

JOM 23836

Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines zweikernigen Bis(*ansa*-carben)-Komplexes

Helmut Fischer, Joachim Schleu und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560-M727, D-78434 Konstanz (Deutschland)

(Eingegangen den 30. April 1993)

Abstract

The cationic dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methylcarbyne)manganese complex, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CMe}]\text{BCl}_4$, reacts with dimethyl cyanamide, $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$, to give the binuclear bis(*ansa*-dimethylaminocarben) complex **4** containing chelating η^1, η^5 -(dimethylamino)(cyclopentadienyl)(organyl)methylamino]carbene ligands. The two *ansa*-carbene ligands are connected via a CH group. The structure of the complex is established by an X-ray analysis.

Zusammenfassung

Der kationische Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methylcarbin)mangan-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CMe}]\text{BCl}_4$ reagiert mit Dimethylcyanamid, $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$, zu dem zweikernigen Bis(*ansa*-dimethylaminocarben)-Komplex **4**, in dem zwei chelatisierende η^1, η^5 -(dimethylamino)(cyclopentadienyl)(organyl)methylamino]carben-Liganden vorliegen. Die beiden *ansa*-Carbenliganden sind über eine CH-Gruppe miteinander verknüpft. Die Struktur des Komplexes wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Key words: Manganese; Carbene; Cyanamide; Crystal structure

1. Resultate und Diskussion

Kationische Cyclopentadienyl(phenylcarbin)-Komplexe des Mangans, $[(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+\text{BCl}_4^-$ (**1**) [$\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5$ (**a**), $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ (**b**), C_5Me_5 (**c**)], reagieren mit Diorganylcyanamiden, $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{N}$, zu *ansa*-Carben-Komplexen (**2**). In diesen ist der Cyclopentadienylligand über eine $(\text{Ph})\text{C}=\text{N}$ -Brücke mit dem Carbenliganden verknüpft, die Diorganylaminogruppe des Cyanamids bildet den zweiten Carbensubstituenten (vergleiche Gl. (1a)) [1]. Die Komplexe dürften über die Folge (i) nukleophiler Angriff des Diorganylcyanamids am Carbinkohlenstoffatom, (ii) 1,3-Wanderung des L_nMn -Fragments, (iii) elektrophiler Angriff des neu gebildeten Liganden am Cyclopentadienylliganden und (iv) H^+ - (im Fall von **1a**, **b**) bzw. " Me^+ "-Abspaltung vom Ring (im Fall von **1c**) gebildet werden.

Ansa-Carben-Komplexe mit einer gesättigten Brücke entstehen (ohne Wanderung des Carbinliganden zur

Cp-Gruppe) bei der Umsetzung von z.B. **1a** mit Iminen wie $\text{H}(\text{Ph})\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, $-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$) (Gl. (1b)) [2].

Beim Versuch, die Reaktion von Arylcarbin-Komplexen mit Cyanamiden (Gl. (1a)) auch auf Alkylcarbin-Komplexe zu übertragen, zeigte sich nun, daß die ersten Schritte zwar prinzipiell analog verlaufen, die Reaktion jedoch nicht auf der Stufe der einkerni-

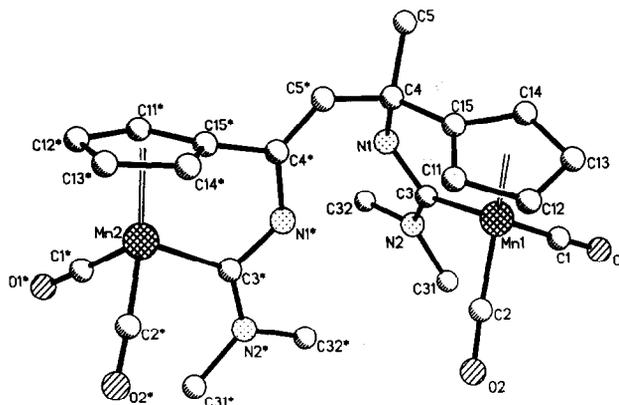


Fig. 1. Struktur des Komplexes **4** im Kristall (ohne H-Atome).

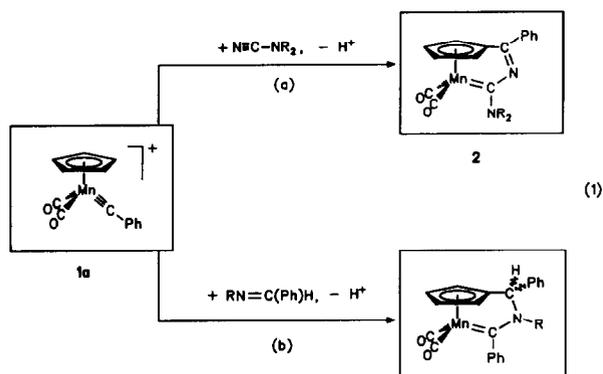
Correspondence to: Prof. Dr. H. Fischer.

0022-328X/94/\$07.00

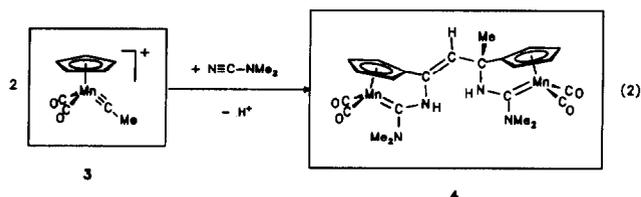
SSDI 0022-328X(93)23836-M

© 1994 – Elsevier Sequoia. All rights reserved

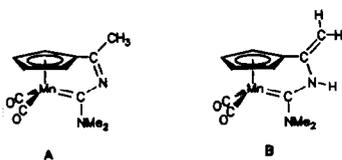
gen *ansa*-Carben-Komplexe stehen bleibt, sondern überraschenderweise zu einem zweikernigen Bis(*ansa*-Carben)-Komplex führt.



Ähnlich wie **1a** reagiert auch das Methylcarbin-Komplex-Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CMe}]^+$ (**3**) bereits bei tiefen Temperaturen (unterhalb von -40°C) rasch mit Dimethylcyanamid. Aus der Lösung läßt sich, nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel, in ca. 36% Ausbeute ein an Luft und bei Raumtemperatur stabiler, gelber Feststoff **4** isolieren (Gl. (2)).



Das IR-Spektrum von **4** zeigt, ähnlich wie das der Verbindungen **2** und in Übereinstimmung mit einer Dicarboxyl-Struktur, zwar nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, diese liegen jedoch im Vergleich mit denjenigen von **2** ($\text{R} = \text{Me}$) um mehr als 20 cm^{-1} bei kleineren Wellenzahlen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist fünf Methylresonanzen, 8 Signale für insgesamt 9 Protonen im Bereich zwischen $\delta = 4.25$ und 5.06 sowie zwei Singulets bei tiefem Feld ($\delta = 6.89$ und 7.89) auf. Damit kann ausgeschlossen werden, daß (a) **4** analog **2** gebaut ist und (b) daß **4** als 1:1-Tautomerengemisch der beiden Formen **A** und **B** vorliegt (In diesem Fall wären vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 8 Signale für insgesamt 10 Protonen im Bereich zwischen $\delta = 4$ und 5.5 sowie ein Tieffeldsignal zu erwarten.).



Die Struktur von **4** wurde schließlich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse geklärt (Fig. 1, Tab. 1 und 2). Danach liegt **4** als zweikerniger Bis(*ansa*-dimethylaminocarben)-Komplex mit jeweils gesättigter Cp-Ring/Carbenkohlenstoff-Brücke vor. Die beiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{NH}$ -Fragmente sind über eine $\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{Me})$ -Brücke miteinander verbunden. Der Komplex ist bezüglich der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung *E*-konfiguriert.

Das "Mn²⁺-Fragment $[(\text{C}11^*-\text{C}15^*)(\text{C}^*\text{O}^*)_2\text{Mn}=\text{C}3^*(\text{N}2^*)(\text{N}1^*\text{C}4^*)]$ weist Spiegelsymmetrie auf. Die Atome Mn2, C3*, N1*, C4*, N2*, C31* und C32* liegen in der Symmetrieebene. Diese halbiert den C1*-Mn2-C2*-Winkel und den C₅H₄-Liganden. Auch das aus den Atomen Mn1, C3, N2, C31, C32, N1 und C4 gebildete Fragment ist planar, der Cp-Ring ist allerdings geringfügig gegen diese Ebene verdreht (Diederwinkel: C3-N1-C4-C15 5.3°). Dies dürfte im

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope thermische Parameter für ($\text{\AA}^2 \times 10^3$); $U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	0.0153(1)	0.1008(1)	0.1589(1)	0.027(1)
C(1)	-0.1214(7)	0.1653(5)	0.2013(3)	0.036(2)
O(1)	-0.2110(6)	0.2107(4)	0.2296(3)	0.058(2)
C(2)	-0.1183(8)	0.0459(6)	0.1043(4)	0.043(3)
O(2)	-0.2097(3)	0.0152(2)	0.0669(2)	0.077(3)
C(11)	0.2007	0.0850	0.0953	0.045(3)
C(12)	0.1252	0.1753	0.0774	0.056(3)
C(13)	0.1250	0.2382	0.1358	0.054(3)
C(14)	0.2003	0.1868	0.1900	0.039(2)
C(15)	0.2471	0.0921	0.1649	0.031(2)
C(3)	0.0409(6)	-0.0084(4)	0.2267(3)	0.022(2)
N(2)	-0.0574(5)	-0.0595(4)	0.2629(3)	0.024(2)
C(31)	-0.2156(6)	-0.0402(5)	0.2549(4)	0.040(2)
C(32)	-0.0170(7)	-0.1369(5)	0.3133(3)	0.035(2)
N(1)	0.1821(5)	-0.0382(4)	0.2419(2)	0.025(2)
C(4)	0.3083(6)	0.0077(4)	0.2084(3)	0.024(2)
C(5)	0.4154(7)	0.0489(5)	0.2635(3)	0.035(2)
Mn(2)	0.3172(1)	-0.3381(1)	0.0462(1)	0.024(1)
C(1*)	0.2654(7)	-0.4598(5)	0.0721(3)	0.029(2)
O(1*)	0.2357(5)	-0.5414(4)	0.0886(3)	0.047(2)
C(2*)	0.2310(6)	-0.3555(5)	-0.0351(3)	0.030(2)
O(2*)	0.1776(3)	-0.3702(2)	-0.0889(1)	0.051(2)
C(11*)	0.4863	-0.3138	0.1207	0.036(2)
C(12*)	0.5479	-0.3667	0.0658	0.041(2)
C(13*)	0.5313	-0.3060	0.0065	0.041(2)
C(14*)	0.4594	-0.2154	0.0248	0.039(2)
C(15*)	0.4316	-0.2203	0.0954	0.030(2)
C(3*)	0.1535(6)	-0.2658(4)	0.0882(3)	0.021(2)
N(2*)	0.0087(5)	-0.2870(4)	0.0874(3)	0.025(2)
C(31*)	-0.0534(6)	-0.3763(5)	0.0540(3)	0.034(2)
C(32*)	-0.0989(6)	-0.2283(5)	0.1252(4)	0.041(2)
N(1*)	0.1890(5)	-0.1812(4)	0.1248(3)	0.029(2)
C(4*)	0.3363(6)	-0.1495(5)	0.1324(3)	0.025(1)
C(5*)	0.3878(7)	-0.0700(4)	0.1662(3)	0.027(1)

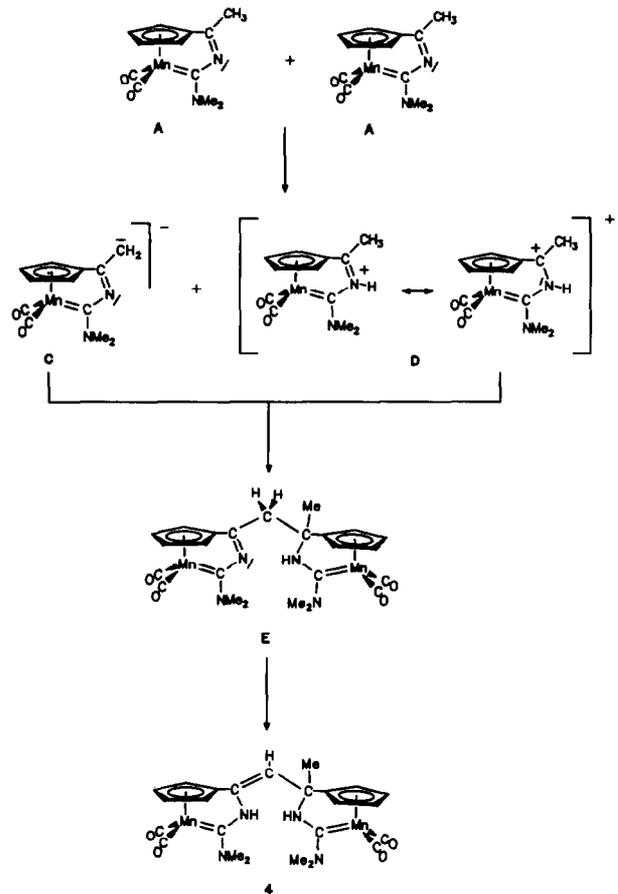
wesentlichen an den für eine optimale *ansa*-Anordnung zu langen Bindungen des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C4 zu den benachbarten Atomen C15 und N1 liegen. Im Gegensatz dazu sind im Mn-Fragment die beiden Atome C15* und N1* über ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom (C4*) miteinander verknüpft, die beiden Bindungen C4*-N1* und C4*-C15* sind somit signifikant kürzer als C4-N1 und C4-C15. Die beiden Komplexfragmente sind gegeneinander verdreht, der Interplanarwinkel der beiden *ansa*-Ebenen beträgt *ca.* 77°. Dadurch werden sterische Wechselwirkungen verringert.

Alle vier N-Atome sind trigonal-planar koordiniert. Diese Anordnung gewährleistet jeweils eine optimale π -Wechselwirkung mit den Carbenkohlenstoffatomen C3 bzw. C3*. Als Folge davon ist die Bedeutung der Mn-C(Carben)-Rückbindung verringert, und die beiden Mn-C(Carben)-Bindungen (im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang) sind länger als in den meisten $Cp(CO)_2Mn(Carben)$ -Komplexen [3], entsprechen jedoch dem in 2 (R = Me) [1].

Die spontane Bildung eines zweikernigen Bis(*ansa*-carben)-Komplexes bei der Reaktion von 3 mit Dimethylcyanamid überrascht. Es ist anzunehmen, daß die ersten Reaktionsschritte denjenigen bei den Umsetzungen von 1 mit Diorganylcyanamiden entsprechen,

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in 4 (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Fig. 1)

Mn(1)-C(1)	1.747(7)	Mn(2)-C(1*)	1.761(7)
Mn(1)-C(2)	1.753(7)	Mn(2)-C(2*)	1.772(7)
Mn(1)-C(3)	1.977(6)	Mn(2)-C(3*)	1.980(6)
C(15)-C(4)	1.503	C(15*)-C(4*)	1.487
C(3)-N(2)	1.346(7)	C(3*)-N(2*)	1.351(7)
C(3)-N(1)	1.371(7)	C(3*)-N(1*)	1.365(8)
N(2)-C(31)	1.470(7)	N(2*)-C(31*)	1.459(8)
N(2)-C(32)	1.465(8)	N(2*)-C(32*)	1.473(8)
N(1)-C(4)	1.478(7)	N(1*)-C(4*)	1.411(7)
C(4)-C(5)	1.534(8)	C(4*)-C(5*)	1.324(8)
C(4)-C(5*)	1.522(8)		
C(1)-Mn(1)-C(2)	90.1(3)	C(1*)-Mn(2)-C(2*)	91.5(3)
C(1)-Mn(1)-C(3)	96.1(3)	C(1*)-Mn(2)-C(3*)	96.3(3)
C(2)-Mn(1)-C(3)	99.9(3)	C(2*)-Mn(2)-C(3*)	96.9(3)
Mn(1)-C(3)-N(2)	131.2(4)	Mn(2)-C(3*)-N(2*)	130.3(4)
Mn(1)-C(3)-N(1)	116.5(4)	Mn(2)-C(3*)-N(1*)	116.6(4)
N(2)-C(3)-N(1)	112.3(5)	N(2*)-C(3*)-N(1*)	113.0(5)
C(3)-N(2)-C(31)	121.8(5)	C(3*)-N(2*)-C(31*)	122.6(5)
C(3)-N(2)-C(32)	123.5(5)	C(3*)-N(2*)-C(32*)	123.6(5)
C(31)-N(2)-C(32)	114.7(5)	C(31*)-N(2*)-C(32*)	113.6(5)
C(3)-N(1)-C(4)	121.8(5)	C(3*)-N(1*)-C(4*)	120.5(5)
C(15)-C(4)-N(1)	106.3(4)	C(15*)-C(4*)-N(1*)	109.4(4)
C(15)-C(4)-C(5)	110.5(4)	C(15*)-C(4*)-C(5*)	123.0(5)
N(1)-C(4)-C(5)	108.7(5)	N(1*)-C(4*)-C(5*)	127.6(5)
C(15)-C(4)-C(5*)	111.7(4)	N(1)-C(4)-C(5*)	111.0(5)
C(5)-C(4)-C(5*)	108.7(5)	C(4)-C(5*)-C(4*)	130.1(5)



Schema 1.

zunächst also A gebildet wird. Dieses ist offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und reagiert sofort weiter. Eine mögliche Folge ist in Schema 1 skizziert. Deprotonierung von A durch ein zweites Molekül A ergibt C und D. Die nachfolgende nukleophile Addition des Anions C am ringgebundenen Kohlenstoffatom des Kations D dürfte dann zum zweikernigen Neutralkomplex E führen, der dann rasch zu 4 tautomerisiert. Ein alternativer, wenn auch weniger wahrscheinlicher, Weg führt über eine Tautomerisierung von A zu B und eine sich anschließende nukleophile Addition von B an das C(Me)-Atom von A zu einem dipolaren Isomer von E und, nach Tautomerisierung, zu 4.

2. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CaH_2 , $LiAlH_4$) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete silanisierter Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.063–0.200 mm) mit Stickstoff gesättigt. Der Ausgangskomplex 3 [4] wurde nach Literaturangaben hergestellt,

Dimethylcyanamid war ein Produkt der Fa. Merck-Schuchardt.

2.1. Reaktion von $[Cp(CO)_2Mn\equiv CMe]BCl_4$ (3) mit $N\equiv CNMe_2$

Eine Lösung von 1.75 g (4.92 mmol) 3 in 100 ml Dichlormethan wird bei $-78^\circ C$ unter Rühren rasch mit 0.77 ml (9.84 mmol) Dimethylcyanamid versetzt. Die anfangs gelbe Reaktionslösung wird sofort braun. Sie wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich rotbraun färbt. Die Lösung wird bei Raumtemp. im Hochvak. eingeengt und mit ca. 10 g silanisierendem Kieselgel versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel restlos entfernt. Der Rückstand (Reaktionsprodukte an Kieselgel adsorbiert) wird auf eine Chromatographiesäule übertragen und bei $-40^\circ C$ an silanisierendem Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (Verhältnis von 1/0 bis 5/1 fallend) wird eine gelbe Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. bei Raumtemp. erhält man 4 in Form eines luft- und raumtemperaturstabilen gelben Pulvers. Ausb.: 480 mg (36% bez. auf 3). Schmp.: $240^\circ C$. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1917s, 1847s cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3COCD_3 , rel. CD_2HCOCD_3): δ = 1.55 (s, 3H, CH_3); 2.95 (s, 3H, NCH_3); 3.01 (s, br, 3H, NCH_3); 3.19 (s, br, 3H, NCH_3); 3.33 (s, 3H, NCH_3); 4.25 (m, 1H, C_5H_4); 4.32 (m, 1H, C_5H_4); 4.38 (m, 2H, C_5H_4); 4.86 (s, 1H, =CH); 4.90 (m, 1H, C_5H_4); 4.95 (m, 1H, C_5H_4); 5.01 (m, 1H, C_5H_4); 5.06 (m, 1H, C_5H_4); 6.89 (s, 1H, NH); 7.89 (s, 1H, NH). MS (FAB): $m/z(\%)$ = 544 (65) $[M]^+$, 488 (100) $[M - 2CO]^+$, 432 (7) $[M - 4CO]^+$, 416 (47) $[M - 2C_5H_4]^+$, 360 (33) $[M - 2C_5H_4 - 2CO]^+$, 304 (19) $[M - 2C_5H_4 - 4CO]^+$. Analyse: Gef.: C, 53.20; H, 5.02; N, 9.86; $C_{24}H_{26}Mn_2N_4O_4$ ber.: C, 52.98; H, 4.82; N, 10.29%; Mol.-Gew. 544.4.

2.2. Röntgenstrukturanalyse von 4 (vgl. Tab. 1)

Kristalldaten: $C_{24}H_{26}Mn_2N_4O_4$, $M_r = 544.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, a 9.129(3), b 13.259(4), c 19.641(6) Å, β 92.01(3)°, V 2376(1) Å³, $D_{ber.}$ 1.522 $g\ cm^{-3}$, $F(000)$ 1120, Temp. $-25^\circ C$. Ein

geeigneter Kristall von 4 (Kristallgröße: $0.2 \times 0.2 \times 0.2\ mm^3$, aus Dichlormethan kristallisiert) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073\ \text{Å}$). Der Kristall wurde im Wyckoff-Scan-Typ vermessen ($\Delta\omega$ 0.75°, Scan-Geschwindigkeit variabel 2.0 bis 29.3°/min, 2θ -Scan-Bereich: 4.0–54.0°). Es wurden 5762 Reflexe, davon 5189 unabhängige Reflexe gesammelt [3091 mit $F_o > 3.0\sigma(F_o)$]. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL-PLUS gelöst und verfeinert. Die Cp-Ringe wurden wegen Fehlordnung in idealer Geometrie festgehalten, die H-Atome in idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 267 Parametern führte zu $R = 0.070$ und $R_w = 0.063$ [5].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkung

- 1 H. Fischer und C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 77.
- 2 (a) B.M. Handwerker, K.E. Garrett, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 369; (b) B.M. Handwerker, K.E. Garrett, K.L. Nagle, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 9 (1990) 1562.
- 3 U. Schubert in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, S. 73.
- 4 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl und F.R. Kreißl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 543.
- 5 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57246, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.