

Neue Untersuchungen zu zwei alten Sandwich-Verbindungen: Cyclopentadienyl-mangan-benzol und Cyclopentadienyl-mangan-biphenyl *

Max Herberhold, Thomas Hofmann, Wolfgang Milius und Bernd Wrackmeyer

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Februar 1994)

Abstract

The sandwich complexes $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) and $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**) have been characterized by X-ray structure analyses. The description of **1** involved a model of disordered ring ligands; the distance between the ring centers (327 pm) has been found to be intermediate between the ring–ring distances of ferrocene (332 pm) and dibenzenechromium (323 pm). In **2** the manganese atom stands closer to the center of the six-membered (154.6 pm) than to that of the five-membered ring (174.8 pm); the planes of the two phenyl moieties of the biphenyl ligand are twisted by 24.4° in the crystal.

Displacement of the benzene ring in **1** by the two-electron ligands $\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ gives half sandwich compounds CpMnL_3 (**3a–c**). The metallation of **1** by n -butyl-lithium in the presence of tetramethylethylenediamine (tmeda) leads to a 1,1'-dilithiated intermediate $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})$ (**4**) which, after reaction with trimethylelement chlorides, $\text{Me}_3\text{E-Cl}$ ($\text{E} = \text{Si}$, Ge , Sn , Pb), or diorganyl dichalcogenides, MeE-EMe and PhE-EPh ($\text{E} = \text{S}$, Se), gives 1,1'-disubstituted derivatives of **1**.

The new sandwich compounds $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-R})\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}')$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$ (**5a**), GeMe_3 (**5b**), SnMe_3 (**5c**), PbMe_3 (**5d**), SMe (**6a**) and SeMe (**6b**)) have been studied in benzene solution by ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{119}Sn and ^{207}Pb NMR spectroscopy, and the NMR data have been compared with those of the corresponding ferrocene derivatives, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-R})_2$.

Zusammenfassung

Die Sandwich-Komplexe $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) und $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**) wurden anhand von Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Zur Beschreibung von **1** wurde ein Modell mit fehlgeordneten Ringliganden verwendet; für den Abstand zwischen den Ringzentren (327 pm) wurde ein Mittelwert zwischen den Ring–Ring-Abständen des Ferrocens (332 pm) und des Dibenzolchroms (323 pm) gefunden. In **2** steht das Manganatom näher zum Zentrum des sechsgliedrigen (154.6 pm) als zu dem des fünfgliedrigen Rings (174.8 pm); die Ebenen der beiden Phenyl-Hälften des Biphenyl-Liganden sind im Kristall um 24.4° gegeneinander verdreht.

Eine Verdrängung des Benzolrings in **1** durch die Zweielektronen-Liganden $\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ ergibt Halbsandwich-Komplexe CpMnL_3 (**3a–c**). Die Metallierung von **1** mit n -Butyl-lithium in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin (tmeda) führt zu einer 1,1'-dilithiierten Zwischenstufe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})$ (**4**), die bei der Umsetzung mit Trimethylelement-chloriden, $\text{Me}_3\text{E-Cl}$ ($\text{E} = \text{Si}$, Ge , Sn , Pb) oder mit Diorganyl-dichalkogeniden, MeE-EMe und PhE-EPh ($\text{E} = \text{S}$, Se), jeweils 1,1'-disubstituierte Derivate von **1** ergibt.

Die neuen Sandwich-Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-R})\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}')$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$ (**5a**), GeMe_3 (**5b**), SnMe_3 (**5c**), PbMe_3 (**5d**), SMe (**6a**) und SeMe (**6b**)) wurden in benzolischer Lösung anhand ihrer ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{77}Se -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Spektren untersucht, und die NMR-Daten wurden mit denen der entsprechenden Ferrocen-Derivate, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-R})_2$, verglichen.

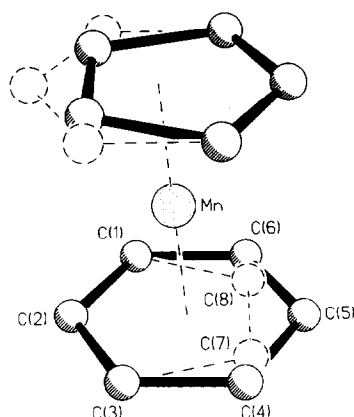
Key words: Manganese; Benzene; Cyclopentadienyl; Nuclear magnetic resonance; Crystal structure

1. Einführung

Im Vergleich zu den homoleptischen Sandwich-Komplexen $\text{Di}(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, und

Correspondence to: Prof. Dr. M. Herberhold.

* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (1) mit Fehlordnung.

weils drei Kohlenstoffatome der beiden Ringe auf Deckung stehen. Auch in Dibenzolchrom sind die beiden Ringe im Kristall in der ekliptischen Konformation angeordnet [13].

Weitere Aussagen über die Molekülgeometrie von 1 ließen sich aus der Kristallstrukturbestimmung von Cyclopentadienyl-mangan-biphenyl (2) ableiten, die ohne Probleme verlief. Komplex 2 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Fdd2$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle. In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (2) angegeben. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungsabstände. In Abb. 2 sind zwei Ansichten eines Moleküls von 2 dargestellt.

Aus der Ansicht auf den Sandwich-Teil von 2 (Abb. 2(a)) wird deutlich, daß wie bei 1 jeweils drei Kohlen-

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (2)

	x	y	z	U_{eq}^a
Mn	926(1)	3195(1)	2464	30(1)
C(1)	1167(2)	3222(1)	4931(6)	48(1)
C(2)	486(2)	3310(1)	4710(5)	49(1)
C(3)	430(2)	3683(1)	3763(4)	52(1)
C(4)	1090(2)	3829(1)	3364(4)	48(1)
C(5)	1536(2)	3541(1)	4108(4)	44(1)
C(6)	1262(2)	3224(1)	91(6)	41(1)
C(7)	1611(2)	2890(1)	937(4)	43(1)
C(8)	1243(2)	2572(1)	1790(4)	41(1)
C(9)	541(2)	2587(1)	1818(3)	35(1)
C(10)	568(2)	3239(1)	128(5)	36(1)
C(11)	182(1)	2926(1)	1016(3)	31(1)
C(12)	-557(2)	2972(1)	1151(3)	31(1)
C(13)	-914(2)	2782(1)	2426(6)	38(1)
C(14)	-1597(1)	2822(1)	2521(5)	43(1)
C(15)	-1946(2)	3055(1)	1365(4)	46(1)
C(16)	-1608(2)	3249(1)	121(6)	48(1)
C(17)	-916(2)	3203(1)	-8(4)	41(1)

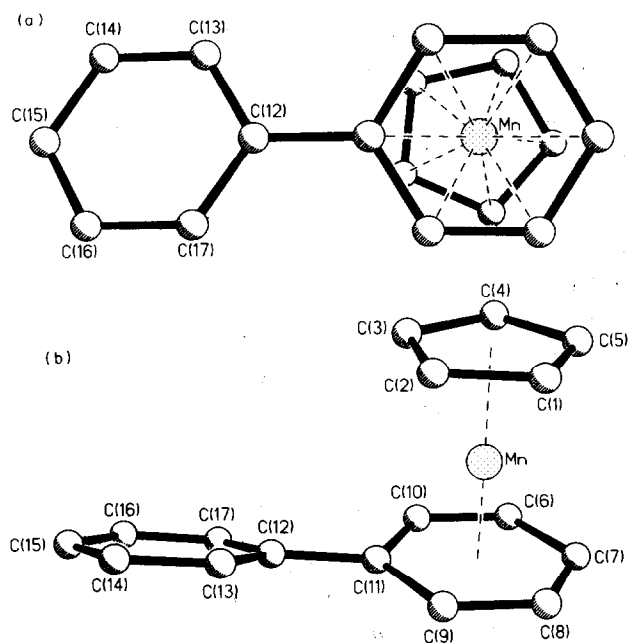
^a Die äquivalenten isotropen U -Werte werden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände in $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (2)

Mn-C(1)	211.1(5)	C(1)-C(2)	140.4(6)
Mn-C(2)	209.8(4)	C(2)-C(3)	142.0(5)
Mn-C(3)	212.5(4)	C(3)-C(4)	143.7(5)
Mn-C(4)	215.6(3)	C(4)-C(5)	141.6(5)
Mn-C(5)	213.2(3)	C(5)-C(1)	142.2(5)
Mn-C(6)	208.8(5)	C(6)-C(7)	144.6(5)
Mn-C(7)	210.3(3)	C(7)-C(8)	143.2(5)
Mn-C(8)	213.7(3)	C(8)-C(9)	140.7(4)
Mn-C(9)	213.3(3)	C(9)-C(11)	145.0(4)
Mn-C(10)	207.7(4)	C(10)-C(6)	145.6(5)
Mn-C(11)	209.7(3)	C(11)-C(10)	139.0(5)
		C(11)-C(12)	149.0(4)

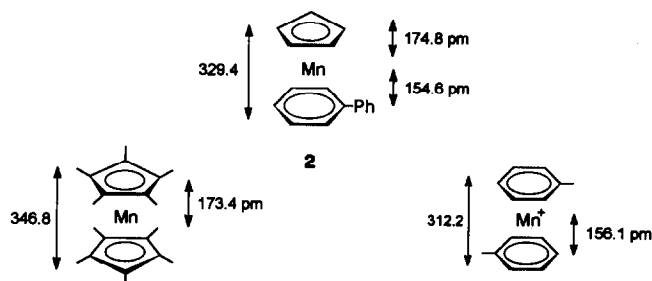
stoffatome des Fünf- und Sechsrings nahezu ekliptisch angeordnet sind. Die Seitenansicht (Abb. 2(b)) läßt erkennen, daß die beiden Phenylringe des Biphenyl-Liganden gegeneinander verdreht sind; der Torsionswinkel beträgt 24.4° .

Im kristallinen Biphenyl liegen die beiden Sechsringe praktisch koplanar [15]; in Lösung oder in der Gasphase erreicht der Torsionswinkel jedoch fast 45° , weil sich die 2,2' und 6,6' Wasserstoffatome gegenseitig behindern [16]. Im Kristall von Biphenyl sind die intermolekularen Gitterkräfte so stark, daß sie die Abstoßung der ortho-ständigen Wasserstoffatome überkompensieren. Im Kristall von 2 wirkt das Fragment [CpMn] wie ein Spacer, so daß der nicht-koodi-

Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (2). (a) Aufsicht auf den Sandwich-Bereich. (b) Seitenansicht des Sandwich-Bereichs.

nierte Phenylrest mehr Platz erhält und die verdrillte Konformation des Biphenyls auch im Gitter erhalten bleibt.

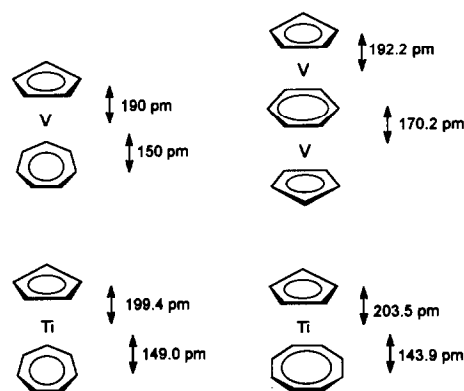
Im Sandwich-Molekül $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**) steht das Zentralmetall Mangan dem Zentrum des π -koordinierten Sechsrings deutlich näher als dem des Fünfrings (154.6 bzw. 174.8 pm). Bei Dekamethylmanganocen, MnCp_2^* [17,18], dessen Ringe gestaffelt angeordnet sind (Molekülsymmetrie D_{5d}), werden für den $\text{Mn-Cp}^*(\text{Zentrum})$ -Abstand bei Raumtemperatur 173.4 pm, bei 125 K 173.0 pm angegeben [18]. Als Vergleichswert für den Mangan-Sechsring-Abstand in **2** (154.6 pm) kann der Mangan-Toluol-Abstand im Kation des Salzes $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Me})_2]^+$ (156.1 pm) dienen, dessen Ringe ekliptisch angeordnet sind [19].



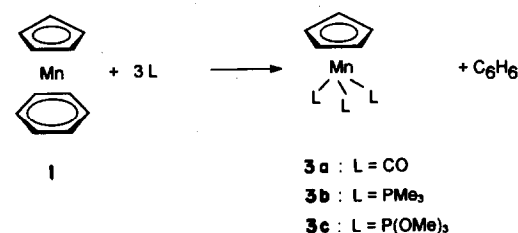
Der unterschiedliche Abstand des Metalls von Ringliganden verschiedener Größe ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß die Metall-Kohlenstoff-Abstände nur in engen Grenzen variieren [vgl. 20]. Bei $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**) sind die Mn-C -Abstände zum Sechsring (208–214 pm, Mittelwert 210.6 pm) geringfügig kürzer als die zum Fünfring (209–216 pm, Mittelwert 212.4 pm) (Tabelle 2); ähnliche Mn-C -Abstände wurden für den η^6 -*exo*-Phenyl-cyclohepta-1,3,5-trien-Komplex, $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{-CHPh})$ (Mn-C Mittelwerte 209 bzw. 212 (Cp') pm) beobachtet [21]. Die π -gebundenen Ringe in **2** sind parallel angeordnet, aber das Manganatom sitzt nicht exakt über dem jeweiligen Ringzentrum (Abb. 2(b)). Der Winkel zwischen den beiden Ringzentren beträgt am Mangan 179.0° . Bemerkenswert unterschiedliche Metall-Ring(Zentrum)-Abstände treten auch in den Vanadiumkomplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{V}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ [20] und $\text{CpV}(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}$ [22] sowie in den Titankomplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ [23] und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Ti}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$ [24] auf.

2.2. Reaktivitätsuntersuchungen an $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**)

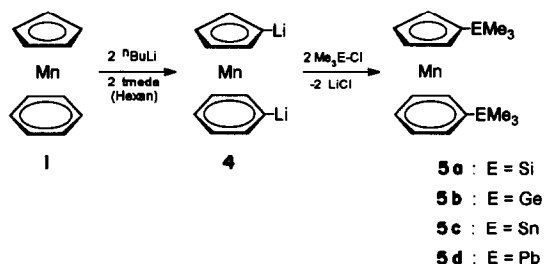
Bei der Umsetzung von **1** mit Zweielektronen-Liganden wie CO (unter Druck), PMe_3 oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ entstehen unter Verdrängung des Benzols die bekannten Halbsandwich-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ [25,26], $\text{CpMn}(\text{PMe}_3)_3$ und $\text{CpMn}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ [27], die auch bei der entsprechenden Reaktion von MnCp_2 erhalten



werden. Im Falle der Carbonylierung wurde Hexan als Solvens verwendet, **3a** und **3b** entstanden quantitativ im unverdünnten Liganden L.



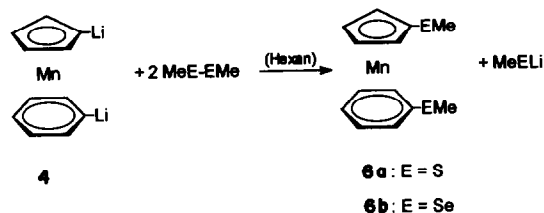
Die Umsetzung von **1** mit n -Butyl-lithium führt in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (tmeda) in siedendem Hexan direkt zum 1,1'-Dilithio-Derivat **4**.



Bei der nachfolgenden Reaktion mit Trimethylelementchloriden der 4. Hauptgruppe, $\text{Me}_3\text{E-Cl}$ (E = Si, Ge, Sn, Pb), wurde ganz überwiegend das 1,1'-disubstituierte Derivat von **1** erhalten, auch wenn mit einem Unterschub an n -BuLi metalliert worden war. Ohne Aktivierung durch tmeda trat keine Lithierung, wohl aber langsame Zersetzung von **1** ein.

Die Dilithio-Zwischenstufe **4** reagiert mit Dimethyl-disulfan bzw. -diselenan glatt zu den 1,1'-Di(methylchalkogenato)-Verbindungen, **6a,b**. Die entsprechenden 1,1'-Di(phenylchalkogenato)-Verbindun-

gen $(C_5H_4-EPh)Mn(C_6H_5-EPh)$ (E = S (**7a**), Se (**7b**)) entstehen in analoger Weise.



Diese Spaltung von Diorganyl-dichalkogenanen durch 1,1'-dilithiierte Sandwich-Verbindungen ist in der Ferrocenreihe gut untersucht [28,29,30] und auch bei

anderen Sandwich-Molekülen wie $Cr(\eta^6-C_6H_6)_2$ [31] und $(\eta^5-C_5H_5)Ti(\eta^7-C_7H_7)$ [32] erfolgreich zur Synthese 1,1'-disubstituierter Derivate herangezogen worden.

Versuche, durch Umsetzung von **4** mit Schwefel ein Analogon des 1,2,3-Trithia-[3]ferrocenophans, $Fe(C_5H_4S)_2S$, zu erhalten [vgl. 33], waren bisher nicht erfolgreich.

2.3. NMR-Untersuchungen

Tabelle 3 enthält alle NMR-Daten, die für die Stammverbindungen $CpMn(C_6H_6)$ (**1**) und $CpMn-$

TABELLE 3. NMR-Daten in C_6D_6 -Lösung

Komplex Substituent R/R' (Abb. 3)	1 H	2 H Ph	5a SiMe ₃	5b GeMe ₃	5c SnMe ₃	5d PbMe ₃	6a SMe	6b SeMe
<i>¹H NMR</i>								
Fünfring	3.83s	3.76s						
$\delta(H^2, H^5)$ (α)			3.83m	3.83m	3.83m	3.87m	4.08m	4.11m
$\delta(H^3, H^4)$ (β)			4.04m	4.03m	4.07m	4.06m	3.85m	3.85m
$\delta(R)$ [² J(E, ¹ H)]			0.24s	0.35s	0.26s [54.9]	0.90br [60 ± 5]	1.98s	1.83s
Sechsring	4.50s							
$\delta(H^2', H^6')$ (<i>o</i>)		5.09m	4.55m	4.50m	4.52m	4.55m	4.93m	5.00m
$\delta(H^3', H^5')$ (<i>m</i>)		4.57m	4.64m	4.62	4.65m	4.55	4.55m	4.55m
$\delta(H^4')$ (<i>p</i>)		4.60m	4.70m	-4.64	4.67m	-4.60	4.55m	4.55m
$\delta(R')$ [² J(E, ¹ H)]		^a	0.28s	0.38s	0.28s [54.0]	0.90br [60 ± 5]	2.11s	1.99s
<i>¹³C NMR</i>								
Fünfring	69.6 ^b	71.4						
$\delta(C^1)$ [¹ J(E, ¹³ C)]			74.3	75.6	74.4 ^c	79.94 [331]	86.5	74.1
$\delta(C^2, C^5)$ (α) [² J(E, ¹³ C)]			74.2	73.6	75.3 [54]	76.4 [86.8]	75.7	77.7
$\delta(C^3, C^5)$ (β) [³ J(E, ¹³ C)]			72.9	72.0	72.3 [39.6]	72.0 [51.0]	72.1	72.6
$\delta(R')$ [¹ J(E, ¹³ C)]			0.04	-0.6	-8.7 [352]	-2.1 [270.3]	20.3	9.4
Sechsring	72.9 ^b							
$\delta(C^1')$ [¹ J(E, ¹³ C)]		87.0	75.4	79.1	76.4 [476.8]	86.4 [360.4]	88.7	76.1
$\delta(C^2', C^6')$ (<i>o</i>) [² J(E, ¹³ C)]		73.4	76.5	76.2	78.5 [42.0]	79.88 [79.0]	78.8	80.7
$\delta(C^3', C^5')$ (<i>m</i>) [³ J(E, ¹³ C)]		73.3	73.9	73.8	74.3 [37.3]	74.8 [52.6]	75.0	75.1
$\delta(C^4')$ (<i>p</i>)		72.7	72.7	72.7	72.7 [343]	72.9 [244.1]	74.1	73.9
$\delta(R')$ [¹ J(E, ¹³ C)]		^a	-0.64	-1.3	-9.0	-1.5	20.1	9.3
<i>Hetero NMR</i>								
$\delta(R)$			(²⁹ Si) -2.5		(¹¹⁹ Sn) -1.7	(²⁰⁷ Pb) 20.8		(⁷⁷ Se) 215.7
$\delta(R')$			1.9		9.7	59.7		100.5

^a Nicht koordinierter Phenyl-Substituent (R' = Ph); ¹H-NMR: 7.58 (*ortho*), 7.22 (*meta*), 7.13 (*para*); ¹³C-NMR: 143.6 (*ipso*), 127.4 (*ortho*), 128.6 (*meta*), 126.5 (*para*).

^b Kopplungskonstanten [¹J(C, H)]: 69.6 [173.0], 72.9 [168.5].

^c Nicht beobachtet.

(C₆H₅-Ph) (2) sowie für die 1,1'-disubstituierten Derivate (C₅H₄-R)Mn(C₆H₅-R') (5a-d und 6a,b) in C₆D₆-Lösung erhalten werden konnten. Für die NMR-Diskussion werden die einzelnen Ringpositionen am Fünfring (H²-H⁵, C¹-C⁵) und Sechsring (H^{2'}-H^{6'}, C^{1'}-C^{6'}) folgendermaßen bezeichnet (Abb. 3).

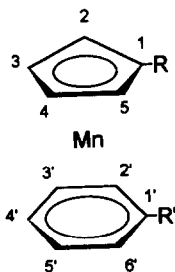


Abb. 3. Numerierungs-System für 1,1'-disubstituierte Derivate von CpMn(C₆H₅) (1), vgl. Tabelle 3.

Anzahl und Aufspaltung der ¹H-NMR-Signale stehen in Einklang mit den Strukturvorschlägen für die Verbindungen 1, 2, 5a-d und 6a,b in Lösung. Dies gilt auch für die ¹³C-NMR-Spektren und die NMR-Signale der verschiedenen Heterokerne ²⁹Si (5a), ¹¹⁹Sn (5c), ²⁰⁷Pb (5d) und ⁷⁷Se (6b). Für die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der substituierten Ringe dienten NOE-Differenzspektren [34]. In 2 wird hierbei die räumliche Nachbarschaft der ortho-Protonen des nicht-komplexierten Phenylrings (R' = Ph) und der 2',6'-Protonen des komplexierten Phenylrings ausgenutzt. In den Komplexen 5a-c und 6a,b ermöglicht die Nähe der Methylprotonen der Substituenten zu H^{2,5} (Fünfring) bzw. H^{2',6'} (Sechsring) eine sichere Zuordnung. Damit ist auch die Zuordnung der Methylprotonen eindeutig. (Nur im Bleiderivat 5d fallen die beiden ¹H-NMR-Signale für die Me₃Pb-Gruppen auch im 500 MHz Spektrum zusammen; hier wurde die Zuordnung analog zum Zinnderivat 5c getroffen.) Über zweidimensionale (2D) heteronukleare Verschiebungskorrelationen (HETCOR [35]) des Typs ¹³C/¹H gelingt die wechselseitige Zuordnung von ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen. HETCOR-Experimente des Typs ²⁹Si/¹H, ¹¹⁹Sn/¹H und ⁷⁷Se/¹H sichern darüber hinaus die Zuordnung der Heterokern-NMR-Signale.

Alle δ(¹H)- und δ(¹³C)-Werte finden sich im Erwartungsbereich, wenn man mit den Daten für entsprechend substituierte Ferrocene [36] oder Übergangsmetall-Aren-Komplexe [37] vergleicht. Es ist bemerkenswert, daß das ¹H-NMR-Signal der α-ständigen Fünfring-Protonen (H², H⁵) in 5a-d bei höherem Feld auftritt als das der β-ständigen Protonen (H³, H⁴); ebenso wird das Signal der ortho-ständigen Sechsring-Protonen (H^{2'}, H^{6'}) in 5a-d stets bei höherem Feld

beobachtet als die Signale der meta- und para-ständigen Protonen (H^{3'}, H^{5'} bzw. H^{4'}). Bei 6a,b ist es jeweils umgekehrt. In den ¹³C-NMR-Spektren von 5a-d und 6a,b erscheinen im Fünfring die Signale von C², C⁵ immer bei niedrigerem Feld als die von C³, C⁴, und analog im Sechsring die Signale von C^{2'}, C^{6'} bei niedrigerem Feld als die von C^{3'}, C^{5'} bzw. C^{4'}.

Bei den 1,1'-disubstituierten Ferrocenen [36] wurden die δ(¹³C)-Werte mit denen entsprechender Phenyl-derivate verglichen. Dies führte zu einer wenig befriedigenden Korrelation für δ(¹³C¹), aber zu linearen Korrelationen für δ(¹³C^{2,5}) (mit δ(¹³C^{2,6}) der Phenyl-derivate) und δ(¹³C^{3,4}) (mit der Summe aus δ(¹³C⁴) und δ(¹³C^{3,5}) der Phenyl-derivate). In den hier vorgestellten Mangankomplexen 5a-d und 6a,b ist erstmals ein intramolekularer, direkter Vergleich dieser Art möglich, nachdem die gleichartig substituierten Cyclopentadienyl- und Benzolringe am gleichen Metallatom gebunden sind. Dabei ergeben sich die folgenden linearen Korrelationen:

$$\delta(^{13}\text{C}^1) = 0.943 \cdot \delta(^{13}\text{C}^{1'}) + 1.41 \quad (7; r = 0.947)$$

$$\delta(^{13}\text{C}^{2,5}) = 0.993 \cdot \delta(^{13}\text{C}^{2',6'}) - 2.44 \quad (7; r = 0.988).$$

Diese linearen Korrelationen zeigen an, daß die ¹³C-Abschirmung in Fünf- und Sechsring von den Substituenten und von der Wechselwirkung mit dem Manganoatom vergleichbar beeinflußt wird.

Die ²⁹Si-, ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR-Signale für die Substituenten (R) am Fünfring (η⁵-C₅H₄-R) sind in dieser Reihenfolge zunehmend zu höheren Frequenzen verschoben, relativ zu den entsprechenden 1,1'-disubstituierten Ferrocenen [36]. Dies muß den unterschiedlichen Einflüssen der (η⁶-C₆H₅-R')Mn- und (η⁵-C₅H₄-R)Fe-Fragmente zugeschrieben werden. Die Werte für das (η⁶-C₆H₅-R')-System zeigen, daß die Komplexierung am Mangan zu einem beträchtlichen Verlust an magnetischer Abschirmung für ²⁹Si-, ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-Kerne führt, im Vergleich zum freien Phenyl-derivat C₆H₅-R' [38-40]: Δ²⁹Si = +7.2, Δ¹¹⁹Sn = +38.3 und Δ²⁰⁷Pb = +98.2. In 6b ist die ⁷⁷Se-Abschirmung am Sechsring höher als am Fünfring, im Gegensatz zum Trend für die Heterokerne in 5a,c,d. Der Unterschied der δ(⁷⁷Se)-Werte in 6b ist mit 115.2 ppm unerwartet groß. Die Empfindlichkeit der ⁷⁷Se-Abschirmung auf geringe strukturelle Änderungen ist bekannt, doch der derzeit verfügbare Datensatz an δ(⁷⁷Se)-Werten [41] reicht für eine Diskussion der Daten von 6b nicht aus.

Die meisten Kopplungskonstanten ⁿJ(¹¹⁹Sn¹³C) und ⁿJ(²⁰⁷Pb¹³C) konnten gemessen werden. Für den Fünfring bietet sich der Vergleich mit den Ferrocen-Derivaten [36] an. Die Werte für |¹J(¹¹⁹Sn¹³C_{Me})| (352.0 Hz) und |¹J(²⁰⁷Pb¹³C_{Me})| (270.3 Hz) in 5c und

5d sind geringfügig kleiner als in den Ferrocenen (357.8 bzw. 286.2 Hz). Dafür ist ${}^1J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^1)$ (331.0 Hz) um 15 Hz größer als in dem entsprechenden Ferrocen (316.0 Hz); erwartungsgemäß reagieren ${}^1J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ -Werte empfindlich auch auf sehr geringfügige Änderungen in der Pb–C-Bindung [42]. Die ${}^{119}\text{Sn}$ – ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{207}\text{Pb}$ – ${}^{13}\text{C}$ Kopplungen über zwei- und drei Bindungen für den Fünfring in **5c,d** gleichen weitgehend den Werten für die Ferrocene; die größten Unterschiede (z.B. ${}^2J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^{2,5})$ 86.8 Hz in **5d** im Vergleich zu 77.5 Hz im entsprechenden Ferrocenderivat) finden sich wiederum bei den Bleiverbindungen.

Bei den Sechsringen in **5c,d** sind die Werte für $|{}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ und $|{}^1J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ kleiner als bei den Fünfringen, während $|{}^1J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^1)|$ im Sechsring größer ist. Dies steht in Einklang mit dem einfachen Modell der Umhybridisierung [43], in dem das M–C^l- im Vergleich zum M–C¹-Hybridorbital mehr s-Elektronendichte besitzt. Die Größe der Kopplungskonstanten $|{}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ und $|{}^1J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ unterscheidet sich fast nicht von den Werten für die freien Aromaten (474.0 bzw. 364.0 Hz [44]). Dagegen sind die Werte $|{}^2J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^{2,6'})|$ (42.0 Hz) und $|{}^2J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^{2,6'})|$ (79.0 Hz) größer (vgl. 36.0 bzw. 63.4 Hz [44]), während $|{}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^{3,5'})|$ (37.3 Hz) und $|{}^3J({}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^{3,5'})|$ (52.6 Hz) kleiner sind als in den freien Aromaten (47.0 bzw. 68.8 Hz [44]).

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfordern Schutzgasatmosphäre (N_2 oder Ar); die Lithiierung und die nachfolgenden Reaktionen der Dilithium-Zwischenstufe **4** wurden in gut getrockneten Solvenzien (Hexan) durchgeführt.

3.1. Darstellung von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) und $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**)

In Anlehnung an die von Fischer und Breitschaft [1] verwendete Methode wurden 63 g (0.5 mol) MnCl_2 in fein gepulverter Form in eine Lösung von 43.5 g (0.5 mol) NaCp in 300 ml Tetrahydrofuran (thf) eingerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h am Rückfluß (ca. 65°C) gehalten und dann bei Raumtemp. mit einer thf-Lösung (400 ml) von 0.5 mol Phenylmagnesiumbromid, PhMgBr (aus 12.5 g Mg-Spänen und 53 ml Brombenzol), versetzt. Das nun rötlich-schwarze Reaktionsgemisch wurde über Nacht (ca. 18 h) am thf-Rückfluß erhitzt, dabei wird die Farbe grünschwarz. Das Solvens thf wurde an der Membranpumpe fast vollständig abgezogen; danach wurde der thf-feuchte Rückstand in 500 ml Benzol aufgenommen und durch Zugabe von 75 ml Ar-gesättigtem Wasser hydrolysiert. Nach 1 h wurde portionsweise wasserfreies Na_2SO_4 zugegeben, um das

Wasser als Hydrat zu binden. Die hellrote Benzol-Lösung wurde abdekantiert, über eine mit Filterflocken (Cellulose) bedeckte Fritte filtriert und dann zur Trockne gebracht.

Die Abtrennung der Sandwich-Komplexe **1** und **2** vom gleichzeitig entstandenen Biphenyl-Überschuß gelang am besten [vgl. 1] durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum (ca. 10^{-1} Torr). Zunächst wurde bei 30°C die Hauptmenge des Biphenyls verflüchtigt und mit Hilfe eines Föns an einen Kühlfinger getrieben. Danach wurden bei 80°C sowohl **1** als auch restliches Biphenyl an die Glaswand des zur Sublimation verwendeten Schlenkrohrs sublimiert; **1** kristallisiert frei von Biphenyl oberhalb des Heizbades in Form roter Kristalle. Bei 100°C ließ sich **2** aus dem Rückstand absublimentieren und in Form roter Kristalle rein von der Gefäßwand abkratzen.

Ausbeuten: 3.97 g (4%) $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) und 19.2 g (14%) $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph})$ (**2**).

3.2. Dilithiierung von **1**; Darstellung der 1,1'-disubstituierten Derivate **5a–d**, **6a,b** und **7a,b**

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 150 mg (0.76 mmol) $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) und 0.24 ml (1.6 mmol) Tetramethylethylendiamin in 30 ml Hexan wird unter Argon mit 1.2 ml (1.92 mmol) der käuflichen Hexanlösung von ⁿButyl-lithium (1.6 M, Aldrich) versetzt und dann 2 h am Rückfluß gehalten. Dabei entsteht ein rot-schwarzes Reaktionsgemisch, das nach dem Abkühlen auf 0°C mit 2 Moläquivalenten Trimethylelement-chlorid, Me_3ECl (E = Si, Ge, Sn, Pb), oder Diorgano-disulfan bzw. -diselenan, RE–ER (E = S, Se; R = Me, Ph), umgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0°C und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann wird das Solvens i. Hochvak. abgezogen. Nachdem der Rückstand 1–2 h i. Hochvak. getrocknet worden ist, wird er mit 40 ml Hexan ausgelaut; der dunkelrote Extrakt wird über wasserfreies Na_2SO_4 filtriert und dann zur Trockne gebracht. Die so erhältlichen Produkte sind dunkelrote Substanzen, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen; **7a** und **7b** konnten nicht frei von PhS–SPh bzw. PhSe–SePh erhalten werden. Bei **5a** und **6a** wurde zur Reinigung zusätzlich eine Säulenchromatographie (Merck, Kieselgel 60, Elution mit Hexan) durchgeführt.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_3)\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiMe}_3)$ (**5a**), d'rotes Öl, Ausb. 47%. EI-MS: *m/e* 342 (M^+ , 92%), 196 ($\text{M}^+ - 2\text{SiMe}_3$, 100%).

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{-GeMe}_3)\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-GeMe}_3)$ (**5b**), d'roter Feststoff, Ausb. 25%.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{-SnMe}_3)\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SnMe}_3)$ (**5c**), d'rote Kristalle, Zers. 70°C, Ausb. 24%.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{-PbMe}_3)\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-PbMe}_3)$ (**5d**), d'roter Feststoff, langsame Zers. auch bei –30°C, Ausb. 20–25%.

(C₅H₄-SMe)Mn(C₆H₅-SMe) (**6a**), d'rotes Öl, Ausb. 48%.

(C₅H₄-SeMe)Mn(C₆H₅-SeMe) (**6b**), d'rotes Öl, Ausb. 20%. EI-MS: m/e ($I_{rel.}$): 386 (M⁺ 100%), 371 (M⁺ - Me, 40%), 356 (M⁺ - 2Me, 20%), 276 (M⁺ - Me-SMe, 32%), 196 (M⁺ - 2SMe, 42%).

(C₅H₄-SPh)Mn(C₆H₅-SPh) (**7a**), d'roter Feststoff, Ausb. 21%. EI-MS: m/e ($I_{rel.}$): 314 (M⁺, 20%).

(C₅H₄-SePh)Mn(C₆H₅-SePh) (**7b**), d'roter Feststoff, Ausb. 19%. EI-MS: m/e ($I_{rel.}$): 510 (M⁺, 12%), 430 (M⁺ - Se, 18%), 350 (M⁺ - 2Se, 4%), 276 (M⁺ - Ph-SePh, 100%), 196 (M⁺ - 2SePh, 18%).

3.3. Charakterisierung

NMR-Spektren: JEOL FX 90Q und EX 270, BRUKER AC 300 und AM 500. Die Spektren der Heterokerne ²⁹Si, ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn und ²⁰⁷Pb wurden mit der INEPT-Methode [45] aufgenommen (Tabelle 3).

EI-Massenspektren: VARIAN MAT CH-7.

Röntgen-Kristallstrukturanalysen: Diffraktometer Siemens P4 (Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator).

C₁₁H₁₁Mn (**1**); Monoklin; $P2_1/n$, $a = 6.120(2)$ Å, $b = 7.587(2)$ Å, $c = 9.004(2)$ Å, $\beta = 93.62(3)^\circ$ und $Z = 2$; rotes Plättchen der Dimension $0.18 \times 0.20 \times 0.05$ mm³; Meßbereich: $3^\circ - 55^\circ$ (2θ), $hkl/hk\bar{l}$, $T = 173$ K, gemessene Reflexe: 1424; unabhängige und beobachtete Reflexe ($F > 0.0 \sigma(F)$): 927; Strukturlösung mittels direkter Methoden (System SHELXTL PLUS); $\mu = 15.1$ cm⁻¹, Anzahl der verfeinerten Parameter: 68; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan): Max./min. Transmissionsfaktoren: 0.976/0.693; $R = 0.069$, $wR = 0.044$ ($w = \sigma^{-2}(F)$), max./min. Restelektronendichte: 0.78/-0.66 e Å⁻³. Bis auf die fehlgeordneten C-Atome wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert.

C₁₇H₁₅Mn (**2**); Orthorhombisch; $Fdd2$, $a = 20.030(2)$ Å, $b = 31.479(2)$ Å, $c = 8.324(2)$ Å und $Z = 16$; roter, isometrischer Kristall mit den Abmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.23$ mm³; Meßbereich: $2^\circ - 55^\circ$ (2θ), hkl , $T = 173$ K; gemessene Reflexe: 3278, unabhängige Reflexe: 2779, davon beobachtet ($F > 3.0 \sigma(F)$): 2468; Strukturlösung mittels direkter Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 163; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu = 10.2$ cm⁻¹): Max./min. Transmissionsfaktoren: 0.437/0.402; $R = 0.032$, $wR = 0.023$ ($w = \sigma^{-2}(F)$); max./min. Restelektronendichte: 0.37/-0.39 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-

400775/6, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 2213.
- 2 R.G. Denning und R.A.D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4619.
- 3 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis und C.R. Eady, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 278.
- 4 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Exper. Suppl.*, **9** (1964) 259.
- 5 T.H. Coffield, V. Sandel und R. Closson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 5826.
- 6 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Organomet. Chem.*, **63** (1973) C13; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2387.
- 7 K. Jonas, C.-C. Häselhoff, R. Goddard und C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta*, **198-200** (1992) 533.
- 8 P. Seiler und J.D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B 35** (1979) 1068.
- 9 F. Takusagawa und T.F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B 35** (1979) 1074.
- 10 J.D. Dunitz, L.E. Orgel und A. Rich, *Acta Cryst.*, **9** (1956) 373.
- 11 F.A. Cotton, W.A. Dollase und J.S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1543.
- 12 E. Förster, G. Albrecht, W. Dürselen und E. Kurras, *J. Organomet. Chem.*, **19** (1969) 215.
- 13 E. Keulen und I. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **5** (1966) 490.
- 14 Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics - A Concise Introduction*, VCH Verlag, Weinheim, 2. Aufl., 1992, p. 322 ff.
- 15 H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **27** (1954) 597; J. Trotter, *Acta Cryst.*, **14** (1961) 1135; A. Hargreaves und S.H. Rizvi, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 365.
- 16 A. Streitwieser, Jr., und C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl., 1980 (2. Nachdruck 1990), S. 1219.
- 17 D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 892.
- 18 N. Augart, R. Boese und G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **595** (1991) 27.
- 19 D. O'Hare, V. Murphy, A. Bland und P. Scott, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) C37.
- 20 G. Engbreton und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 481.
- 21 J.A.D. Jeffreys und J. Mac Fie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 144.
- 22 A.W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5479.
- 23 J.D. Zeinstra und J.L. De Boer, *J. Organomet. Chem.*, **54** (1973) 207.
- 24 P.A. Kroon und R.B. Helmholtz, *J. Organomet. Chem.*, **25** (1970) 451.
- 25 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.*, **9b** (1954) 618.
- 26 vgl. W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Metallorganische Komplexverbindungen in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band III, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1866.
- 27 H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.*, **129** (1977) C39.

- 28 B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woollins und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 1425.
- 29 R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, L.-H. Shen und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 5 (1986) 482.
- 30 M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken und T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 65.
- 31 H. Burdorf und C. Elschenbroich, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 94.
- 32 R. Fierro, M.D. Rausch, R.D. Rogers und M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, (1994), im Druck.
- 33 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241; R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- 34 J.K.M. Sanders und J.D. Mersh, *Progr. NMR Spectrosc.*, 15 (1982) 353.
- 35 G.A. Gray, in W.S. Brey (Hrsg.), *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid-Phase NMR*, Academic Press, New York, 1988, S. 343–434.
- 36 F.H. Köhler, W.A. Geike und N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 359.
- 37 vgl. B.E. Mann, in N.N. Greenwood (Hrsg.), *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds (Specialist Periodical Reports)*, The Chemical Society, London, 1978, Vol. 11, S. 1.
- 38 G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. Magn. Reson.*, 5 (1973) 561.
- 39 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73.
- 40 B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 22 (1989) 249.
- 41 H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987, S. 417–435.
- 42 B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.*, 28 (1990) 56.
- 43 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 44 B.E. Mann und B.F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- 45 W.S. Brey, in W.S. Brey (Hrsg.), *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid-Phase NMR*, Academic Press, New York, 1988, S. 1–109.