

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 233–238
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20408

Die Molekülstruktur des carbenartigen Ylidkomplexes $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$

Robin D. Rogers *

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

Helmut G. Alt * und Heidi E. Maisel *

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 1. September 1989)

Abstract

The acetylene complex $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn(C_2H_2)$ adds PEt_3 to give the ylidic complex $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$ (**1**). An X-ray diffraction study of **1** reveals that the ylidic ligand is bonded to the metal in a carbenoid manner.

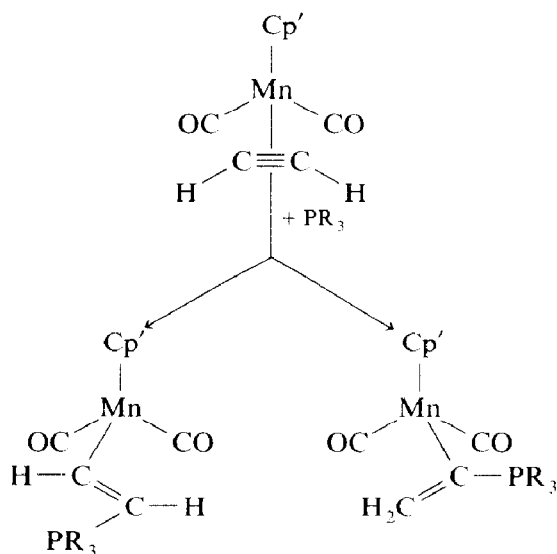
Zusammenfassung

Der Acetylenkomplex $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn(C_2H_2)$ addiert PEt_3 wobei der Ylidkomplex $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$ (**1**) entsteht. Die Molekülstruktur von **1** zeigt, dass der Ylidligand carbenartig an das Metall gebunden ist.

Einleitung

Wir haben kürzlich gezeigt, dass die Acetylenkomplexe $Cp'(CO)_2Mn(C_2H_2)$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4Me$, $\eta^5-C_5Me_5$) Phosphane addieren können, wobei ylidische Carben- und Vinylkomplexe resultieren [1].

* Vormalig Engelhardt.



R = Alkyl

In dieser Arbeit stellen wir die Molekülstruktur von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{CHCH}(\text{PEt}_3)]$ (**1**) vor.

Experimentelles

Die Darstellung des Komplexes $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{CHCH}(\text{PEt}_3)]$ (**1**) wurde bereits früher beschrieben [1].

Röntgenkristallographie

Ein schwarzer Einkristall von **1**, mit den Abmessungen $0.25 \times 0.40 \times 0.70$ mm, wurde in einer dünnwandigen Glaskapillare unter Argon eingeschlossen. Die Röntgenmessungen erfolgten mit Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71073 Å) bei Raumtemperatur auf einem Enraf Nonius CAD-4 Diffraktometer mit Graphitmonochromator. Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PMn}$ (334.28), Raumgruppe $P2_1$; a 10.488(4), b 10.534(8), c 16.187(4) Å; β 108.02(3)°. Für $Z=4$ berechnete Dichte: 1.31 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messbetrieb, θ_{max} 50°, Lp-, jedoch keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 9.1 cm^{-1}); 3331 unabhängige Reflexe. Im folgenden wurden die 2623 Reflexe mit $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$ benutzt. Die Struktur wurde mittels der SHELXS-Methode [2] gelöst. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle unterscheiden sich in der relativen Orientierung der Ethylgruppen am Phosphoratom. Eine lösbare Fehlordnung wurde für die P(2)-Ethylgruppen beobachtet. C(29), C(30) und C(32) konnten ebenso verfeinert werden. Aufgrund der Fehlordnung wurden die Wasserstoffatome in die Verfeinerung nicht einbezogen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab $R = 0.062$ und $R_w = 0.059$. Das benutzte Programmsystem war SHELX [3]. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Weitere Einzelheiten zu dieser Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54081, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1. Ortsparameter der Atome in $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$ (1)

Atom	x/a	y/b	z/c	$B(\text{eqv})^a$
Mn(1)	0.3758(1)	0.2500	0.93705(9)	2.97
P(1)	-0.0138(3)	0.0120(3)	0.8854(2)	3.58
O(1)	0.2044(8)	0.4751(8)	0.8741(5)	5.21
O(2)	0.3333(7)	0.2791(9)	1.1059(4)	4.69
C(1)	0.268(1)	0.388(1)	0.8974(8)	3.90
C(2)	0.3545(9)	0.266(1)	1.0378(7)	3.35
C(3)	0.477(1)	0.135(1)	0.8611(9)	4.52
C(4)	0.548(1)	0.127(1)	0.9551(9)	4.64
C(5)	0.590(1)	0.262(2)	0.9846(9)	5.54
C(6)	0.548(1)	0.343(1)	0.912(1)	5.29
C(7)	0.473(1)	0.267(1)	0.8363(8)	4.48
C(8)	0.418(1)	0.024(1)	0.8020(9)	6.11
C(9)	0.229(1)	0.128(1)	0.9081(7)	2.91
C(10)	0.095(1)	0.144(1)	0.8956(7)	3.59
C(11)	0.044(1)	-0.126(1)	0.8393(8)	4.47
C(12)	-0.038(1)	-0.245(1)	0.8340(8)	5.57
C(13)	-0.037(1)	-0.027(1)	0.9868(8)	4.69
C(14)	0.099(1)	-0.053(1)	1.0581(7)	5.27
C(15)	-0.187(1)	0.059(1)	0.828(1)	6.28
C(16)	-0.199(2)	0.096(2)	0.738(1)	8.79
Mn(2)	0.1387(2)	-0.7343(2)	0.5632(1)	3.68
P(2)	0.4499(3)	-0.4046(4)	0.6403(2)	4.52
O(3)	0.108(1)	-0.676(1)	0.3826(6)	6.51
O(4)	0.370(1)	-0.890(1)	0.5706(8)	8.98
C(17)	0.121(1)	-0.696(1)	0.4576(8)	4.31
C(18)	0.279(1)	-0.829(1)	0.5686(9)	5.02
C(19)	0.010(1)	-0.655(2)	0.6324(9)	5.01
C(20)	0.086(1)	-0.759(2)	0.6794(7)	5.04
C(21)	0.051(2)	-0.868(1)	0.627(1)	5.44
C(22)	-0.043(2)	-0.832(2)	0.548(1)	6.62
C(23)	-0.076(1)	-0.692(2)	0.5475(9)	5.19
C(24)	0.003(2)	-0.523(2)	0.666(1)	7.17
C(25)	0.262(1)	-0.587(1)	0.6139(8)	4.59
C(26)	0.336(1)	-0.513(1)	0.5783(8)	4.37
C(27)	0.404(2)	-0.347(2)	0.7342(8)	6.72
C(28)	0.276(2)	-0.274(2)	0.705(1)	8.29
C(29)	0.609(2)	-0.473(2)	0.707(2)	4.90
C(29)'	0.636(3)	-0.463(3)	0.650(2)	6.79
C(30)	0.664(3)	-0.565(4)	0.651(2)	8.48
C(30)'	0.658(3)	-0.567(4)	0.702(2)	8.07
C(31)	0.453(1)	-0.272(1)	0.5716(9)	6.04
C(32)	0.581(3)	-0.176(2)	0.635(2)	5.93
C(32)'	0.546(3)	-0.158(2)	0.604(2)	6.15

$$^a B(\text{eqv}) = 4/3[a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ab \cos(\gamma)B_{12} + ac \cos(\beta)B_{13} + bc \cos(\alpha)B_{23}].$$

Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$ (1) besitzt die in Fig. 1 dargestellte Struktur.

Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Besonderes Interesse beansprucht der durch Addition des Phosphans an den

(Fortsetzung siehe S. 238)

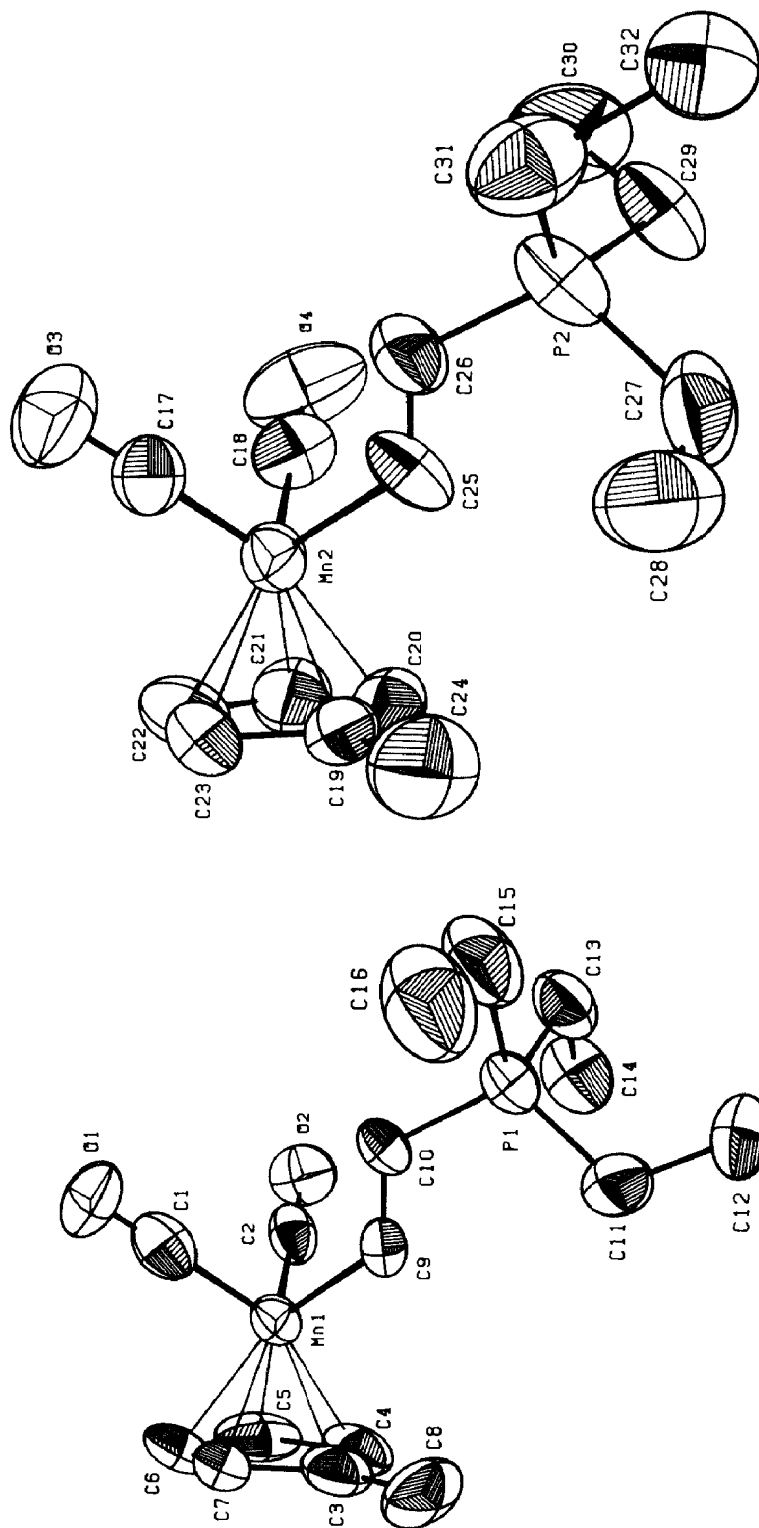


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der zwei unterschiedlichen Moleküle von $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn[CHCH(PEt_3)]$ (1).

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für (C₅H₄Me)(CO)₂Mn[CHCH(PEt₃)] (1) ^a.

Mn(1)–C(1)	1.83(1)	Mn(1)–C(2)	1.72(1)
Mn(1)–C(3)	2.22(1)	Mn(1)–C(4)	2.17(1)
Mn(1)–C(5)	2.14(1)	Mn(1)–C(6)	2.20(2)
Mn(1)–C(7)	2.18(1)	Mn(1)–C(9)	1.95(1)
P(1)–C(10)	1.77(1)	P(1)–C(11)	1.82(1)
P(1)–C(13)	1.78(1)	P(1)–C(15)	1.83(1)
O(1)–C(1)	1.13(2)	O(2)–C(2)	1.20(1)
C(3)–C(4)	1.47(2)	C(3)–C(7)	1.45(2)
C(3)–C(8)	1.52(2)	C(4)–C(5)	1.51(2)
C(5)–C(6)	1.41(2)	C(6)–C(7)	1.47(2)
C(9)–C(10)	1.37(2)	C(11)–C(12)	1.51(2)
C(13)–C(14)	1.56(1)	C(15)–C(16)	1.48(2)
Mn(2)–C(17)	1.71(1)	Mn(2)–C(18)	1.76(1)
Mn(2)–C(19)	2.17(2)	Mn(2)–C(20)	2.13(1)
Mn(2)–C(21)	2.11(2)	Mn(2)–C(22)	2.11(2)
Mn(2)–C(23)	2.23(1)	Mn(2)–C(25)	2.03(1)
P(2)–C(26)	1.73(1)	P(2)–C(27)	1.84(2)
P(2)–C(29)	1.83(2)	P(2)–C(29)	2.00(3)
P(2)–C(31)	1.79(2)	O(3)–C(17)	1.20(2)
O(4)–C(18)	1.15(2)	C(19)–C(20)	1.42(2)
C(19)–C(23)	1.45(2)	C(19)–C(24)	1.51(2)
C(20)–C(21)	1.41(2)	C(21)–C(22)	1.40(2)
C(22)–C(23)	1.51(3)	C(25)–C(26)	1.35(2)
C(27)–C(28)	1.49(2)	C(29)–C(30)	1.56(5)
C(29)′–C(30)′	1.35(5)	C(31)–C(32)	1.73(3)
C(31)–C(32)′	1.53(3)	Cent1–Mn(1)	1.79
Cent2–Mn(2)	1.77		
C(1)–Mn(1)–C(2)	90.5(6)	C(1)–Mn(1)–C(9)	94.9(5)
C(2)–Mn(1)–C(9)	88.2(5)	C(10)–P(1)–C(11)	112.1(6)
C(10)–P(1)–C(13)	111.5(6)	C(11)–P(1)–C(13)	110.5(6)
C(10)–P(1)–C(15)	110.0(6)	C(11)–P(1)–C(15)	114.2(6)
C(13)–P(1)–C(15)	97.8(7)	Mn(1)–C(1)–O(1)	178(1)
Mn(1)–C(2)–O(2)	176.7(8)	C(4)–C(3)–C(7)	108(1)
C(4)–C(3)–C(8)	126(1)	C(7)–C(3)–C(8)	127(1)
C(3)–C(4)–C(5)	106(1)	C(4)–C(5)–C(6)	109(1)
C(5)–C(6)–C(7)	108(1)	C(3)–C(7)–C(6)	109(1)
Mn(1)–C(9)–C(10)	130.9(8)	P(1)–C(10)–C(9)	121.4(8)
P(1)–C(11)–C(12)	116(1)	P(1)–C(13)–C(14)	111.4(9)
P(1)–C(15)–C(16)	110(1)	C(17)–Mn(2)–C(18)	90.8(6)
C(17)–Mn(2)–C(25)	94.6(6)	C(18)–Mn(2)–C(25)	89.6(6)
C(26)–P(2)–C(27)	112.9(7)	C(26)–P(2)–C(29)	115.1(9)
C(27)–P(2)–C(29)	94(1)	C(26)–P(2)–C(29)′	108.9(9)
C(27)–P(2)–C(29)′	122(1)	C(26)–P(2)–C(31)	107.3(6)
C(27)–P(2)–C(31)	108.3(7)	C(29)–P(2)–C(31)	119(1)
C(29)′–P(2)–C(31)	95(1)	Mn(2)–C(17)–O(3)	176(1)
Mn(2)–C(18)–O(4)	179(1)	C(20)–C(19)–C(23)	112(1)
C(20)–C(19)–C(24)	127(1)	C(23)–C(19)–C(24)	121(1)
C(19)–C(20)–C(21)	108(1)	C(20)–C(21)–C(22)	108(1)
C(21)–C(22)–C(23)	111(1)	C(19)–C(23)–C(22)	100(1)
Mn(2)–C(25)–C(26)	131(1)	P(2)–C(26)–C(25)	121(1)
P(2)–C(27)–C(28)	111(1)	P(2)–C(29)–C(30)	110(2)
P(2)–C(29)′–C(30)′	106(3)	P(2)–C(31)–C(32)	104(1)
P(2)–C(31)–C(32)′	122(1)	Cent1–Mn(1)–C(1)	121.2
Cent1–Mn(1)–C(2)	129.1	Cent1–Mn(1)–C(9)	123.1
Cent2–Mn(2)–C(17)	125.5	Cent2–Mn(2)–C(18)	129.9
Cent2–Mn(2)–C(25)	116.5		

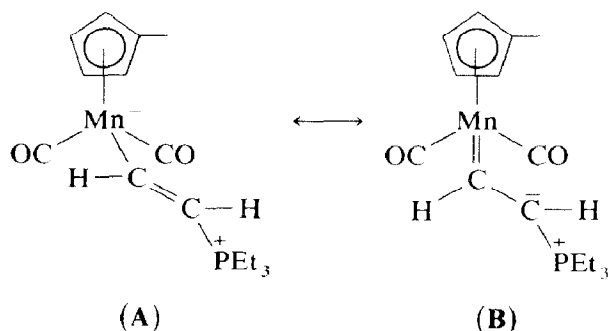
^a Cent = Zentrum des C₅H₄Me-Ringes.

Acetylenliganden entstandene Ylidligand, der carbenartig an das Metall gebunden ist und in dem die beiden ehemaligen Acetylenwasserstoffatome transständig zueinander stehen. Der Mn–C_α-Abstand von **1** beträgt 1.95(1) bzw. 2.03(1) Å und liegt in einem Bereich, der für Mn–C_{Carben}-Abstände typisch ist [4].

Im Vergleich dazu ist der Mn–C_α-Abstand im Manganacyclopropankomplex [C₅H₅(CO)₂MnCH₂CH(PEt₃)]BF₄ (**2**) mit 2.151(5) bzw. 2.128(6) Å deutlich grösser (vgl. [5] und darin enthaltene Zitate).

Geringfügig grössere Mn–C_α-Abstände als in **1** wurden für die Ylidkomplexe C₅H₅(CO)₂Mn[(COOMe)CHCPh₃] (1.985(3) Å [6]) und C₅H₅(CO)₂Mn[CC(PPh₃)CCPh₂] (2.065(2) Å [7]) bestimmt.

Der Abstand C(9)–C(10) bzw. C(25)–C(26) beträgt 1.37(2) bzw. 1.35(2) Å und ist nur geringfügig grösser als der C=C-Abstand einer olefinischen Doppelbindung. Somit eignen sich die Resonanzstrukturen **A** und **B** zur Beschreibung von **1**.



Der Abstand C(10)–P(1) bzw. C(26)–P(2) ist mit 1.77(1) bzw. 1.73(1) Å geringfügig kürzer als der entsprechende C–P-Abstand im ylidischen Metallacyclopropankomplex **2** (1.800(6) bzw. 1.786(6) Å [5]).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.).

Literatur

- H.G. Alt, H.E. Engelhardt und F. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 227.
- G.M. Sheldrick, SHELXS, in "Crystallographic Computing 3", Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, 1985, pp. 175–189.
- G.M. Sheldrick, SHELX 76, a system of computer programs for X-ray structure determination as locally modified, University of Cambridge, England (1976).
- K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- H.G. Alt, H.E. Engelhardt und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 117.
- N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, I.N. Chechulina, A.S. Batsanov und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 223.
- N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, O.M. Khitrova, A.S. Batsanov und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 271.