}_3\text{H}_4)$ isoliert [18]. Im Folgenden soll über diesen Komplex und die daneben anfallenden Produkte ausführlich berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung von Dekacarbonyl-dimangan(0) (I) und Allen (II) in n-Hexan-Lösung bei 233 K liefert ein Gemisch von drei zweikernigen Komplexen III–V. Das in n-Hexan schwerlösliche IV fällt während der Bestrahlung aus und wird aus Methylenchlorid umkristallisiert.



Die zwei in der Lösung enthaltenen Produkte werden durch präparative HPLC aufgetrennt und durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Komplex III bildet orangefarbene, stäbchenförmige Kristalle, IV farblose Blättchen und V gelbe Kristalle.

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von III zeigt fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden (2082w, 2030m, 2002m, 1990s, 1964w cm^{-1}), die keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Struktur des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Gerüsts zulassen. Dagegen weist IV vier scharfe $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf (2068m, 2003m, 1985s, 1973s cm^{-1}), die aufgrund ihrer Intensitäten einer *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe entsprechen. Da IV zwei $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen enthält, weist dies auf ein Inversionszentrum im Komplex hin. Von den 6 CO-Streckschwingungen in V ordnen wir drei (2110w, 2020s, 1998s cm^{-1}) einer $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe zu. Die übrigen (2070m, 1984s, 1965s cm^{-1}) einem *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Rest. Die fehlende vierte Bande dürfte von der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Einheit bei 2020 cm^{-1} überlagert sein.

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von III–V sind erwartungsgemäss recht einfach (Tab. 1). III zeigt ein $AA'XX'$ -Spektrum mit $J_{AA'}$ 0.3, $J_{XX'}$ 0.1 $J_{AX} = J_{A'X'} = 2.6$ und $J_{AX'} = J_{A'X} = 3.7$ Hz. Hieraus ist zu schliessen, dass die D_{2d} -Symmetrie des freien Allens durch die Koordination an den $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Rest nach C_2 verringert ist. Wir ordnen die Kopplungskonstante mit 3.7 Hz der geminalen, die übrigen den 4J -Kopplungen zu. In diesen Kopplungskonstanten spiegeln sich die Torsionswinkel der vier Protonen wider. Die chemische Verschiebung von 1.18 ppm zwischen den geminalen Protonen des Allen-Liganden zeigt deren unterschiedliche chemische Umgebung an.

TABELLE 1

^1H - UND ^{13}C -NMR-DATEN VON $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -ALLEN-OCTACARBONYL-DIMANGAN(0) (III), OCTACARBONYL- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -TETRAMETHYLENETHAN-DIMANGAN (IV) UND ENNEACARBONYL- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-METHYLEN-4-PENTEN-1,4-DIYL-DIMANGAN (V). Chemische Verschiebungen in δ (ppm) rel. i. TMS. Ungefähre Signalformen (s = Singulett, m = Multipllett) und relativen Intensitäten in Klammern

Komplex	H(1Z, 3Z)	H(1E, 3E)	CO		Solvens	T (K)
III	2.18 (m, 2) C(1, 3)	3.36 (m, 2) C(2)			C_6D_6	293
	34.57	220.01	214.66 214.31	212.83 212.41	C_7D_8	203
	H(1Z, 3Z)	H(1E, 3E)			CD_2Cl_2	293
IV	1.60 (m, 4)	3.29 (m, 4)			CD_2Cl_2	293
V	H(1Z, 1'Z)	H(1E, 1'E)	H(3)	H(5)	C_6D_6	293
	1.29 (m, 2)	2.86 (m, 2)	1.45 (s, 2)	5.10 (s, 1) 4.74 (s, 1)		

Im Einklang mit den ermittelten ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten ist das Hochfeldsignal den Z- und das Tieffeldsignal den E-ständigen Methylenprotonen zuzuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von III (Tab. 1) liefert aufgrund seiner zwei Allen- und vier CO-Signale einen zusätzlichen Beweis für die C_2 -Symmetrie. Bei 207 K erscheinen die CO-Signale als scharfe Singulets, bei höheren Temperaturen sind sie infolge der ^{13}C - ^{55}Mn -Quadrupol-Wechselwirkung verbreitert. Gehinderte Ligandbewegungen

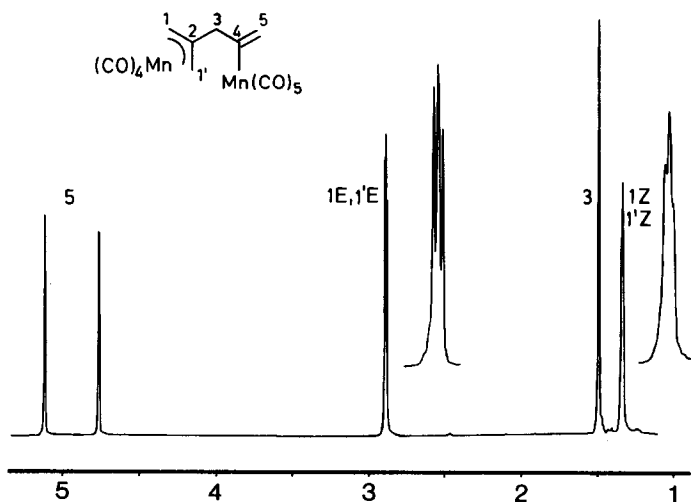


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Enneacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-methylen-4-penten-1,4-diyl-dicarbonyl (V) in Benzol- d_6 bei 293 K.

als Grund für diese Verbreiterungen können mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Für IV ergibt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls ein $AA'XX'$ -Spektrum, dessen Teilsignale angenähert Tripletstruktur besitzen. Hieraus lassen sich die Kopplungskonstanten $J_{AA'}$ 1.7, $J_{BB'}$ 0.1, $J_{AB} = J_{A'B'} = 2.1$ und $J_{AB'} = J_{A'B} = 1.3$ Hz ermitteln. Die Kopplungskonstanten entsprechen einem zentral substituierten Allyl-Liganden, wobei AA' H(1E, 3E) und BB' H(1Z, 3Z) zugeordnet werden.

Komplex V liefert fünf Signale mit den relativen Intensitäten 2/2/2/1/1 (Fig. 1, Tab. 1). Im Aliphatenbereich erscheinen die tripletartigen Signale eines $AA'XX'$ -Systems ($J_{AA'}$ 1.5, $J_{BB'}$ 0.1, $J_{AB} = J_{A'B'} = 1.9$, $J_{AB'} = J_{A'B} = 1.2$ Hz) und ein etwas verbreitertes Singulett. Die beiden Singulets im Olefinbereich sind ebenfalls geringfügig verbreitert. Dies beruht auf kleinen Kopplungen der zugehörigen Protonen, die nicht aufgelöst werden.

Molekülstrukturen

$\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) (III) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/c$. Das Molekül besitzt in guter Näherung C_2 -Symmetrie (Fig. 2, Tab. 2). Die C_2 -Achse verläuft durch das zentrale C-Atom des Allenliganden C(2) und schneidet die Mitte der Verbindungslinie von Mn(1)–Mn(2).

Vereinfacht kann die Struktur von III wie die von $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ (M = Mn, Re) [19]

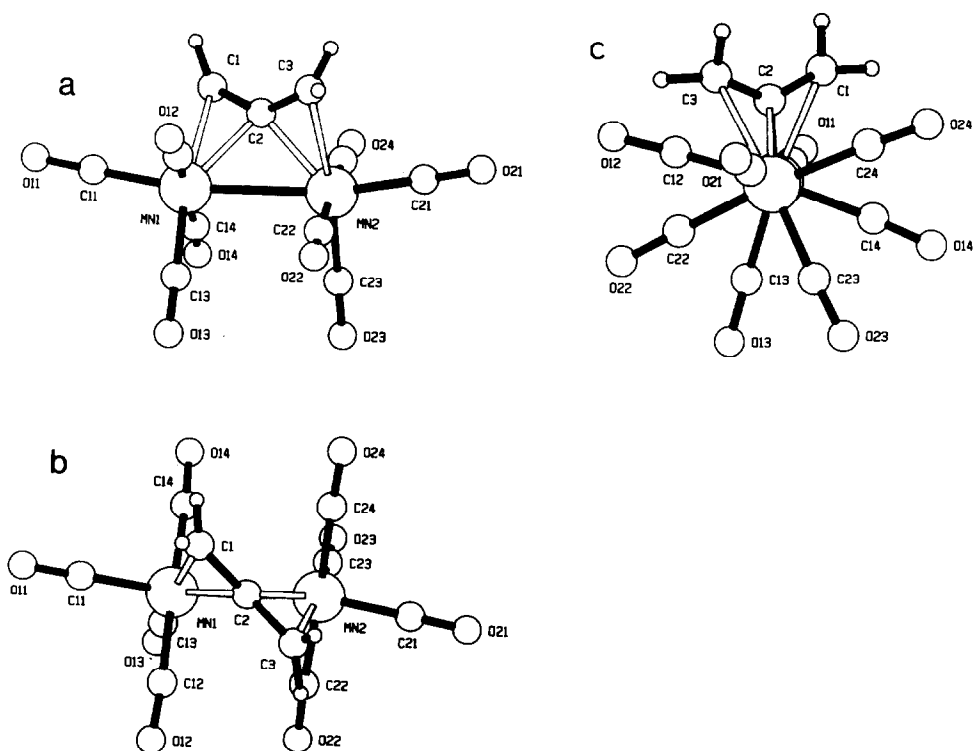


Fig. 2. Molekülstruktur von $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) (III), drei Perspektiven (a) senkrecht zur Mn(1)–Mn(2)–C(2)-Ebene; (b) nach -90° -Drehung um die y -Achse; (c) nach -100° -Drehung um die x -Achse.

TABELLE 2

LAGEPARAMETER DER ATOME VON $\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-ALLEN-OCTACARBONYL-DIMANGAN(0)$ (III)
MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Mn(1)	0.1502(1)	0.0975(1)	0.3209(1)	2.9(1)
Mn(2)	0.3452(1)	0.1102(1)	0.1713(1)	2.9(1)
O(11)	-0.0180(6)	0.1295(4)	0.4905(3)	6.0(1)
O(12)	0.3525(6)	-0.0784(4)	0.4306(3)	6.0(1)
O(13)	-0.1110(6)	-0.0487(3)	0.2104(3)	5.2(1)
O(14)	-0.0844(6)	0.2541(3)	0.2002(3)	5.3(1)
O(21)	0.6224(6)	0.0990(4)	0.0548(3)	6.5(1)
O(22)	0.3202(6)	-0.1178(3)	0.1704(3)	4.8(1)
O(23)	0.0301(6)	0.1158(4)	0.0023(3)	5.4(1)
O(24)	0.3384(6)	0.3349(3)	0.1540(3)	5.7(1)
C(1)	0.3406(9)	0.2183(4)	0.3779(4)	3.9(2)
C(2)	0.4005(8)	0.1446(5)	0.3192(4)	4.2(2)
C(3)	0.5549(8)	0.0975(5)	0.3086(4)	3.7(1)
C(11)	0.0459(8)	0.1166(5)	0.4248(4)	3.5(1)
C(12)	0.2817(9)	-0.0099(5)	0.3872(4)	3.7(1)
C(13)	-0.0079(8)	0.0072(4)	0.2528(4)	3.2(1)
C(14)	0.0113(8)	0.1975(4)	0.2460(4)	3.4(1)
C(21)	0.5134(8)	0.1031(5)	0.0985(4)	3.9(1)
C(22)	0.3293(8)	-0.0312(5)	0.1731(4)	3.5(1)
C(23)	0.1508(8)	0.1108(4)	0.0667(4)	3.4(1)
C(24)	0.3426(8)	0.2506(5)	0.1637(4)	3.4(1)
H(11)	0.4047(60)	0.2430(35)	0.4385(32)	3.0
H(12)	0.2938(61)	0.2794(35)	0.3669(32)	3.0
H(31)	0.6568(58)	0.1329(35)	0.3255(31)	3.0
H(32)	0.6093(58)	0.0300(37)	0.3151(33)	3.0

durch zwei Koordinationsoktaeder mit gemeinsamer Spitze beschrieben werden. Diese Oktaeder sind in III entlang der Linie Mn(1)–Mn(2) gegeneinander auf Lücke (42.7°) gedreht. Darüber hinaus hat die Verbrückung zweier Oktaederpositionen durch den Allen-Liganden eine transversale und laterale Abwinkelung der Koordinationsoktaeder von der Mn(1)–Mn(2)-Geraden zur Folge (Tab. 3).

Die transversale Abwinkelung ist an Mn(1)–Mn(2)–C(23) $95.5(1)^\circ$ und Mn(2)–Mn(1)–C(13) $94.0(1)^\circ$, die laterale Drehung an Mn(1)–Mn(2)–C(22) $83.3(1)^\circ$ und Mn(2)–Mn(1)–C(14) $83.7(1)^\circ$ abzulesen. Die Verlängerungen von C(11)–Mn(1) und C(21)–Mn(2), die in Richtung einer Mn–Mn-Bindung zeigen sollten, haben keinen gemeinsamen Schnittpunkt. Ihr Torsionswinkel beträgt 90.7° .

Die Mn–C-Bindungen der beiden *cis*-Mn(CO)₄-Gruppen schliessen mit Ausnahme von C(11)–Mn(1)–C(13) $97.6(2)^\circ$ und C(21)–Mn(2)–C(23) $97.5(1)^\circ$ Winkel nahe 90 bzw. 180° miteinander ein.

Der Mn(1)–Mn(2)-Abstand ist mit $279.9(1)$ pm deutlich kürzer als in Mn₂(CO)₁₀ ($290.38(6)$ [19]), bewegt sich jedoch durchaus im Bereich von zweikernigen, verbrückten Mangan-Komplexen [20–22]. Die Mn–C-Abstände der CO-Liganden 11, 13, 21 und 23 liegen zwischen $179.9(3)$ und $182.5(3)$ pm. Sie sind damit etwas kürzer als die der anderen vier CO-Liganden mit $185.1(3)$ bis $186.6(4)$ pm.

Wie in anderen allen-verbrückten Komplexen [3,5,7–9] ist der Allen-Ligand in III als Folge der Koordination der beiden orthogonalen CC-Doppelbindungen mit

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -ALLEN-OCTACARBONYL-DIMANGAN(0) (II)

Mn(1)–Mn(2)	279.9(1)	Mn(2)–C(24)	185.1(3)
Mn(1)–C(1)	218.4(3)	O(11)–C(11)	112.9(4)
Mn(1)–C(2)	202.7(3)	O(12)–C(12)	114.8(4)
Mn(1)–C(11)	179.9(3)	O(13)–C(13)	114.1(4)
Mn(1)–C(12)	185.4(3)	O(14)–C(14)	113.3(3)
Mn(1)–C(13)	180.4(3)	O(21)–C(21)	113.4(3)
Mn(1)–C(14)	185.4(3)	O(22)–C(22)	114.2(4)
Mn(2)–C(2)	202.5(3)	O(23)–C(23)	113.1(3)
Mn(2)–C(3)	219.3(3)	O(24)–C(24)	111.7(4)
Mn(2)–C(21)	180.2(3)	C(1)–C(2)	140.1(4)
Mn(2)–C(22)	186.6(4)	C(2)–C(3)	137.5(5)
Mn(2)–C(23)	182.5(3)		
Mn(2)–Mn(1)–C(1)	78.03(9)	C(2)–Mn(2)–C(22)	102.1(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(2)	46.27(9)	C(2)–Mn(2)–C(23)	137.4(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(11)	167.3(1)	C(2)–Mn(2)–C(24)	80.2(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(12)	94.7(1)	C(3)–Mn(2)–C(21)	89.3(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(13)	94.0(1)	C(3)–Mn(2)–C(22)	87.2(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(14)	83.7(1)	C(3)–Mn(2)–C(23)	171.9(1)
C(1)–Mn(1)–C(2)	38.7(1)	C(3)–Mn(2)–C(24)	97.0(1)
C(1)–Mn(1)–C(11)	89.8(1)	C(21)–Mn(2)–C(22)	90.7(2)
C(1)–Mn(1)–C(12)	97.5(2)	C(21)–Mn(2)–C(23)	97.5(1)
C(1)–Mn(1)–C(13)	170.1(1)	C(21)–Mn(2)–C(24)	91.2(2)
C(1)–Mn(1)–C(14)	86.5(1)	C(22)–Mn(2)–C(23)	88.3(1)
C(2)–Mn(1)–C(11)	123.9(1)	C(22)–Mn(2)–C(24)	175.5(1)
C(2)–Mn(1)–C(12)	79.8(2)	C(23)–Mn(2)–C(24)	87.4(1)
C(2)–Mn(1)–C(13)	136.7(1)	Mn(1)–C(1)–C(2)	64.6(2)
C(2)–Mn(1)–C(14)	102.0(1)	Mn(1)–C(2)–Mn(2)	87.4(1)
C(11)–Mn(1)–C(12)	90.6(1)	Mn(1)–C(2)–C(1)	76.7(2)
C(11)–Mn(1)–C(13)	97.6(1)	Mn(1)–C(2)–C(3)	135.0(3)
C(11)–Mn(1)–C(14)	92.0(1)	Mn(1)–C(2)–C(1)	134.9(3)
C(12)–Mn(1)–C(13)	89.0(1)	Mn(2)–C(2)–C(3)	77.8(2)
C(12)–Mn(1)–C(14)	175.2(1)	C(1)–C(2)–C(3)	140.7(3)
C(13)–Mn(1)–C(14)	86.7(1)	Mn(2)–C(3)–C(2)	64.4(2)
Mn(1)–Mn(2)–C(2)	46.35(9)	Mn(1)–C(11)–O(11)	179.1(3)
Mn(1)–Mn(2)–C(3)	77.28(9)	Mn(1)–C(12)–O(12)	175.2(3)
Mn(1)–Mn(2)–C(21)	165.6(1)	Mn(1)–C(13)–O(13)	178.4(3)
Mn(1)–Mn(2)–C(22)	83.3(1)	Mn(1)–C(14)–O(14)	174.8(3)
Mn(1)–Mn(2)–C(23)	95.5(1)	Mn(2)–C(21)–O(21)	178.3(3)
Mn(1)–Mn(2)–C(24)	95.7(1)	Mn(2)–C(22)–O(22)	177.3(3)
C(2)–Mn(2)–C(3)	37.8(1)	Mn(2)–C(23)–O(23)	176.9(3)
C(2)–Mn(2)–C(21)	123.2(1)	Mn(2)–C(24)–O(24)	176.5(3)
<i>Torsionswinkel</i>		<i>Ebenen</i>	
C(11)–Mn(1)–Mn(2)–C(21)	90.7	1 Mn(1), Mn(2), C(2)	
C(12)–Mn(1)–Mn(2)–C(22)	42.7	2 Mn(1), C(1), C(2)	
C(13)–Mn(1)–Mn(2)–C(23)	41.0	3 Mn(2), C(2), C(3)	
C(14)–Mn(1)–Mn(2)–C(24)	42.7	4 C(1), C(2), H(11), H(12)	
		5 C(2), C(3), H(31), H(32)	
<i>Neigungswinkel</i>		<i>Diederwinkel zwischen den Ebenen</i>	
C(1)–C(3)/Mn(1)–Mn(2)	44.6	1/2	137.5
		1/3	137.2
		4/5	111.4

TABELLE 4

LAGEPARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON OCTACARBONYL- μ - $\eta^{3:3}$ -TETRAMETHYLENETHAN-DIMANGAN (IV)

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Mn(2)	0.5136	0.4878	0.4276
O(1)	-0.0872	0.1498	0.3817
O(2)	-0.0430	-0.2793	0.1250
O(3)	-0.4160	0.0000	-0.2910
O(4)	0.0872	-0.1498	-0.3817
O(5)	0.6686	0.3763	0.0579
O(6)	0.5489	0.7798	0.2931
O(7)	0.4341	0.6911	0.8045
O(8)	0.9180	0.4727	0.7090
C(1)	-0.0664	0.0919	0.2354
C(2)	-0.0313	-0.1732	0.0798
C(3)	-0.2626	0.0067	-0.1670
C(4)	0.0664	-0.0919	-0.2354
C(5)	0.6165	0.4213	0.1984
C(6)	0.5400	0.6755	0.3424
C(7)	0.4784	0.6264	0.6825
C(8)	0.7500	0.4727	0.5840
C(11)	0.3351	0.0518	0.1432
C(12)	0.2501	0.1931	0.1173
C(13)	0.1412	0.2297	-0.0898
C(14)	0.3752	0.3022	0.5193
C(15)	0.2557	0.3132	0.3094
C(16)	0.1655	0.4588	0.3064

140.7° an C(2) abgelenkt. Die beiden Methyleneinheiten, deren Bindungsebenen einen Diederwinkel von 111.4° bilden, spiegeln die Drehung der beiden orthogonalen CC-Bindungen wider. Das zentrale C-Atom des Allens weist deutlich kleinere

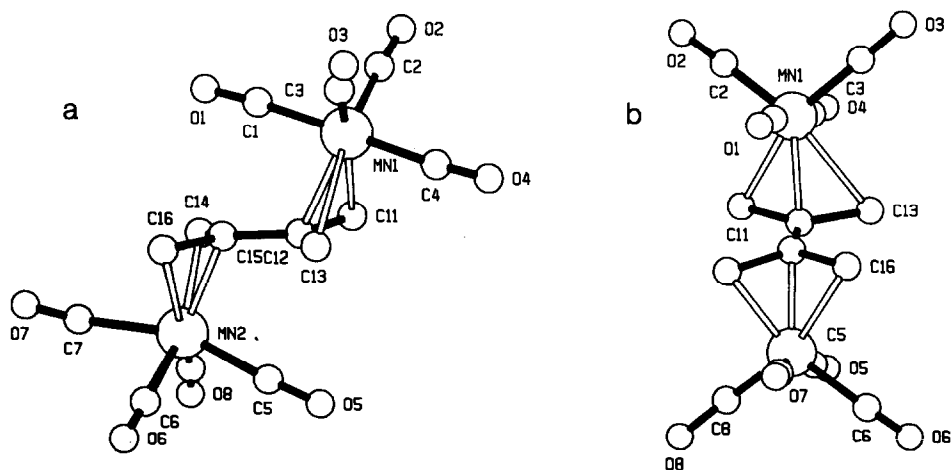


Fig. 3. Molekülstruktur von Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV), zwei Perspektiven (a) etwa senkrecht zur idealisierten Spiegelebene; (b) nach 90°-Drehung um die z -Achse.

Mn–C-Abstände (202.7(3), 202.5(3) pm) als die terminalen C-Atome (218.4(3), 219.3(3) pm) auf. Der Neigungswinkel zwischen Mn(1)–Mn(2) und C(1)–C(3) ergibt sich zu 44.6°.

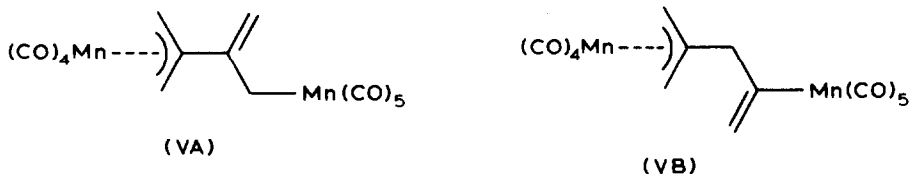
Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Kristallgitter liegen zwei fehlgeordnete Moleküle vor, die durch ein kristallographisches Symmetriezentrum miteinander verwandt sind. Die Positionen eines Manganatoms (Mn(1)) sowie zweier Carbonylgruppen werden gemeinsam besetzt, wobei sich Mn(1) in einem Inversionszentrum befindet. Da die Genauigkeit der Atomparameter (Tab. 4; $R = 0.154$, $R_w = 0.197$) ungenügend ist, ist eine eingehende Diskussion von Bindungslängen und -winkel nicht angebracht.

Trotzdem liefert die Strukturanalyse wichtige Informationen zur Molekülstruktur (Fig. 3). Idealerweise besitzt IV C_{2h} -Symmetrie. Man erkennt den planaren, aus zwei an den zentralen C-Atomen verknüpften Allenmolekülen aufgebauten Tetramethylenethan-Brückenliganden. Die beiden *cis*-Mn(CO)₄-Gruppen sind daran transoid koordiniert.

Diskussion

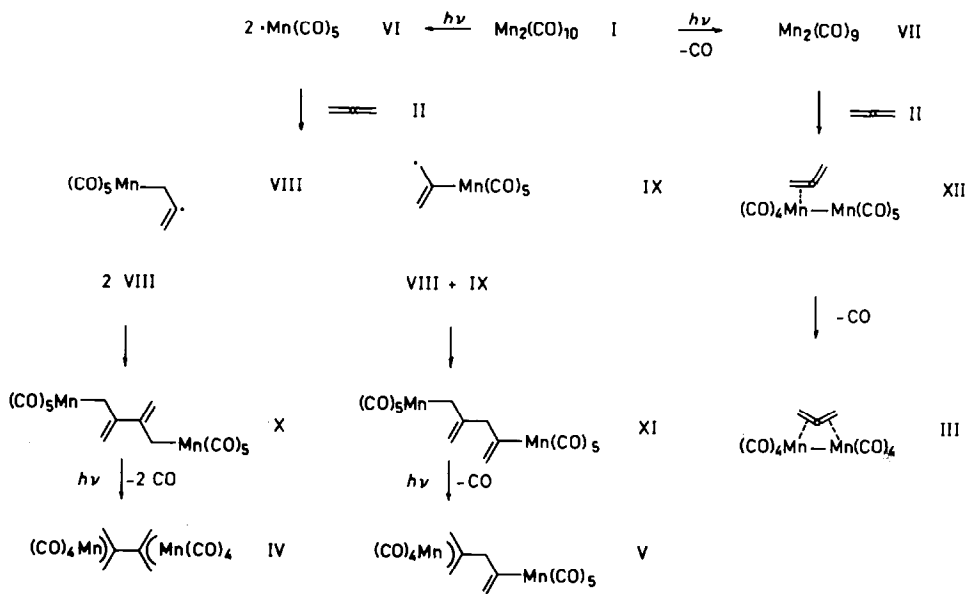
Die Konstitutionen der Komplexe III–IV lassen sich aus deren spektroskopischen Daten ableiten. Da von III und IV die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen vorliegen, kann eine Diskussion der spektroskopischen Konstitutionsermittlung für diese Komplexe unterbleiben.

Bei V zeigt das ¹H-NMR-Spektrum Signale zweier unterschiedlicher Allen-Einheiten. Dass $AA'XX'$ -System entspricht wie bei IV einer zentral substituierten η^3 -Allyl-Einheit, an die ein Mn(CO)₄-Fragment koordiniert ist. Die drei verbreiterten Singulets lassen sich einer aliphatischen und einer olefinischen Methylengruppe zuordnen. Bei letzterer ist die geminale Kopplung praktisch Null. Aus einem Allen entsteht ein C₃H₄-Baustein mit sp^3 - und sp^2 -Methylen-Gruppen wenn je eine σ -Bindung von C(1) und C(2) ausgebildet wird. Als Bindungspartner kommen das zentrale C-Atom des η^3 -Allyl-Liganden und der Mn(CO)₅-Rest in Frage. Damit sind zwei Konstitutionen (VA, VB) denkbar, zwischen denen allein anhand des ¹H-NMR-Spektrums nicht mit Sicherheit unterschieden werden kann.



Allerdings ist ein Komplex mit der Konstitution von VA auszuschließen, da dieser wie andere η^1 -Enyl-Komplexe [23–25] unter photochemischen Bedingungen CO abspalten würde und IV entstehen müsste. Dagegen sollte VB gegenüber einer CO-Abspaltung stabil sein.

Das Produktbild der Photoreaktion von Mn₂(CO)₁₀ mit Allen kann zwanglos ausgehend von den photochemischen Primärprodukten von I, Mn(CO)₅ (VI) und Mn₂(CO)₉ (VII) [26–33] erklärt werden (Schema 1). Der Angriff von VI auf II sollte zu den Intermediaten VIII und IX führen. Durch Dimerisierung von VIII entsteht das Tetramethylenethan-Gerüst mit zwei η^1 -koordinierten Mn(CO)₅-Gruppen (X).



SCHEMA 1

Aus X ist durch photochemische CO-Abspaltung unmittelbar die Entstehung von IV zu erwarten. Entsprechend sollte eine CC-Verknüpfung von VIII und IX über XI nach CO-Abspaltung V ergeben.

Die Bildung des Hauptproduktes III der Umsetzung von I mit II ist über VII und den η^2 -Allen-Komplex XII plausibel.

Parallelen mit der Reaktivität von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegenüber Allen [10] sind gegeben, vor allem bei dem Tetramethylenethan-Komplex IV, der bedingt mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^{3:3}-\text{C}_6\text{H}_8)$ [10] verglichen werden kann. Andererseits konnte bislang ein dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\mu-\eta^{3:1}-\text{C}_3\text{H}_4)$ [10,11] entsprechender Mangan-Komplex nicht nachgewiesen werden. Seine Entstehung wäre durch Addition von VI an VIII oder IX bei nachfolgender CO-Abspaltung bzw. durch Umlagerung aus XII durchaus denkbar. Als Zwischenprodukt kann ein solcher Komplex bei der Entstehung von IV diskutiert werden.

Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen und $\eta^{2:2}$ -Allen-Brücken wurden bisher von Molybdän, Wolfram [4,5] und Mangan [6,7] beschrieben. Sie besitzen die allgemeine Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_n(\mu-\eta^{2:2}-\text{C}_3\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 4; \text{M} = \text{Mn}; n = 3$). III ist der erste Komplex, bei dem zwei Metall-Zentren mit oktaedrischer Koordinationssphäre ausser durch eine Metall-Metall-Bindung durch eine $\eta^{2:2}$ -Allen-Brücke verknüpft sind. Die Molekülstruktur von III erlaubt das Studium der Auswirkung der $\eta^{2:2}$ -Allenbrücke auf die Geometrie des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Restes und somit Rückschlüsse auf die besonderen Bindungsverhältnisse von Allenbrücken.

Im Gegensatz zu den $\mu-\eta^{2:2}$ -1,3-Butadien-Komplexen des Mangans [34] und Rheniums [35], $\text{M}_2(\text{CO})_8(\mu-\eta^{2:2}-\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (XIII), Re (XIV)), in denen die Grundstruktur der $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ -Komplexe [19], sieht man von der geringeren Verdrillung der beiden $\text{M}(\text{CO})_4$ -Reste ab, weitgehend erhalten bleibt, stellt man bei III

deutliche Abweichungen hiervon fest. Bei XIII und XIV sind die Metall–Metall-Bindungen mit 301.2(2) [34] bzw. 311.4(1) pm [35] gegenüber den Dekacarbonylen mit 290.38(6) bzw. 304.1(1) pm [19] merklich aufgeweitet. Die *s-trans*-1,3-Butadien-Brücke fixiert die $M(\text{CO})_4$ -Gruppen, so dass sie um die Metall–Metall-Bindung mit 17.6° in XIII [34] und 4.9° in XIV [35] gegeneinander gedreht sind. Die beiden axialen CO-Liganden sind mit der Metall–Metall-Bindung praktisch kollinear.

Nimmt man in III für das Allen den Charakter eines $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Diolefins an, so sollten im Idealfall die Mitten der Bindungen C(1)–C(2) bzw. C(2)–C(3), M(12) und M(23) Oktaederpositionen einnehmen. Man findet jedoch hiervon stark abweichend für M(12)–Mn(1)–C(11) 106.4, M(12)–Mn(1)–C(13) 155.9, M(23)–Mn(2)–C(21) 105.7 und M(23)–Mn(2)–C(23) 156.6°.

Die sterischen Verhältnisse von III lassen sich jedoch durchaus mit denen in $M(\text{CO})_4(\eta^3\text{-enyl})$ -Komplexen vergleichen [36]. Fasst man C(1), C(2) und Mn(2), sowie C(2), C(3) und Mn(1) als an Mn(1) bzw. Mn(2) koordinierte η^3 -Heteroenyl-Systeme auf, so sind die Mn–C-Bindungslängen und C–Mn–C-Winkel der $Mn(\text{CO})_4$ -Einheiten mit einer solchen Vorstellung gut zu vereinbaren. Für die Mn–Mn-Bindung wäre hieraus auf einen π -Charakter zu schliessen.

Alternativ kann der zentrale Bereich von III, bestehend aus Mn(1), Mn(2), C(1), C(2) und C(3) als propellerartiger Tricyclus mit transoiden Ringen aufgefasst werden. Die terminalen Dreiringe bilden mit dem zentralen Diederwinkel von 137.5 und 137.2° .

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel, n-Hexan und Methylenchlorid waren mit Natrium/Benzophenon bzw. Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert. Allen (Merck) wurde direkt eingesetzt. Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph SP 8000 (Spectra Physics GmbH); Säule Kieselgel Si 100, l 25 cm, d 1.6 cm (Knauer); Differentialrefraktometer R 403 (Waters). NMR: WP 200, 200 MHz (^1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C- und H-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin–Elmer). IR: Modell 297 (Perkin–Elmer).

$\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) (III), Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV), Enneacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-methylen-4-penten-1,4-diyl-dimangan (V)

Eine Lösung von 1.00 g (2.56 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (I) und 2 ml Allen in 700 ml n-Hexan wird bei 233 K mit UV-Licht unter regelmässiger IR-Kontrolle bestrahlt. Bereits während der Bestrahlung fällt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag von Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV) aus. Sobald I weitgehend verbraucht ist, wird IV von der gelb-orangen Reaktionslösung abfiltriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, über Filterflocken filtriert und durch präparative HPLC mit n-Hexan als Laufmittel aufgetrennt. Die 1. Zone enthält unverbrauchtes I, die 2. Zone $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan (III) und die dritte Enneacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{3:1}$ -2-methylen-4-penten-1,4-diyl-dimangan (V).

Das in n-Hexan schwerlösliche IV wird aus Methylenchlorid, III und V aus

n-Hexan umkristallisiert, gesammelt und im Hochvakuum getrocknet.

III, orangefarbene, stäbchenförmige Kristalle. Ausbeute 153 mg (16% bezogen auf I). Gef.: C, 34,9; H, 1,17. $C_{11}H_4Mn_2O_8$ (374,02) ber.: C, 35,32; H, 1,08%.

IV, farblose Blättchen. Ausbeute 45 mg (4% bezogen auf I). Gef.: C, 40,4; H, 2,03. $C_{14}H_8Mn_2O_8$ (414,09) ber.: C, 40,61; H, 1,95%.

V, gelbe Kristalle, Ausbeute 25 mg (2% bezogen auf I). Gef.: C, 40,6; H, 1,97. $C_{15}H_8Mn_2O_9$ (442,10) ber.: C, 40,75; H, 1,82%.

Röntgenstrukturanalysen von μ - $\eta^{2:2}$ -Allen-octacarbonyl-dimangan(0) (III) und Octacarbonyl- μ - $\eta^{3:3}$ -tetramethylenethan-dimangan (IV)

Die Röntgenintensitäten von $C_{11}H_4Mn_2O_8$ (III) und $C_{14}H_8Mn_2O_8$ (IV) wurden auf einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) im ω - 2θ - bzw. im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung gesammelt.

III kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/c$ mit a 768,9(2), b 1316,2(4), c 1368,8(3) pm, β 102,87(2)°, $Z = 4$, D_{ber} 1,84 g cm⁻³. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 18,29 cm⁻¹, Kristalldimension $0,42 \times 0,22 \times 0,44$ mm) angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 1808 unabhängige Reflexe ($3,0 < 2\theta < 50,0^\circ$) mit $F_0^2 > 2,0\sigma(F_0^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0,053$, $R_w = 0,049$ verfeinert.

IV kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten a 685,0(2), b 917,8(1), c 675,0(2), α 100,85(2), β 105,64(2), γ 96,58(1)°, $Z = 1$, D_{ber} 1,740 g cm⁻³. Die Struktur konnte wegen der vorliegenden Fehlordnung im Kristallgitter zu $R = 0,154$, $R_w = 0,197$ für 1689 Reflexe ($3,0 < 2\theta < 55,0^\circ$) mit $F_0^2 > 2,0\sigma(F_0^2)$ verfeinert werden.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51635 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 S. Otsuka und A. Nakamura, Adv. Organometal. Chem., 14 (1976) 245.
- 2 A. Nakamura, P.-J. Kim und N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 7.
- 3 P. Racanelli, G. Pantani, A. Immirzi, G. Allegra und L. Porri, Chem. Commun., (1969) 361.
- 4 M.H. Chisholm, L.A. Rankel, W.I. Bailey, F.A. Cotton und C.A. Murillo, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1261.
- 5 W. Bailey, M.H. Chisholm, F.A. Cotton, C. Murillo und L. Rankel, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 802.
- 6 L.N. Lewis, J.C. Huffman und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 403.
- 7 L.N. Lewis, J.C. Huffman und K.G. Caulton, Inorg. Chem., 19 (1980) 1246.
- 8 W.A. Herrmann, J. Weichmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, Angew. Chem., 94 (1982) 545.
- 9 Y.N. Al-Obaidi, P.K. Baker, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 2321.

- 10 R. Ben-Shoshan und R. Pettit, *Chem. Commun.*, (1968) 247.
- 11 R.E. Davis, *Chem. Commun.*, (1968) 248.
- 12 I.I. Kritskaya, *Russ. Chem. Rev.*, 41 (1972) 1027.
- 13 T. Beetz und R.M. Kellog, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7925.
- 14 A. Nakamura und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 480.
- 15 A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1966) 543.
- 16 W. Keim, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 968.
- 17 R.P. Hughes und J. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) P17.
- 18 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C67.
- 19 M.R. Churchill, K.N. Amoh und H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1609.
- 20 M.R. Churchill und K.G. Lin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1675.
- 21 E. Lindner, I.P. Butz, S. Hoehne, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 99.
- 22 M. Leyendecker, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C37.
- 23 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 682.
- 24 M.L.H. Green und P.L. Nagy *J. Chem. Soc.*, (1963) 189.
- 25 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
- 26 R.W. Wegman, R.J. Olsen, D.R. Gard, L.R. Faulkner und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6089.
- 27 L.J. Rothberg, N.J. Cooper, K.S. Peters und V. Vaida, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3536.
- 28 M.S. Wrighton und D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2065.
- 29 N.J. Coville, A.M. Stolzenberg und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2499.
- 30 A.F. Hepp und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1258; 105 (1983) 5934.
- 31 U.L. Waltz, O. Hackelberg, L.M. Dorfman und A.J. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7259.
- 32 H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku und S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6249.
- 33 D.G. Leopold und V. Vaida, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3720.
- 34 H.E. Sasse und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392 (1972) 167.
- 35 E. Guggolz, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1060.
- 36 B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.W. White und M.G.B. Drews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2129.