

## PHOTOCHEMIE FULVALENVERBRÜCKTER METALLCARBONYL- KOMPLEXE: DAS BEISPIEL HEXACARBONYL- ( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -FULVALEN)DIMANGAN

WOLFGANG A. HERRMANN\*, DIRK ANDREJEWSKI und EBERHARDT HERDTWECK

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

(Eingegangen den 14. Juli 1986)

### Summary

Photolysis of hexacarbonyl( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -fulvalene)dimanganese (**2**) in benzene in the presence of  $\pi$ -donor ligands gives monosubstituted derivatives of composition ( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>L (**4c–e**; L = ethylene, cyclooctene, and 2-butyne) while  $\sigma$ -donor ligands yield disubstituted complexes ( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (**3a, 5a,b,f**; L = THF, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). The  $\pi$ -donor ligand diphenylacetylene (**5g**) is an exception as it also entails disubstitution at **2** upon photolysis. The bridged, dinuclear complex **5b** has been characterized by means of a single-crystal X-ray study: the fulvalene bridging ligand exhibits a rather twisted conformation (interplanar angle 65.4°); this very pronounced twisting effect and the (non-bonding) manganese–manganese distance of 458.8 pm are generated by the rigid diphosphane chelating ligand.

### Zusammenfassung

Bestrahlung von Hexacarbonyl( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -fulvalen)dimangan (**2**) in Benzol führt in Gegenwart von  $\pi$ -Donatoren unter Monosubstitution zu den Komplexen ( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>L (**4c–e**; L = Ethylen, Cycloocten, 2-Butin), in Anwesenheit von  $\sigma$ -Donatoren unter Substitution an beiden Metallzentren zu den Verbindungen ( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (**3a, 5a,b,f**; L = THF, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Eine Ausnahme bildet der  $\pi$ -Donator Diphenylacetylen, der ebenfalls unter Disubstitution reagiert (**5g**). Der verbrückte, zweikernige Komplex **5b** ist durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Fulvalen-Brückenligand weist eine Verdrillung von 65.4° auf; der (nicht-bindende) Mangan–Mangan-Abstand von 458.8 pm wird dem System durch die starre Diphosphan-Klammer aufgezwungen.

## Einleitung

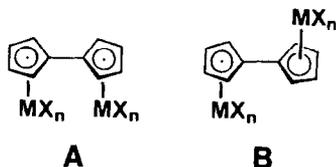
Fulvalen ist ein vorzüglicher Ligand zur stabilen Verklammerung einkerniger Komplexfragmente und hat deshalb verbreitete Anwendung in der metallorganischen Chemie gefunden [1–6]. Die Konformationstypen **A** und **B** verkörpern die Variationsbreite der einfachsten, zweikernigen Komplexderivate des Fulvalens und weisen zudem auf unterschiedliche Zielsetzungen hin: In Komplexen der Stereochemie **A** hält der häufig planare  $C_{10}H_8$ -Brückenligand zwei Metallatome in enger Nachbarschaft, auch wenn bindende Wechselwirkungen zwischen diesen nicht vorliegen; unübersehbar ist hier der Modellcharakter für (katalyseaktive) Metalloberflächen [7]. Sind hingegen, wie dies im Konformationstyp **B** der Fall ist, die Metallzentren einander abgewandt, dann können über das aromatische  $\pi$ -System des Fulvalens elektronische Wechselwirkungen zum Tragen kommen [8]; konsequente Verfolgung dieses Aspektes ist beispielweise auf die Konstruktion leitfähiger metallorganischer Polymere gerichtet, wobei die  $C_{10}H_8$ -Brücke auch durch andere  $\pi$ -Aromaten zu ersetzen denkbar ist.

Nach der Synthese neuartiger Zirkonium-Komplexe der Serie **A** [1] befassten wir uns mit den strukturchemischen Gegenstücken **B** und berichten jetzt über lichtinduzierte Reaktionen der Titelverbindung Hexacarbonyl( $\mu, \eta^5 : \eta^5$ -fulvalen)dimangan (**2**).

## Präparative Ergebnisse

Für die Darstellung der Titelverbindung **2** sind mehrere Syntheserouten literaturbekannt. Alle basieren sie auf einer CC-Verknüpfung [9–12] der seit Fischer und Jira leicht zugänglichen einkernigen Vorstufe **1** ("Cymantren") [13]. Eine Präparation aus Fulvalen bzw. seinem Dianion und Decacarbonyldimangan ist bisher nicht beschrieben. Das von Nesmeyanov et al. [12] ausgearbeitete Synthesekonzept, die Titelverbindung **2** durch Lithiierung von **1** und anschließende oxidative CC-Kuppelung mit Kupfer(II)-chlorid zu gewinnen, lässt sich nach Optimierungsexperimenten in unserem Laboratorium in nahezu quantitativer Ausbeute verwirklichen (Schema 1), so dass man die angestrebte Startsubstanz nunmehr in fast beliebigen Mengen einfach bereiten kann (vgl. Experimenteller Teil).

Das einzige ausführlicher beschriebene Reaktivitätsbeispiel der Stammverbindung **2** gilt nach Rausch et al. der Friedel–Crafts-Acylierung zum Derivat ( $\mu, \eta^5 : \eta^5$ - $C_{10}H_7COCH_3$ ) $Mn_2(CO)_6$  [10]. Unter Berücksichtigung der ausgedehnten Photochemie der Vorstufe **1** – glatte und in aller Regel hochselektive Substitution einer CO-Gruppe – erscheint das Fehlen solcher Untersuchungen am Titelkomplex **2**



umso überraschender, zumal der in Substanz isolierbare Solvens-Komplex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)$ ) – durch Bestrahlung von **1** in THF erhältlich [14] – eine präparative Schlüsselfunktion ohnegleichen in der Cymantren-Chemie einnimmt. Aus ihm lassen sich fast alle bekannten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2$ -Derivate bequem und schonend darstellen [15].

## I. Einzählige Liganden

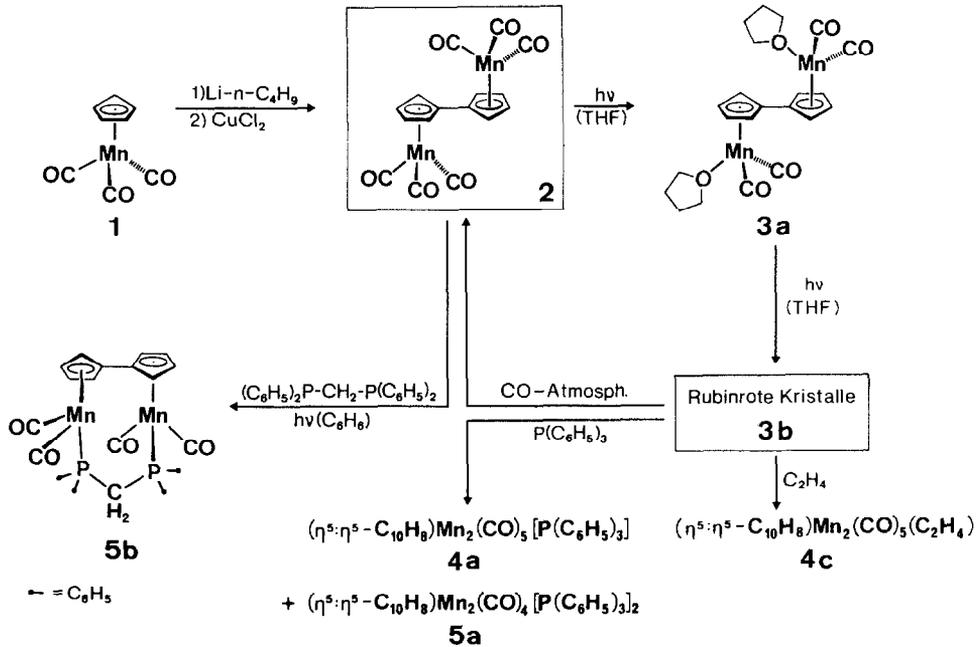
Wird der gelbe, zweikernige Komplex **2** in Tetrahydrofuran-Lösung bestrahlt, so bildet sich in Analogie zu **1** unter heftiger CO-Entwicklung sehr rasch der intensiv rot gefärbte Solvenskomplex **3a** der Formel  $(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{THF})_2$  ( $\nu(\text{CO})$  1925sst, 1852sst  $\text{cm}^{-1}$ ; THF). Nach ca. 20 min, die Eduktbanden im Infrarotspektrum sind noch nicht völlig verschwunden, beginnt aus der dunkelroten Lösung der rubinrote Feststoff **3b** auszufallen (Schema 1), wobei sich die überstehende THF-Lösung merklich aufhellt und nach weiteren 20 min nahezu vollständig entfärbt hat, falls die Reaktion bei  $-15^\circ\text{C}$  erfolgt.

Abnutschen des mikrokristallinen Produktes **3b** und Nachwaschen mit Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt ein über mehrere Tage an Luft und im Hochvakuum bis  $100^\circ\text{C}$  (!) stabiles Material mit charakteristischen IR-Absorptionen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 2023s, 1951m, 1906sst und 1841sst  $\text{cm}^{-1}$  [KBr]. Obwohl davon ausgegangen werden kann, dass durch das Nachwaschen mit Tetrahydrofuran das Produkt nicht mehr mit dem Edukt **2** verunreinigt ist, lassen sich im IR-Spektrum neben den vergleichsweise sehr intensiven  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $\text{Mn(CO)}_2\text{THF}$ -Einheiten immerhin noch schwache Banden für  $\text{Mn(CO)}_3$ -Baugruppen nachweisen. Dies steht im Einklang mit dem elementaranalytischen Befund, dass der Niederschlag **3b** nicht einheitlich aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2(\text{THF})$ -Fragmenten besteht (Gef.: C, 52.82; H, 4.89; Mn, 22.93; O, 20.02;  $(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}_2(\text{CO})_5\text{THF}$  ber.: C, 50.66; H, 3.55; Mn, 24.40; O, 21.33%;  $(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{THF})_2$  ber.: C, 53.44; H, 4.85; Mn, 22.26; O, 19.43%). Die reproduzierbaren Analysenwerte liegen zwischen den für das Mono- und das Disubstitutionsprodukt errechneten Daten.

**3b** ist unlöslich in nicht koordinierenden Solvenzien wie Toluol, Chloroform, Methylenchlorid, Nitromethan; in koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Trifluoressigsäure, Dimethylsulfoxid findet langsame Zersetzung statt. Eine Suspension von **3b** in Toluol reagiert mit Kohlenmonoxid unter Normaldruck teilweise zum Edukt **2** zurück; mit Ethylen entsteht der einfach substituierte Komplex **4c**. Umsetzung von **3b** mit Triphenylphosphan in THF-Lösung ergibt in mässigen Ausbeuten die gelben bzw. sandfarbenen Mono- und Disubstitutionsprodukte **4a** und **5a** (Schema 1).

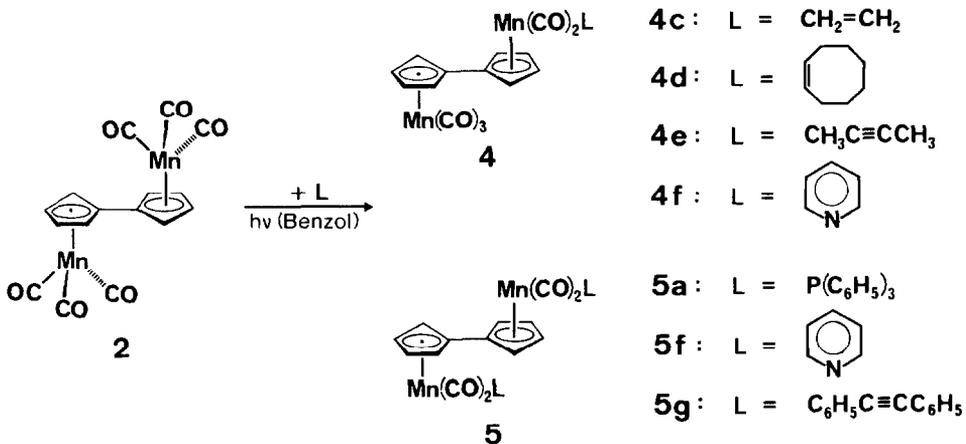
Alle bisherigen Befunde lassen darauf schliessen, dass es sich bei **3b** entweder um ein grösseres Clustermolekül mit Metall-Metall-Bindungen und THF-Molekülen im Wirtsgitter oder um eine Aggregat von **3a** mit intermolekular verbrückenden THF-Liganden handelt; Ether-Brücken dieses Typs liegen auch in den Komplexen  $\text{M}_2\text{X}_6(\text{THT})$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ; THT = Tetrahydrothiophen) vor [16]. Der angestrebte Strukturbeweis durch Röntgenbeugung scheiterte bisher an unzureichender Kristallgrösse.

Wird die Bestrahlung der Verbindung **2** in Gegenwart eines Nucleophils in benzolischer Lösung ausgeführt, so entstehen je nach Ligand und Reaktionsdauer die Mono- oder Disubstitutionsprodukte.  $\pi$ -Donatoren wie Ethylen, Cycloocten



SCHEMA 1

oder 2-Butin reagieren auch bei längerer Bestrahlungsdauer unter Abspaltung von nur einer Carbonylgruppe zu den Verbindungen 4c-e (Komplexserie  $(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{-H}_8)\text{Mn}_2(\text{CO})_5\text{L}$ ),  $\sigma$ -Donatoren wie Triphenylphosphan und Pyridin führen zur Carbonylsubstitution an beiden Metallzentren (Komplexserie  $(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{-H}_8)\text{-Mn}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$ ) (Schema 2). Während die Reaktion mit Triphenylphosphan zum Produkt 5a nach 30 min praktisch abgeschlossen ist, entsteht mit Pyridin zunächst



SCHEMA 2

das monosubstituierte Derivat **4f** (Reaktionszeit > 0.5 h), das dann bei längerer Belichtung in den Bis(pyridin)-Komplex **5f** übergeht (Reaktionszeit ca. 5 h). Eine Ausnahme bildet Diphenylacetylen, welches trotz  $\pi$ -Koordination zum Bis(alkin)-Komplex **5g** fortreagiert (Schema 2).

Um die Frage der im Falle der  $\pi$ -Liganden nicht erfolgten Zweitsubstitution zu untersuchen, wurden von den Verbindungen **4c** und **4d** UV-Spektren aufgenommen. Im Vergleich mit dem Edukt **2** zeigt sich keine signifikante Verschiebung der Absorptionsmaxima und molaren Extinktionen (**2**:  $\lambda$  234, 334 nm;  $\epsilon$   $2.28 \times 10^4$ ,  $3.35 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; **4c**:  $\lambda$  235, 332 nm;  $\epsilon$   $2.78 \times 10^4$ ,  $3.44 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; **4d**:  $\lambda$  234, 334 nm;  $\epsilon$   $2.32 \times 10^4$ ,  $3.53 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Ein verändertes Absorptionsverhalten und eine dadurch gegebenenfalls verhinderte elektronische Anregung zur CO-Eliminierung darf als Grund dieses ungewöhnlichen, bisher nicht verstandenen Substitutionsverhaltens ausgeschlossen werden.

## II. Zweizählige Liganden

Bifunktionelle Phosphane vom Typ  $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$  lassen bei ihrer Einwirkung auf den Fulvalen-Komplex **2** sowohl eine intramolekulare Metallverbrückung (Komplexe der Formel  $[\mu, \eta^2\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2](\text{Fulvalen})\text{Mn}(\text{CO})_4$ ) als auch eine intermolekulare Verknüpfung im Sinne einer Oligomerisierung oder Polymerisation zu Materialien der Bruttozusammensetzung  $[(\text{CH}_2)_{n/2}\text{PR}_2\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Fulvalen})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PR}_2(\text{CH}_2)_{n/2}]_x$  erwarten. Wir prüften diese Fragestellung am Beispiel des Chelatliganden Bis[diphenylphosphino]methan (DPPM) und haben gefunden, dass Photolyse von **2** in Gegenwart äquimolarer Mengen dieses Liganden nach 45 min zu einer zitronengelben Lösung führt, deren Infrarotspektrum zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1935 und 1880  $\text{cm}^{-1}$  aufweist (Schema 1). Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation des Rohproduktes werden blassgelbe Prismen erhalten, die in Diethylether nur mässig, in Tetrahydrofuran hingegen sehr gut löslich sind.

Nach den NMR- und Massenspektren (EI-Spektrum: Molekülion bei  $m/e = 734$ ) kommt dem Reaktionsprodukt **5b** die Konstitution eines zweikernigen Derivats von **2** mit intramolekularer *P, P*-Diphosphanverbrückung zu (Schema 1) [18].

## Kristall- und Molekülstruktur des Fulvalen-Komplexes **5b**

Die im Gegensatz zur intensiv hellbraunen Verbindung **5a** auffällig schwache Färbung von **5b** und das Interesse am Metall-Metall-Abstand in diesem System veranlasste uns zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert aus Tetrahydrofuran/*n*-Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Int.Tab. Nr. 15). Kristallographische Daten sind im Experimentellen Teil, Atomkoordinaten sowie thermische Schwingungsparameter in Tab. 1 und ausgewählte Bindungsdaten in Tab. 2 aufgelistet\*.

Wie in literaturbekannten Fulvalen-Komplexen sind die beiden Metallatome nach Fig. 1 nahezu symmetrisch an die fünfgliedrigen Ringliganden gebunden

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52112, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 1. ATOMKOORDINATEN UND THERMISCHE PARAMETER  $B(\text{equiv})$  DES  $\mu$ -DI-PHOSPHAN-KOMPLEXES **5b**<sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/a$	$z/a$	$B(\text{equiv})$
Mn(1)	0.43962(2)	0.36316(7)	0.39873(4)	2.65(2)
Mn(2)	0.38289(2)	0.38830(7)	0.14289(4)	2.85(2)
P(1)	0.39454(4)	0.2283(1)	0.37066(7)	2.59(3)
P(2)	0.37251(4)	0.2117(1)	0.18606(7)	2.68(3)
O(1)	0.4693(1)	0.2758(4)	0.5532(2)	5.0(1)
O(2)	0.4951(1)	0.2286(4)	0.3562(3)	6.4(1)
O(3)	0.3144(1)	0.4745(4)	0.1637(3)	6.1(1)
O(4)	0.3412(1)	0.3313(4)	-0.0147(2)	5.2(1)
C	0.3603(1)	0.2094(5)	0.2743(3)	2.9(1)
C(1)	0.4572(1)	0.3090(5)	0.4924(3)	3.1(1)
C(2)	0.4720(2)	0.2784(5)	0.3725(3)	3.9(1)
C(3)	0.3412(2)	0.4381(5)	0.1552(3)	3.8(1)
C(4)	0.3573(2)	0.3490(5)	0.0478(3)	3.5(1)
C(11)	0.4290(1)	0.4919(4)	0.3112(3)	2.8(1)
C(12)	0.3989(1)	0.4935(5)	0.3396(3)	3.1(1)
C(13)	0.4134(2)	0.5219(5)	0.4170(3)	3.3(1)
C(14)	0.4525(2)	0.5387(5)	0.4364(3)	3.5(1)
C(15)	0.4622(1)	0.5210(5)	0.3717(3)	3.1(1)
C(21)	0.4260(1)	0.4764(5)	0.2319(3)	3.1(1)
C(22)	0.4077(2)	0.5568(5)	0.1737(3)	3.7(1)
C(23)	0.4133(2)	0.5203(5)	0.1075(3)	4.2(1)
C(24)	0.4352(2)	0.4175(6)	0.1235(3)	4.0(1)
C(25)	0.4431(1)	0.3902(5)	0.2000(3)	3.4(1)
C(31)	0.3619(1)	0.2610(5)	0.4218(3)	3.1(1)
C(32)	0.3322(2)	0.3370(6)	0.3951(3)	4.8(2)
C(33)	0.3109(2)	0.3670(7)	0.4405(4)	6.2(2)
C(34)	0.3178(2)	0.3210(7)	0.5089(3)	6.1(2)
C(35)	0.3476(2)	0.2457(6)	0.5371(3)	5.4(2)
C(36)	0.3699(2)	0.2166(5)	0.4945(3)	4.2(1)
C(41)	0.4067(2)	0.0765(5)	0.3997(3)	3.3(1)
C(42)	0.4431(2)	0.0366(5)	0.4207(4)	4.7(2)
C(43)	0.4515(2)	-0.0794(6)	0.4412(4)	7.1(2)
C(44)	0.4236(3)	-0.1542(6)	0.4413(4)	8.0(3)
C(45)	0.3876(2)	-0.1181(6)	0.4214(4)	6.5(2)
C(46)	0.3792(2)	-0.0025(5)	0.4007(3)	4.7(2)
C(51)	0.3288(1)	0.1470(5)	0.1210(3)	3.2(1)
C(52)	0.3302(2)	0.0709(6)	0.0649(3)	4.6(2)
C(53)	0.2977(2)	0.0296(6)	0.0118(4)	6.0(2)
C(54)	0.2634(2)	0.0621(7)	0.0128(4)	6.3(2)
C(55)	0.2614(2)	0.1378(7)	0.0669(4)	6.0(2)
C(56)	0.2939(2)	0.1809(6)	0.1216(3)	4.5(2)
C(61)	0.4046(1)	0.0884(5)	0.1947(3)	3.1(1)
C(62)	0.4311(2)	0.0922(6)	0.1593(4)	5.0(2)
C(63)	0.4523(2)	-0.0061(6)	0.1579(4)	6.8(2)
C(64)	0.4482(2)	-0.1066(6)	0.1929(4)	6.4(2)
C(65)	0.4223(2)	-0.1123(6)	0.2289(4)	5.7(2)
C(66)	0.4005(2)	-0.0159(5)	0.2290(3)	4.5(2)
O(70)	0.1999(5)	0.351(2)	0.290(1)	17.3(7) <sup>b</sup>
C(71)	0.1871(8)	0.241(3)	0.261(2)	16.0(9) <sup>b</sup>
C(72)	0.2250(7)	0.212(3)	0.237(1)	14.8(9) <sup>b</sup>
C(73)	0.2330(6)	0.325(2)	0.223(1)	12.6(7) <sup>b</sup>
C(74)	0.2186(6)	0.415(2)	0.239(1)	12.5(7) <sup>b</sup>
Cp(1) <sup>c</sup>	0.4312	0.5133	0.3751	
Cp(2) <sup>c</sup>	0.4250	0.4722	0.1673	

<sup>a</sup>  $B(\text{equiv})$  ist definiert nach  $(4/3)[a^2*B(1,1) + b^2*B(2,2) + c^2*B(3,3) + ac(\cos \beta)*B(1,3)]$ . <sup>b</sup> Atome sind isotrop verfeinert. <sup>c</sup> Cp: Mittelpunkt des  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_4$  Liganden.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN DES  $\mu$ -DIPHOSPHAN-KOMPLEXES **5b**

<i>Abstandsdaten (pm)</i>					
Mn(1)–P(1)	222.9(2)		P(1)–C		185.6(4)
Mn(1)–C(1)	178.0(5)		P(1)–P(2)		330.9(6)
Mn(1)–C(2)	176.6(6)		P(2)–C		187.9(6)
Mn(1)–C(11)	214.9(5)		C(1)–O(1)		114.9(6)
Mn(1)–C(12)	216.3(5)		C(2)–O(2)		117.0(8)
Mn(1)–C(13)	215.4(6)		C(3)–O(3)		115.7(8)
Mn(1)–C(14)	213.1(5)		C(4)–O(4)		115.0(6)
Mn(1)–C(15)	213.4(6)		C(11)–C(12)		141.5(8)
Mn(1)–Cp(1)	177.7		C(12)–C(13)		141.6(7)
Mn(1)–Mn(2)	458.8(1)		C(13)–C(14)		141.4(8)
Mn(2)–P(2)	226.3(2)		C(14)–C(15)		140.8(8)
Mn(2)–C(3)	177.1(6)		C(15)–C(11)		142.5(6)
Mn(2)–C(4)	178.6(5)		C(21)–C(22)		142.1(7)
Mn(2)–C(21)	215.5(4)		C(22)–C(23)		140.3(9)
Mn(2)–C(22)	213.6(5)		C(23)–C(24)		141.2(8)
Mn(2)–C(23)	214.1(6)		C(24)–C(25)		140.9(7)
Mn(2)–C(24)	216.2(6)		C(25)–C(21)		142.4(8)
Mn(2)–C(25)	217.0(5)		C(11)–C(21)		147.8(7)
Mn(2)–Cp(2)	178.6		Cp(1)–Cp(2)		388.9
<i>Bindungswinkel (°)</i>					
P(1)–Mn(1)–C(1)	89.6(2)		Mn(2)–P(2)–C		117.3(2)
P(1)–Mn(1)–C(2)	96.0(2)		Mn(2)–P(2)–C(51)		110.1(2)
C(1)–Mn(1)–C(2)	91.7(3)		Mn(2)–P(2)–C(61)		121.8(2)
P(2)–Mn(2)–C(3)	88.1(2)		C–P(2)–C(51)		98.6(2)
P(2)–Mn(2)–C(4)	92.2(2)		C–P(2)–C(61)		105.6(2)
C(3)–Mn(2)–C(4)	90.6(3)		C(51)–P(2)–C(61)		99.7(2)
Mn(1)–P(1)–C	122.5(2)		P(1)–C–P(2)		124.7(3)
Mn(2)–P(1)–C(31)	109.3(2)		Mn(1)–C(1)–O(1)		178.3(5)
Mn(1)–P(1)–C(41)	119.3(2)		Mn(1)–C(2)–O(2)		175.5(5)
C–P(1)–C(31)	99.7(2)		Mn(2)–C(3)–O(3)		177.6(5)
C–P(1)–C(41)	101.8(2)		Mn(2)–C(4)–O(4)		175.4(5)
C(31)–P(1)–C(41)	100.4(3)				
<i>Diederwinkel (°) <sup>a</sup></i>					
P(1)–Mn(1)–Cp(1)	123.5		C(4)–Mn(2)–Cp(2)		121.8
C(1)–Mn(1)–Cp(1)	124.1		C(21)–C(11)–Cp(1)		175.1
C(2)–Mn(1)–Cp(1)	122.9		C(11)–C(21)–Cp(2)		174.7
P(2)–Mn(2)–Cp(2)	129.6		Mn(1)–Cp(1)–C(11)		90.0
C(3)–Mn(2)–Cp(2)	123.7		Mn(2)–Cp(2)–C(21)		89.8
<i>Beste Ebenen <sup>b</sup></i>					
<i>Ebene A</i>	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(14)
	–0.4	0.3	–0.1	–0.1	0.3
<i>Ebene B</i>	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	C(25)
	0.2	–0.2	0.1	0.0	–0.2

<sup>a</sup> Cp: Mittelpunkt des  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_4$ -Liganden. <sup>b</sup> Abweichungen von der Ebene sind unter den sie definierenden Atomen angegeben (pm). Der Interplanarwinkel (°) zwischen den Ebenen A und B beträgt 65.4°.

( $d(Mn-C)$  213.1–217.0 pm). Der CC-Abstand zwischen den beiden  $C_5H_4$ -Bausteinen ist mit 147.8(7) pm deutlich länger als die gemittelte CC-Bindungslänge in den Fünfringstrukturen (141.5 pm), steht jedoch noch mit einer  $C(sp^2)-C(sp^2)$ -



steme um  $65.4^\circ$  beobachtet (Fig. 2). Weiterhin ist die Abwinkelung der beiden  $C_5H_4$ -Ebenen von  $10.2^\circ$  (Winkel  $Cp(1)-C(11)-C(21) + Cp(2)-C(21)-C(11)$ ) von den Metallen weg bemerkenswert. Alle bisher strukturell charakterisierten Fulvalen-Komplexe zeigen in Abhängigkeit vom Metall-Metall-Abstand eine Abwinkelung der Cp-Ebenen von  $2.6$  bis  $31.6^\circ$  in Richtung auf die Metallatome [4]; Fulvalen-Systeme mit voneinander unabhängigen Metallzentren in *trans*-Stellung weisen vollständige Planarität auf [5,17]. Als Erklärung für diese ungewöhnliche Fulvalen-Konformation kommt nur der Diphosphanligand in Betracht: Durch seine drei annähernd tetraedrisch konfigurierten Brückenatome ist er starr mit vorgegebener Geometrie an die beiden Metallatome fixiert, die ihrerseits stark verzerrt trigonal pyramidal konfiguriert sind (Basiswinkel ca.  $90^\circ$ ). Die auf diese Weise eingeschränkten Konformationsmöglichkeiten werden durch die sterisch äusserst anspruchsvollen Phenylreste am Phosphan nochmals reduziert. Der Mangan-Mangan-Abstand ist mit  $458.8$  pm viel grösser als die Entfernung der Ringligandenzentren ( $388.9$  pm), woraus sich aufgrund der Äquidistanz der Metalle zu den Ring-Kohlenstoffatomen die Abwinkelung des Fulvalens zwangsläufig ergibt.

### Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft-sauerstoff und unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Falls nicht anders beschrieben, wurde die Lichtreaktionen in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur (Inhalt 60 ml) durchgeführt [19]; als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe der Fa. Philips (HPK 125 W). Die chromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte mit einer wassergekühlten Säule ( $40 \times 1.5$  cm) an entgastem, stickstoffgesättigtem Kieselgel (Merck 7734, Akt. II-III) als stationärer Phase; anschliessende Umkristallisationen der Eluatrückstände wurden im Temperaturbereich  $+25/-35^\circ C$  durchgeführt.

#### *Hexacarbonyl( $\mu, \eta^5$ : $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (2)*

Eine Lösung von  $14.34$  g ( $70$  mmol) **1** [13] in  $600$  ml Diethylether wird bei  $-70^\circ C$  mit  $45$  ml einer  $1.6$  N Lösung ( $72$  mmol) von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und  $1$  h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von  $30$  g ( $223$  mmol) wasserfreiem Kupfer(II)chlorid [20] wird die Suspension  $3$  h bei  $-60^\circ C$  gerührt. Dann bringt man das System binnen  $5$  h auf Raumtemperatur, hydrolysiert es mit Wasser, trennt die Etherphase ab, trocknet letztere über wasserfreiem Natriumsulfat und dampft sie im Vakuum ein. Der Rückstand wird zur Reinigung bei  $110^\circ C$  im Hochvakuum sublimiert. Ausb.  $13.2$  g ( $92\%$ ). Elementaranalyse: Gef.: C,  $47.06$ ; H,  $2.09$ ; Mn,  $27.12$ ;  $C_{16}H_8Mn_2O_6$  ( $406.05$ ) ber.: C,  $47.29$ ; H,  $1.97$ ; Mn,  $27.09\%$ . Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2007_{sst}$ ,  $1912_{sst}$  [KBr];  $2016_{st}$ ,  $1941_{sst}$  [THF];  $2025_m$ ,  $1956_{sst}$  [*n*-Hexan]. Die  $^1H$ -NMR-Daten stimmen mit den Angaben in Ref. [10] überein.

#### *Pentacarbonyl( $\mu, \eta^5$ : $\eta^5$ -fulvalen)(triphenylphosphan)dimangan (4a) und Tetracarbonyl( $\mu, \eta^5$ : $\eta^5$ -fulvalen)bis(triphenylphosphan)dimangan (5a)*

Eine Lösung von  $406$  mg ( $1$  mmol) **2** in  $60$  ml Tetrahydrofuran wird bei  $-20^\circ C$   $1$  h bestrahlt, wobei sich unter lebhafter CO-Eliminierung rasch der intensiv rote

THF-Komplex **3a** bildet. Nach ca. 20 min beginnt der rubinfarbene Komplex **3b** auszufallen. Die erhaltene Suspension wird anschliessend in ein Schlenkrohr überführt und nach Zusatz von 524 mg (2 mmol) Triphenylphosphan noch 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt eine säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches. Mit n-Hexan/Toluol (4 + 3 Vol.-Teile) lässt sich als gelbe Zone das Monosubstitutionsprodukt **4a** eluieren. Ausb. 70%. Ein Elutionsgemisch aus 1 + 1 Vol.-Teilen n-Hexan/Toluol liefert in einer roten Zone den Komplex **5a** in 15% Ausbeute. Kristalline, analysenreine Produkte gewinnt man durch Umkristallisation der eingedampften Eluate aus n-Hexan/Diethylether.

*Verbindung 4a.* Gelbe Nadeln; Fp. 168–170°C unter Zersetzung. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.86; H, 4.00; Mn, 16.93; Molmasse 640 (EI-Massenspektrum);  $C_{33}H_{23}Mn_2O_5P$  (640.29) ber. C, 61.85; H, 3.60; Mn, 17.18%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 2011sst, 1935sst, 2023sst, 1916sst, 1869st, 1855sst [KBr]; 2019st, 1942sst, 1939sst, 1879st [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 20°C):  $\delta$  7.38 (s, 15H); 4.90 (s, 2H); 4.75 (s, 2H); 4.59 (s, 2H); 4.16 (s, 2H).

*Verbindung 5a.* Sandfarbene Nadeln; Zers. > 180°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.41; H, 4.50; Mn, 12.14; Molmasse 874 (EI-Massenspektrum);  $C_{50}H_{38}Mn_2O_4P_2$  (874.56) ber.: C, 68.60; H, 4.35; Mn, 12.58%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 1933sst, 1859sst [KBr]; 1938sst, 1877sst [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 20°C)  $\delta$  7.36 (s, 30H), 4.54 (s, 4H), 4.14 (s, 4H).

*Tetracarbonyl( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)bis(triphenylphosphan)dimangan (5a)*

Eine Lösung von 203 mg (0.5 mmol) **2** und 524 mg (2 mmol) Triphenylphosphan in 60 ml Benzol wird 45 min unter kräftigem Rühren bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein roter Rückstand, der an Kieselgel chromatographiert wird. Mit n-Hexan wird zunächst überschüssiges Triphenylphosphan ausgewaschen. Anschliessend lässt sich die Verbindung **5a** mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) als orangefarbene Zone eluieren. Umkristallisation aus Diethylether/n-Hexan liefert 320 mg (95%) analysenreine Nadeln von **5a**. Die analytischen Daten stimmen mit den oben angegebenen überein.

*Pentacarbonyl( $\eta^2$ -ethylen)( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (4c)*

Eine Lösung von 203 mg (0.5 mmol) **2** in 60 ml Benzol wird unter Durchleiten eines starken Ethylenstroms 30 min bestrahlt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird durch Chromatographie mit n-Hexan/Toluol (2/1 Vol.-Teile) an Kieselgel und anschliessende Umkristallisation aus Diethylether/n-Hexan gereinigt. Ausb. 305 mg (75%). **4c** bildet gelbe Nadeln, die sich ab 100°C unter Ethylen-Abspaltung zersetzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 50.64; H, 3.10; Mn, 26.75; Molmasse 406 (EI-Massenspektrum);  $C_{17}H_{12}Mn_2O_5$  (406.05) ber.: C, 50.24; H, 2.95; Mn, 27.09%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 2017st, 1932sst, 1886st [KBr]; 2019st, 1969sst, 1938sst, 1906st [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CDCl_3$ , 20°C):  $\delta$  4.89 (t, 2.2 Hz, 4H); 4.75 (t, 2.2 Hz, 4H); 4.61 (m, 4H).

*Pentacarbonyl( $\eta^2$ -cycloocten)( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (4d)*

Eine Lösung von 406 mg (1 mmol) **2** und 2.5 ml (20 mmol) Cycloocten in 60 ml Benzol wird 5 h unter magnetischem Rühren bestrahlt. Nachdem man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt hat, wird der Rückstand zur weiteren

Reinigung zweimal aus n-Hexan/Diethylether umkristallisiert. Man erhält 350 mg (97%) der Verbindung **4d** als gelbe, schwach luftempfindliche Nadeln, die im Bereich 85–89°C schmelzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 56.81; H, 4.73; Mn, 22.27; Molmasse 488 (EI-Massenspektrum);  $C_{23}H_{22}Mn_2O_5$  (488.2) ber.: C, 56.53; H, 4.50, Mn 22.53%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2016st, 1956st, 1935Sch, 1924sst, 1889st [KBr]; 2019st, 1959st, 1938sst, 1896sst [THF].  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  4.95 (s, 2H); 4.78 (s, 2H); 4.55 (s, 2H); 4.50 (s, 2H); 3.21 (s, 2H); 2.37 (d, 12 Hz, 2H); 1.61 (m, 4H); 1.33 (m, 6H).

*Tetracarbonylbis( $\eta^2$ -diphenylacetylen)( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (5g)*

203 mg (0.5 mmol) **2** und 1.78 g (10 mmol) Diphenylacetylen werden in 60 ml Benzol gelöst und 2 h bestrahlt. Die Reaktionslösung wird dann im Vakuum eingedampft, der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen. Mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) eluiert man dabei zunächst unverbrauchte Edukte. Der Komplex **5g** wird mit Toluol in einer orangefarbenen Zone entwickelt. Das Rohprodukt kristallisiert man aus n-Hexan/Diethylether um; dabei erscheint **5g** in orangefarbenen Nadeln, die an Luft im Bereich 141–143°C unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 150 mg (60%). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.03; H, 3.98; Mn, 15.27; Molmasse 706 (FD-Massenspektrum);  $C_{42}H_{28}Mn_2O_4$  (706.04) ber.: C, 71.39; H, 3.97; Mn, 15.58%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1961sst, 1948sst, 1891sst [KBr]; 1974sst, 1913sst [THF].  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C):  $\delta$  7.78 (d, 7 Hz, 8H); 7.39 (s, 8 H); 7.32 (s, 4 H); 4.82 (s, 4H); 4.75 (2, 4H).

*[ $\eta^2$ -Butin(2)]pentacarbonyl( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (4e)*

350 mg (0.86 mmol) **2** und 2 ml (25.5 mmol) Butin(2) werden in 50 ml Benzol gelöst und 3.5 h bestrahlt. Nachdem im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft ist, chromatographiert man das Rohprodukt zur weiteren Reinigung. Mit n-Hexan/Toluol (4 + 1 Vol.-Teile) befreit man von wenig hellroten, nicht näher identifizierten Nebenprodukten. Der Komplex **4e** erscheint mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) als intensiv orangefarbene Zone, deren Rückstand aus n-Hexan/Diethylether umkristallisiert wird. Man erhält 200 mg (60%) hellrote Nadeln, die an der Luft im Bereich 89–91°C schmelzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 53.05; H, 3.35; Mn, 25.29; Molmasse 432 (EI-Massenspektrum);  $C_{19}H_{14}Mn_2O_5$  (432.07) ber.: C, 52.78; H, 3.24; Mn, 25.46%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2028m, 1950st, 1919sst, 1864 [KBr]; 2024st, 1962sst, 1944sst, 1902sst [ $\text{Et}_2\text{O}$ ].  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz,  $\text{CDCl}_2$ , 20°C):  $\delta$  4.84 (s, 2H); 4.73 (s, 2H); 4.63 (s, 2H); 2.25 (s, 6H).

*Pentacarbonyl( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)pyridindimangan (4f) und Tetracarbonyl( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)bis(pyridin)dimangan (5f)*

Eine Lösung von 406 mg (1 mmol) **2** in 40 ml Benzol wird mit 10 ml Pyridin versetzt und bestrahlt. Nach 2 h engt man die jetzt tiefbraune Lösung im Vakuum zur Trockne ein und unterwirft das Produktgemisch einer säulenchromatographischen Auftrennung in ihre Komponenten (Säulendimension / 70 cm,  $\varnothing$  1.5 cm). Dabei werden nacheinander folgende Zonen eluiert:

- (a) Hellrote Zone von **4f** mit n-Hexan/Toluol (2 + 3 Vol.-Teile); Ausb. 70%.
- (b) Orangefarbene Zone von **5f** mit Toluol; Ausb. 15%.

Nach Eindampfen der Zonen im Vakuum werden die festen, teils mikrokristal-

linen Rückstände aus n-Hexan/Diethylether (**4f**) bzw. aus n-Hexan/Tetrahydrofuran (**5f**) umkristallisiert.

**Verbindung 4f.** Orangefarbene Nadeln, Fp. 122–124°C.

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.78; H, 2.94; Mn, 23.87; N, 3.06; Molmasse 457 (EI-Massenspektrum);  $C_{20}H_{13}Mn_2NO_5$  (457.1) ber.: C, 52.52; H, 2.84; Mn, 24.07; N, 3.06%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 2023st, 1945st, 1913sst, 1853st, 1825st [KBr]; 2023st, 1943sst, 1935sst, 1870st [Et<sub>2</sub>O]. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):  $\delta$  8.58 (s, 2H); 7.49 (t, 7.7 Hz, 1H); 6.91 (s, 2H); 4.70 (s, 4H); 4.61 (s, 2H); 4.27 (s, 2H).

**Verbindung 5f.** Orangefarbene Prismen, Fp. 145°C unter Zersetzung.

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.40; H, 3.55; Mn, 21.89; N, 5.36; Molmasse 508 (EI-Massenspektrum);  $C_{24}H_{18}Mn_2N_2O_4$  (508.2) ber.: C, 56.69; H, 3.54; Mn, 21.65; N, 5.51%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 1900sst, 1832st [KBr]; 1920sst, 1858sst [THF]. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):  $\delta$  8.57 (s, 4H); 7.43 (s, 2H); 6.85 (s, 4H); 4.43 (s, 4H); 3.89 (s, 4H).

*Tetracarbonyl*[ $\mu, \eta^2$ -(bis(diphenylphosphino)methan)]( $\mu, \eta^5$ :  $\eta^5$ -fulvalen)dimangan (**5b**)

206 (0.5 mmol) **2** und 200 mg (0.5 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan werden in 60 ml Benzol gelöst und 45 min bestrahlt. Nach Einengen im Vakuum wird säulenchromatographisch gereinigt. **5b** wird mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) als hellgelbe Zone eluiert. Eindampfen des Eluats im Vakuum und Umkristallisation des so erhaltenen Rückstands aus n-Hexan/Tetrahydrofuran liefert 260 mg (71%) durchsichtige, hellgelbe Prismen, die sich an Luft ab 219°C zersetzen, im Hochvakuum bei dieser Temperatur unzerstört sublimieren. Elementaranalyse: Gef.: C, 63.77; H, 4.63; Mn, 14.01; Molmasse 734 (EI-Massenspektrum);  $C_{39}H_{30}Mn_2O_4P_2 \cdot 0.5THF$  (734.3 + 36.0) ber.: C, 63.89; H, 4.42; Mn, 14.28%. Infrarot-Spektrum ( $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ ): 1927sst, 1863sst [KBr]; 1937, 1878 [THF]. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):  $\delta$  7.30 (s, 20H); 4.81 (t, 1.6 Hz, 4H); 4.15 (t, 2 Hz, 4H); 3.84 (t, 11 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (270 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 20°C):  $\delta$  233.33 (s, CO); 231.98 (s, CO); 144.50 (d, 44 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); 132.78 (t, 4.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.11 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.79 (t, 3.68 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 95.98 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 88.32 (s, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>); 79.74 (s, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>); 36.85 (t, 8.27 Hz, PCP). <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (90 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 20°C):  $\delta$  81.26 (s).

#### Röntgenstrukturanalyse von **5b**

Gelbe, quadratische Säulen, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, IT-Nr. 15; *a* 3793.7(9), *b* 1143.7(3), *c* 1892.9(3) pm,  $\beta$  109.96(2)°, *V* 7720 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8; *M* = 770.5; *T* 22°C; *d*(röntg.) 1.326 g cm<sup>-3</sup>; *F*(000) = 3168; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator,  $\lambda$  0.7107 Å (Mo-*K*<sub>α</sub>), Messbereich: 1° ≤  $\theta$  ≤ 22°, *h*(-39/0), *k*(0/12), *l*(-19/19), *t*(max) = 90 s, 5058 gemessene Reflexe, davon 1358 unbeobachtet mit *I* < 1.0σ(*I*), 3337 unabhängige Reflexe mit *I* > 3.0σ(*I*); Strukturlösung nach Patterson-Methode; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; 1/2 Mol Tetrahydrofuran ist bei (1/4, 1/4, 1/4) fehlgeordnet, isotrope Temperaturfaktoren, keine Wasserstoffe.

$R = \Sigma(\|F_0\| - |F_c|) / \Sigma|F_0| = 0.038$ ;  $R_w = [\Sigma w(\|F_0\| - |F_0|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2} = 0.045$ ;  $GOF = [\Sigma w(\|F_0\| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 4.461$ ;  $\Delta e_0 / \text{Å}^3 = 0.55$ ; Lit. 21–27.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der VARTA Batterie AG durch Sach- und Personalmittel grosszügig unterstützt, wofür wir an dieser Stelle danken.

## Literatur

- 1 T.V. Ashworth, T. Cuenca Agreda, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 289.
- 2 J.W. Egan und J.L. Peterson, *Organometallics*, 5 (1986) 906.
- 3 D. Boese, W.B. Tolman und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 582.
- 4 J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 280.
- 5 M.J. Freeman, A. Guy Orpen, N.G. Connelly, I. Manners und S.J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2283.
- 6 K.P.C. Vollhardt und T.W. Weidman, *Organometallics*, 3 (1984) 82.
- 7 (a) E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, E.I. Band, C.F. Brucker und W.R. Pretzer, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 91; (b) M.I. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, 242 (1983) 147.
- 8 (a) T.Y. Dong, D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont und M.F. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 963; (b) T.Y. Dong, M.J. Cohn, D.N. Hendrickson und C.G. Pierpont, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4777; (c) M.H. Desbois, D. Astruc, J. Guillin und J.P. Mariot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5280.
- 9 M.D. Rausch, R.F. Kovar und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1259.
- 10 R.F. Kovar und M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1918.
- 11 G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 237 (1977) 852.
- 12 A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Yu.V. Volgin und V.A. Sazonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 10 (1977) 2353.
- 13 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsgb.), *Metallorganische Komplexverbindungen, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1866f.
- 14 (a) W. Strohmeier und K. Gerlach, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 398; (b) W. Strohmeier und D.v. Hobe, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2031.
- 15 (a) E.O. Fischer und M. Herberhold, *Experientia*, 9 (1964) 259; (b) P.M. Treichel, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), *Manganese, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 123ff.
- 16 (a) F.A. Cotton und R.C. Najar, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2716; (b) J.L. Templeton, W.C. Dorman, J.C. Clardy und R.E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1263.
- 17 T.Y. Dong, M.J. Cohn, D.N. Hendrickson und C.G. Pierpont, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4777.
- 18 T.E. Bitterwolf, in J.E. Sheats, C.E. Carraher und C.U. Pittman (Hrsgb.) *Polymer bound bimetallic complexes as surface reagents on semiconductor electrodes, Metal-Containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, 1985, S. 137.
- 19 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsgb.), *Metallorganische Komplexverbindungen, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, Enke-Verlag Stuttgart, 1981, S. 1805.
- 20 Wasserhaltiges Kupfer(II)-chlorid wird im Hochvakuum ( $10^{-5}$  Torr) 24 h bei 120°C entwässert.
- 21 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 22 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Holland (1978).
- 23 M. Birkhan und E. Herdtweck, *PARAM*, ein Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten aus dem XRAY76-SYSTEM, Universität Marburg (1979) und TU München (1986).
- 24 D.T. Cromer, *Int. Tab.*, Vol. IV, Table 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham (1974).
- 25 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, "STRUX-II", *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und TU München (1985).
- 26 C.K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, U.S.A., 1965.
- 27 G.M. Sheldrick, "SHELXS-86", *Prerelease*, Universität Göttingen (1986), Wir danken Herrn Dr. G. Müller für die Nutzung der Programme.