

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XLVII *. Nachweis der Elektrophilie eines trigonal-planar koordinierten Telluratoms

Wolfgang A. Herrmann*, Christian Hecht und Eberhardt Herdtweck

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Februar 1987)

Abstract

The central tellurium atom coordinated to three manganese atoms in the compound $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**1**) exhibits electrophilic reactivity, thus undergoing methylation with methyllithium to yield the anion $[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$, whose structure was determined crystallographically. While the precursor compound **1** contains a planar Mn_3Te core structure ($d(\text{Mn}\text{-Te})$ 248.7 pm, av.), carbanion addition effects pyramidalization of this fragment ($d(\text{Mn}\text{-Te})$ 257.7 pm, av.), with the tellurium atom appearing at a distance of 56 pm above the plane defined by the three manganese atoms.

Zusammenfassung

Das im Komplex $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**1**) an drei Manganatome koordinierte zentrale Telluratom weist elektrophile Reaktivität auf. So lässt es sich mit Methyllithium zum kristallographisch charakterisierten Anion $[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$ methylieren. Während die Vorstufe **1** eine planare Mn_3Te -Gerüststruktur aufweist ($d(\text{Mn}\text{-Te})$ 248.7 pm, Mittelwert), verursacht die Carbanion-Anlagerung eine Pyramidalisierung dieses Fragments ($d(\text{Mn}\text{-Te})$ 257.7 pm, Mittelwert); das Telluratom liegt im Abstand von 56 pm oberhalb der durch die drei Manganatome definierten Ebene.

* XLVI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Einleitung

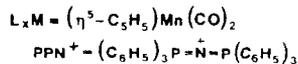
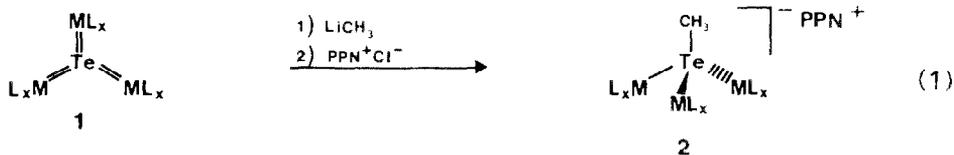
Tellur kann als substituentenfreier Brückenligand auf verschiedenartige Weise an Übergangmetallzentren gebunden sein [2]. Zum einen besteht die Möglichkeit zur Metallfixierung über Einfachbindungen, wie dies auf den mit TeH_2 isolobalen Komplex $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ zutrifft [2]; andererseits kann unter Beteiligung aller Tellur-Valenzelektronen eine mit TeO_3 isolobale Mehrfachbindungsstruktur realisiert werden, wofür der Komplex $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**1**) das erste Beispiel darstellte [4,5].



Die Konstitutionstypen **A** und **B** lassen grosse Reaktivitätsunterschiede erwarten. Während **B** am Telluratom aufgrund der drei π -Bindungen eine sehr niedrige Elektronendichte aufweist und damit Lewisäure-Eigenschaften haben sollte, ist für Komplexe vom Typs **A** die durch die beiden am Telluratom vorhandenen Elektronenpaare bedingte Nucleophilie nachgewiesen [3,6]: So ist die zitierte Cr_2Te -Verbindung glatt zu den Komplekkationen $[(\mu\text{-TeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]^+$ und $[(\mu\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]^+$ protonierbar bzw. methylierbar. Umgekehrt sollte sich das Tellur-Brückenatom der Verbindung **1** nucleophil methylieren lassen [6].

Präparative Ergebnisse

Wirkt Methylolithium bei -78°C in Diethylether-Lösung auf den Komplex **1** ein, so erfolgt nach Gl. 1 spontane Methylierung zu dem in Lösung luftempfindlichen, im festen Zustand sogar pyrophoren Komplex-Anion $[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$, das nach Umfällen mit Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (PPN^+Cl^-) aus N_2 -gesättigter wässriger Lösung und anschließender Umkristallisation (Aceton/Diethylether) im Komplexsalz **2** vorliegt. Dieses ist zumindest kurzzeitig luftbeständig und daher etwas bequemer handhabbar.



Das Infrarotspektrum des Komplexsalzes **2** zeigt CO-Absorptionen im Bereich von 1925–1840 cm^{-1} (THF). Die gegenüber der Ausgangsverbindung **1** um etwa 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen CO-Valenzschwingungsbanden stehen mit einer Erhöhung der Elektronendichte als Folge der Carbanion-Addition an das Te-Atom im Mn_3Te -Gerüst im Einklang. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Protonen des Kations als Multiplett im Bereich von δ 7.53–7.77 ppm, die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden als Singulett bei δ 4.44 ppm sowie die Methylprotonen bei δ 1.92 ppm (Aceton- d_6). Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Aceton- d_6) erscheint die TeCH_3 -Gruppe als Singulett bei δ –14.5 ppm. Die Daten der ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren belegen die chemische Äquivalenz aller C_5H_5 -Gruppen und weisen auf eine symmetrische Anordnung der drei manganhaltigen d^6 -ML $_5$ -Fragmente um das zentrale Telluratombin. Die hieraus resultierende Frage, ob **1** bei der Methylanion-Addition seine nahezu planare Mn_3Te -Konfiguration verlässt und inwieweit dadurch die Längen der drei MnTe -Bindungen beeinflusst werden, konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse beantwortet werden.

Kristallstrukturanalyse des Komplexsalzes $[\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{N}]^+ [(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$ (**2**)

Die Verbindung kristallisiert aus Aceton/Diethylether bei -30°C monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (I.T.-Nr.: 14). Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tab. 1 aufgelistet*. Auf Fig. 1 und 2 erkennt man, dass die Mn_3Te -Struktureinheit des Anions eine stark abgeflachte Pyramide bildet. Die TeCH_3 -Gruppe ist an drei äquivalente $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmente koordiniert. Die Mangan-Atome sind um mehr als 429 pm voneinander entfernt, weisen also keine bindenden Wechselwirkungen auf [7]. Die im Bereich 256.8–258.6 pm recht einheitlichen MnTe -Bindungslängen sowie die zu 214.7 pm bestimmte TeC -Bindung und die von ihnen aufgespannten Winkel ($\angle\text{MnTeMn}$ 113.4–117.5°; $\angle\text{MnTeC}$ 101.8–103.9°; Tab. 1) verleihen dem nahezu trigonal-pyramidalen, von einer Tetraedergeometrie weit entfernten Mn_3TeCH_3 -Ensemble C_3 -Symmetrie.

Die MnTe -Bindungen sind mit einer durchschnittlichen Länge von 257.7 pm gegenüber jenen der praktisch planaren Vorstufe **1** um ca. 9 pm aufgeweitet. Hierfür scheint die Verringerung der π -Bindungsanteile, bedingt durch das Verlassen der ebenen Mn_3Te -Anordnung, verantwortlich zu sein. Dennoch muss man für die MnTe -Bindungen in **2** Mehrfachbindungsanteile formulieren, ist doch die mittlere Bindungslänge noch deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien (Mn 133, Te 137 pm) [8]. Vergleichbare MnTe -Abstände findet man in dem von Huttner et al. beschriebenen zweikernigen Komplexsalz $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ [(\mu\text{-TePh})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]^-$ [9].

Der Tellur–Kohlenstoff-Abstand liegt mit 214.7(2) pm im zu erwartenden Bereich von Einfachbindungen. Vergleichbare Bindungslängen finden sich u.a. im Kation $[\text{Te}(\text{CH}_3)_3]^+$ ($d(\text{Te}-\text{C})$: 207 pm) und im Anion $[\text{Te}(\text{CH}_3)_4]^-$ ($d(\text{Te}-\text{C})$: 215 pm) [10].

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52332, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsparameter des Anions im Komplexsalz 2

<i>Bindungslängen (pm)</i>						
Te–C	214.7(2)	Mn(1)–C(11 ··· 15)	211.3–216.2			
Te–Mn(1)	257.0(> 1)	Mn(2)–C(21 ··· 25)	209.4–216.3			
Te–Mn(2)	258.6(> 1)	Mn(3)–C(31 ··· 35)	211.2–216.8			
Te–Mn(3)	256.8(> 1)	C(1)–O(1)	114.4(3)			
Mn(1)–C(1)	177.4(3)	C(2)–O(2)	115.7(2)			
Mn(1)–C(2)	176.9(2)	C(3)–O(3)	116.4(3)			
Mn(2)–C(3)	175.4(3)	C(4)–O(4)	116.0(2)			
Mn(2)–C(4)	175.3(2)	C(5)–O(5)	118.9(3)			
Mn(3)–C(5)	171.6(3)	C(6)–O(6)	116.0(3)			
Mn(3)–C(6)	176.8(3)					
<i>Bindungswinkel (grad)</i>						
Mn(1)–Te–Mn(2)	117.53(1)	Te–Mn(2)–C(4)	91.25(6)			
Mn(1)–Te–Mn(3)	113.40(1)	C(3)–Mn(2)–C(4)	91.84(12)			
Mn(2)–Te–Mn(3)	115.39(1)	Te–Mn(3)–C(5)	95.33(7)			
Mn(1)–Te–C	101.85(7)	Te–Mn(3)–C(6)	91.30(7)			
Mn(2)–Te–C	101.77(5)	C(5)–Mn(3)–C(6)	89.38(12)			
Mn(3)–Te–C	103.95(7)	Mn(1)–C(1)–O(1)	169.6(3)			
Te–Mn(1)–C(1)	93.02(9)	Mn(1)–C(2)–O(2)	174.7(2)			
Te–Mn(1)–C(2)	94.16(7)	Mn(2)–C(3)–O(3)	175.4(3)			
C(1)–Mn(1)–C(2)	87.47(11)	Mn(2)–C(4)–O(4)	177.2(2)			
Te–Mn(2)–C(3)	93.21(7)	Mn(3)–C(5)–O(5)	174.5(2)			
		Mn(3)–C(6)–O(6)	177.5(2)			
<i>Beste Ebenen</i>						
<i>Ebene A</i>	Mn(1)Mn(2)Mn(3)	<i>Ebene E</i>	C(11–15)			
<i>Ebene B</i>	Mn(1)Mn(2)Te	<i>Ebene F</i>	C(21–25)			
<i>Ebene C</i>	Mn(2)Mn(3)Te	<i>Ebene G</i>	C(31–35)			
<i>Ebene D</i>	Mn(3)Mn(1)Te					
<i>Interplanarwinkel (grad)</i>						
<i>Ebenen</i>	B	C	D	E	F	G
A	24.7	23.9	23.3	19.9	28.1	110.2
B		42.0	41.2	36.0	35.0	92.1
C			40.3	6.1	50.6	133.2
D				39.2	15.7	102.9
E					47.7	127.7
F						88.1
<i>Torsionswinkel (grad)</i>						
C–Te–Mn(1)–C(1)	46.5		Mn(1)–Te–Mn(3)–C(6)			– 30.9
C–Te–Mn(1)–C(2)	– 41.1		Mn(2)–Te–Mn(3)–C(5)			– 81.1
C–Te–Mn(2)–C(3)	27.4		Mn(2)–Te–Mn(3)–C(6)			– 170.6
C–Te–Mn(2)–C(4)	– 64.5		Mn(2)–Te–Mn(1)–C(1)			– 63.6
C–Te–Mn(3)–C(5)	168.4		Mn(2)–Te–Mn(1)–C(2)			– 151.3
C–Te–Mn(4)–C(6)	78.9		Mn(3)–Te–Mn(1)–C(1)			157.6
Mn(1)–Te–Mn(2)–C(3)	137.6		Mn(3)–Te–Mn(1)–C(2)			69.9
Mn(1)–Te–Mn(2)–C(4)	45.7		Mn(3)–Te–Mn(2)–C(3)			– 84.4
Mn(1)–Te–Mn(3)–C(5)	58.6		Mn(3)–Te–Mn(2)–C(4)			– 176.3

Die Winkelsumme am Telluratome, welches sich 56 pm oberhalb der von den drei Manganatomen aufgespannten Ebene befindet, beträgt 346.3°. Sie ist also um 13.6° kleiner als bei der Vorstufe 1. Hiermit vergleichbare Strukturen findet man im

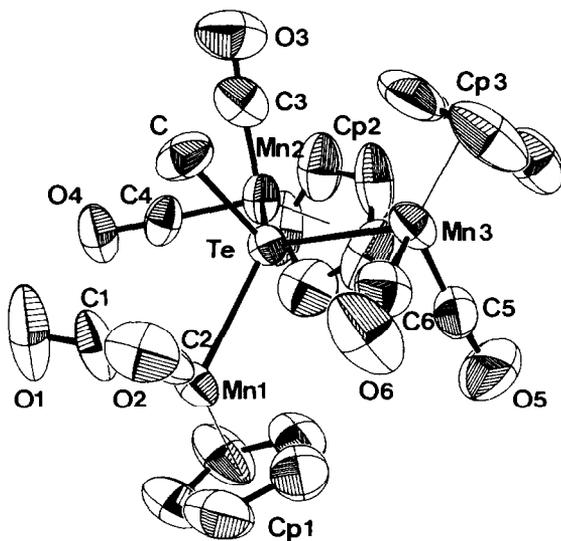


Fig. 1. Molekülstruktur des Anions der salzartigen Verbindung **2** (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome; Schwingungsellipsoide zu 50% Wahrscheinlichkeit).

pyramidalen Selen-Komplex $(\mu_3\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_6]$ (Selen-Winkelsumme 338.7° [11]) sowie beim Kation des Komplexsalzes $[(\mu_3\text{-Te})\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ (Tellur-Winkelsumme 337.8° [12]).

Die Abstände und Winkel im Kation $[\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]\text{N}^+$ liegen im erwarteten Bereich und weisen keine Anomalien auf.

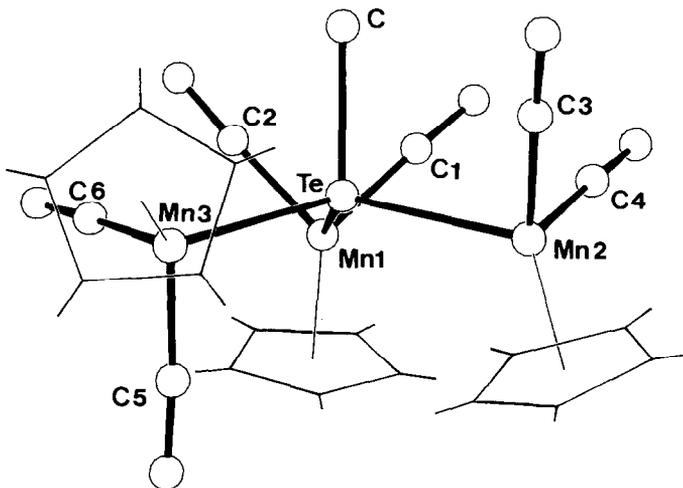


Fig. 2. Strukturzeichnung des Anions im Komplexsalz **2** zur Verdeutlichung der stark abgeflachten Mn_3TeC -Pyramidenstruktur.

Experimenteller Teil

Angaben zur allgemeinen Arbeitstechnik finden sich in Ref. 13. Der Tellur-Komplex **1** wurde nach Ref. 4 dargestellt.

[Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium][(μ_3 -methyltellurido)tris{dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)manganat}] (**2**)

Eine Lösung von 1.00 g (1.53 mmol) **1** in 50 ml Diethylether wird bei -78°C unter magnetischem Rühren mit 3 ml einer 1.6 molaren etherischen Methyllithium-Lösung versetzt. Man bringt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur, lässt den ausgefallenen Niederschlag 5 min absitzen und dekantiert die überstehende Lösung vorsichtig ab. Nach dreimaligem Waschen mit jeweils 10 ml Diethylether wird das Produkt in 30 ml N_2 -gesättigtem Wasser gelöst. Durch Zugabe von 15 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}^+\text{Cl}^-$ wird das Salz **2** ausgefällt. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether (1 + 5 Vol.-Teile) liefert 1.58 g (85%) rote, kurzzeitig luftstabile Nadeln, die gut löslich in Aceton und in THF, aber unlöslich in Diethylether und n-Hexan sind; die Lösungen sind luftempfindlich. Zers. ab 143°C .

Elementaranalyse: Gef.: C, 57.56; H, 4.09; Mn, 13.50. $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{Mn}_3\text{NO}_6\text{P}_2\text{Te}$ (1209.3) ber.: C, 57.61; H, 4.00; Mn, 13.63.

Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1925st, 1903sst, 1853st, 1840st (THF); 1920st, 1900st, 1835st, 1820st (KBr). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.53–7.77 (m, 30H); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.44 (s, 15H); $\delta(\text{CH}_3)$ 1.92 (s, 3H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, 25°C , Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 127.2–134.4; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 81.6; $\delta(\text{CH}_3)$ –14.5.

Röntgenstrukturanalyse des Komplexsalzes **2**

Monoklin $P2_1/c$; a 1411.4(3), b 1098.1(2), c 3559.2(8) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β 102.19(3) $^\circ$; V 5392×10^6 pm 3 ; Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{Mn}_3\text{NO}_6\text{P}_2\text{Te}$ (1209.3 a.m.u.); $Z = 4$; $\rho(\text{calc.})$ 1.49 g cm $^{-3}$; μ 13.0 cm $^{-1}$; λ 71.073 pm (Mo- K_α -Strahlung); T $21 \pm 1^\circ\text{C}$; Enraf-Nonius CAD4; Messbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$; 7248 gemessene Reflexe, davon 3304 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$); $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$; 0.037; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$; 0.041; Einheitsgewichte. Die Strukturlösung erfolgte nach direkten Methoden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 71 'Schwer'-Atome (anisotrope Temperaturfaktoren), 640 Parameter "full-matrix" verfeinert. Eine Differenzfouriersynthese nur mit den Schweratomlagen liess keine Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstofflagen wurden in idealer Geometrie berechnet ($d(\text{C-H})$ 95 pm). Die H-Atome und ihre Temperaturfaktoren sind in die Berechnung der Temperaturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Temperaturfaktoren sind für alle H-Atome gleich. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err: < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+0.47 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Dank

Diese Arbeit wurde seitens des Bundesministeriums für Forschung und Technologie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir an dieser Stelle danken.

Literatur

- 1 Ch. Hecht, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W.A. Herrmann, W. Beck und P.M. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 407.
- 2 Zusammenfassung: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 3 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 4 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 5 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 6 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und Ch. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 53.
- 7 I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345.
- 8 (a) A.F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1975; (b) L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- 9 G. Huttner, S. Schuller, L. Zsolnai, M. Gottlieb, H. Braunwarth und M. Minelli, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C4.
- 10 F. Einstein, J. Trotter und C. Williston, *J. Chem. Soc., A* (1967) 2018.
- 11 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 175.
- 12 W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 270.
- 13 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365 (XLIV. Mitteilung).