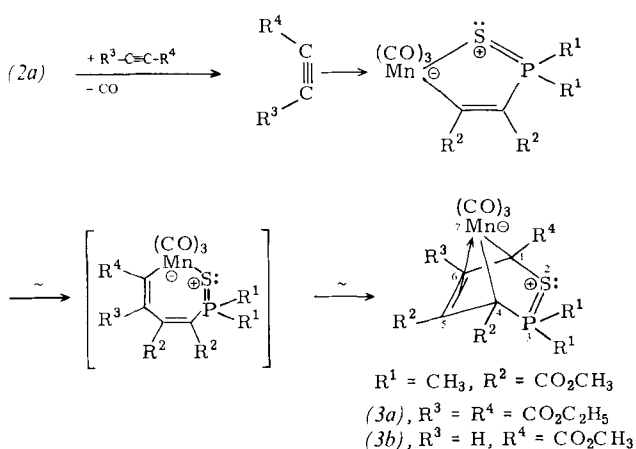


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2a) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
S1—P2 199.6(4)	Mn5—S1—P2 99.9(2)
P2—C3 178.8(9)	S1—P2—C3 107.7(3)
C3—C4 135.6(12)	P2—C3—C4 116.9(6)
C4—Mn5 204.9(8)	C3—C4—Mn5 126.3(6)
Mn5—S1 240.6(4)	C4—Mn5—S1 87.4(3)

Der Fünfring in (2a) ist nahezu planar (Summe der Ringwinkel 538°). Die S1—P2- und C3—C4-Bindungen (199.6 und 135.6 pm) haben erhebliche π -Anteile. Die Mn5—S1-Distanz ist deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien. Das Koordinationsoktaeder am Mangan ist nur wenig verzerrt.

(2a) ist kinetisch labil und reagiert mit weiterem Alkin unter Eliminierung von CO und Einschubung in die Mn—C- σ -Bindung zu einem Metallacycloheptatrien mit freien Koordinationsstellen^[4], das sich sofort unter reduktiver C—S-Kupplung zum λ^4 -Thia- λ^5 -phospha- η^2 -manganabicyclo[2.2.1]heptadien (3) umlagert. Dieser Strukturtyp ist bereits bekannt^[5].



Der P=S-analoge Verlauf zur Cyclotrimerisierung von Alkinen zeigt sich unter anderem darin, daß die dreifach gebundenen C-Atome des neu eintretenden Alkins die Positionen C1 und C6 in (3) einnehmen. Bei (3b) erfolgt regiospezifische Einschubung unter ausschließlicher Entstehung des Isomers mit R^3 an C6. Die P=S-Gruppe verhält sich aufgrund der ähnlichen Kovalenzradien und Elektro-negativitäten von P und S wie eine C=C-Gruppe. Die gelben, in polaren Solventen gut löslichen Verbindungen (3)

zersetzen sich oberhalb 130°C. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Massen- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert^[6].

Arbeitsvorschrift

(2a): 0.58 mmol (1) und 2.28 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) unter CO innerhalb 20 min auf 66°C erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach ca. 15 min durch Abziehen des Lösungsmittels unterbrochen. Man reinigt mitteldruckchromatographisch mit CH_2Cl_2 an Silicagel; Ausbeute 52%.

(3b): 1.07 mmol (2a) und 2.12 mmol Propiolsäuremethylester werden in 100 mL THF auf 66°C erhitzt. Nach 10 min zieht man das Solvens ab und chromatographiert mit einer Mitteldruckanlage ($\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 2:1) an Silicagel; Ausbeute 64%.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 849 a]

- [1] H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 98, 8494 (1976); L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai, J. A. Ibers, ibid. 100, 8232 (1978); P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 962.
- [2] E. Lindner, B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).
- [3] Aus Dichlormethan/n-Hexan kristallisiert (2a) monoklin; Raumgruppe $C2/c$, $a = 2434.9(6)$, $b = 1438.4(4)$, $c = 1032.1(9)$ pm, $\beta = 108.99(4)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 2264 unabhängige Reflexe ($\theta = 3\text{--}25^\circ$) mit dem Programmsystem SHEL-76 bis $R = 0.093$ anisotrop verfeinert (außer H).
- [4] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 101, 1123 (1979).
- [5] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979).
- [6] IR: (3a), (3b) (in CCl_4): 2026 vs, 1954 s, 1944 s; 2020 vs, 1940 cm^{-1} s (CO); MS: m/z : (3a) 544 (M^+), (3b) 458 (M^+); ^1H -NMR: (3b) (CDCl_3 , rel. TMS): $\delta = 3.73, 3.79, 3.86$ (s, OCH_3), 6.30 (d, $J = 2.9 \text{ Hz}$, H-6).

Synthesen mit λ^4 -Thia- λ^5 -phospha- η^2 -manganabicyclo[2.2.1]heptadien^[**]

Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehne^[*]

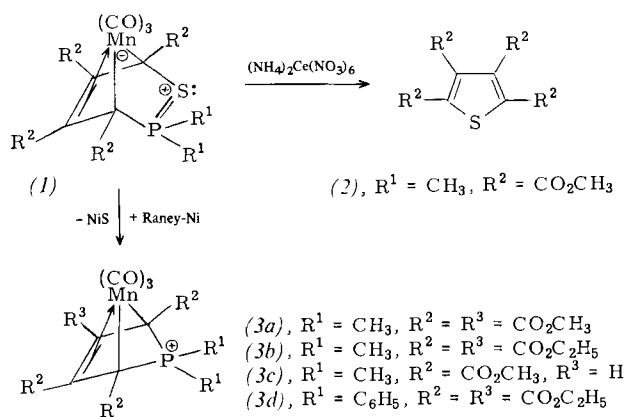
Heterocyclensynthesen unter Metallkatalyse sind noch kaum beschrieben. Eines der wenigen Beispiele ist die Herstellung von Pyridinderivaten durch Einwirkung von Nitrilen und Alkinen auf Cobaltkomplexe, wobei Cobaltacyclopentadiene als reaktive Intermediate auftreten^[1]. Wie bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen dürfte die Ablösung der Metallgruppe vom Aza- η^2 -cobaltabicyclo[2.2.1]heptadien der letzte Schritt des Katalysekreislaufts sein.

Bei Untersuchungen zur Cyclotrimerisierung von Alkinen mit deren Phosphor-Schwefel-Analoga^[2] erhielten wir das Thiaphosphamanganabicyclo[2.2.1]heptadien (1), das mit CO^[2b] oder Cer(IV)-Salzen^[3] außer der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -auch die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe unter nahezu quantitativer Bildung des Thiophenderivats (2) abspalte.

Unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel tritt unter Entschwefelung selektiv eine Ringverengung zum neuartigen λ^4 -Phospha- η^2 -manganabicyclo[2.1.1]hexen (3) ein.

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. A. Rau, Dr. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 14. Mitteilung: [2a].



Die gelben, thermisch stabilen Verbindungen (3) sind in polaren Solventien leicht löslich und können formal auch als η^4 -Phospholigandkomplexe aufgefaßt werden. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, Massen- (M^+), IR- und NMR-Spektren (Tabelle 1), (3a) außerdem durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] (Abb. 1) identifiziert.

Tabelle 1. IR- und NMR-Daten von (3a) (δ -Werte, J in Hz).

IR [a] $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	^1H - [b]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - [c] NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - [b]
2028 vs. 1958 s, 1946 s	1.51, 2.36 (beide d, $J = 11.7, 14.1$, PMe_2), 3.68, 3.89 (beide s, OMe)	51.6 (s)	29.83 (d, $J = 83.2$, $\text{Mn}-\text{C}-\text{P}$), 96.26 (d, $J = 16.0$, $\text{C}=\text{C}$)

[a] In CCl_4 . [b] CDCl_3 rel. TMS. [c] CH_2Cl_2 rel. 85proz. H_3PO_4 ext.

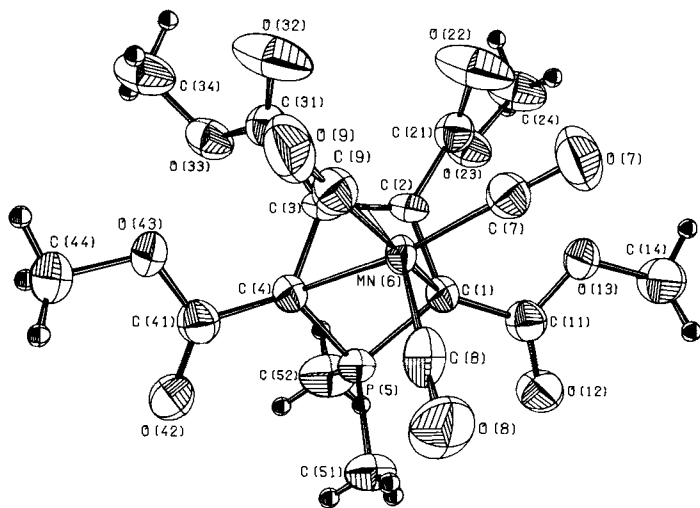


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (3a) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
C1—C2 144.7(9)	P5—C1—C2 108.3(5)
C2—C3 140.6(13)	C1—C2—C3 111.4(6)
C3—C4 144.7(9)	C2—C3—C4 111.4(6)
C4—P5 176.9(7)	C3—C4—P5 108.3(5)
P5—C1 176.9(7)	C4—P5—C1 88.4(5)
C1—Mn6 215.8(8)	C1—Mn6—C4 69.7(2)
Mn6—C4 215.8(8)	Mn6—C1—C2 65.9(4)
C2—Mn6 205.0(7)	Mn6—C1—P5 91.6(3)
Mn6—C3 205.0(7)	Mn6—C4—C3 65.9(4)
	Mn6—C4—P5 91.6(3)

(3a) enthält eine kristallographische Spiegelebene, in der sich Mn6 mit einer der drei CO- sowie Phosphor mit den

beiden Methylgruppen befinden. Die Atome C1 bis C4 (Bindungslängenabfolge lang-kurz-lang) und P5 bilden einen Fünfring mit Briefumschlagkonformation, in der der Phosphor ca. 67 pm von der durch C1 bis C4 gebildeten Ebene entfernt ist. Der Interplanarwinkel beträgt 32° . Aus sterischen Gründen hat der Winkel C1—P5—C4 den ungewöhnlich kleinen Wert von 88.4° . Die Estergruppen an C1 und C4 sind um nur 1.0° und die an C2 und C3 um 5.6° aus der Ebene gedreht. Entsprechende Phospholigandkomplexe kennt man bisher nur mit drei- oder fünfbändigem Phosphor^[6]. Die Komplexe (3) sind potentielle Edukte für die Synthese schwer zugänglicher Phospholderivate.

Arbeitsvorschrift

(2): 0.38 mmol (1) und 0.45 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ werden in 30 mL Methanol/Tetrahydrofuran (1 : 1) 30 min gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird dreimal mit Benzol extrahiert und filtriert. Man reinigt chromatographisch mit Essigester an Silicagel; Ausbeute 95%.

(3a, b, d): 0.38 mmol (1) und 19.0 mmol Raney-Nickel werden in 100 mL Methanol gerührt. Nach 24 h wird zentrifugiert und das Lösungsmittel abgezogen. Man reinigt mitteldruckchromatographisch mit CHCl_3 an Silicagel; Ausbeuten 92–98%.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 849b]

- [1] H. Bönemann, Angew. Chem. 90, 517 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 505 (1978); Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1278.
- [2] a) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, Angew. Chem. 93, 821 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 9 (1981); b) ibid. 91, 568 (1979) bzw. 18, 534 (1979).
- [3] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 139, 169 (1977).
- [4] Aus Methanol kristallisiert (3a) monoklin (Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$), $a = 842.6(2)$, $b = 1622.1(4)$, $c = 864.8(2)$ pm, $\beta = 116.62(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.523 \text{ g/cm}^3$. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 1546 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 bis $R = 0.127$ und $R_w = 0.081$ anisotrop verfeinert (außer H).
- [5] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, J. Am. Chem. Soc. 83, 4406 (1961); J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, J. Fluorine Chem. 7, 145 (1976).

Kristallchemisches Korrelat zur Anomalie der Flußsäure

Von Dietrich Mootz^[*]

Die im Gegensatz zu den übrigen Halogenwasserstoffsäuren nur geringe Säurestärke verdünnter Flußsäure und ihre mit steigender Konzentration zunehmende Dissoziation gelten weithin als eine Anomalie in der anorganischen Chemie, die vielfältig untersucht und diskutiert wurde. Eine neuere Erklärung gründet sich auf ein IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemachtes Ionenpaar $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{F}^-$, das durch eine besonders starke Wasserstoffbrücke zusammengehalten wird (Protontransfer-Komplex) und erst mit steigender HF-Konzentration zunehmend nach $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{F}^-] + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HF}_2^-$ dissoziiert^[1].

Mit der Anomalie und besonders mit dieser Erklärung korrelieren nun – für den festen Zustand – Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen, die an den zwischen -36 und -100°C schmelzenden Verbindungen $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HF}$ und $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HF}$ zusammen mit einer Neubestimmung des Phasendiagramms $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ durchgeführt wurden^[2]. Alle drei Strukturen erweisen sich nämlich als

[*] Prof. Dr. D. Mootz

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf