

Notizen

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLIV¹⁾

Einfluß der Ligandensphäre am Mangan auf die Stabilität der fünfgliedrigen Heterocyclen $(OC)_3LMnPPh_2OCH_2CH_2$

*Ekkehard Lindner** und *Andreas Brösamle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 11. Juli 1984

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLIV¹⁾

Influence of the Ligand Sphere at Manganese on the Stability of the Five-membered Heterocycles $(OC)_3LMnPPh_2OCH_2CH_2$

The five-membered heterocycle $(OC)_3(Ph_3P)MnPPh_2OCH_2CH_2$ (**3b**) is obtained by reductive cyclization of the bifunctionalized complex $(OC)_3(Ph_3P)(Br)MnPPh_2OCH_2CH_2Cl$ (**2b**) with sodium amalgam at $-5^\circ C$ in ether. A meridional arrangement of the CO groups and the *trans*-position of the two P atoms in **2b**, **3b** can be deduced from the IR and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra. Compared to **3a** the phosphane ligand causes a destabilization of **3b**.

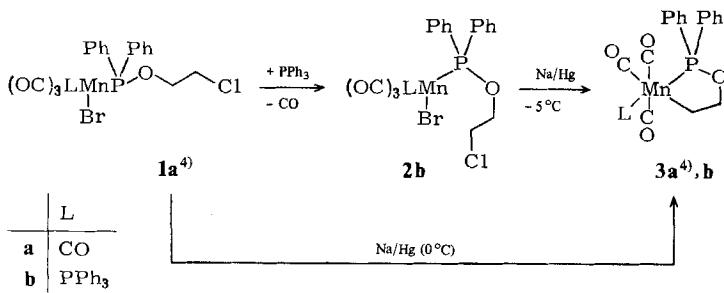
Metallacycloalkane, welche bei Übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen als reaktive Zwischenstufen auftreten können²⁾, lassen sich durch Einführung von Donorfunktionen im Ringgerüst³⁾ oder in der Ligandensphäre des Übergangsmetalls¹⁾ stabilisieren. Fünfgliedrige Heterocyclen des Typs $(OC)_4MnPPh_2OCHR^1CHR^2$ ($R^1 = H$, $R^2 = H$, CH_3 ; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) zeichnen sich durch thermische Labilität aus und zerfallen leicht in Alken und $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ ⁴⁾. Die vorliegende Untersuchung prüft den Einfluß auf die Stabilität solcher Verbindungen bei Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom durch Substitution von CO durch PPh₃.

Die zur Darstellung von **3b** durch reduktive Cycloeliminierung erforderliche, schwerflüchtige Vorstufe **2b**⁴⁾, die sich in schwach polaren organischen Solventien (CCl_4 , $CHCl_3$, Toluol etc.) gut löst, gewinnt man durch CO-Substitution in **1a** mit PPh_3 ⁵⁾. Anschließende Reduktion von **2b** mit Natriumamalgam bei $-5^\circ C$ in Ether liefert den thermisch empfindlichen, hellgelben fünfgliedrigen Ring **3b**, der sich in unpolaren Solventien mäßig löst. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum, das neben dem Molekülpeak den ($M + 1$)- und ($M + 2$)-Peak aufweist.

Lage und Intensitätsverhältnis der CO-Absorptionen im 5- μm -Bereich von **2b**, **3b** sind typisch für eine meridionale $Mn(CO)_3$ -Anordnung⁶⁾. Die Mn-C- σ -Bindung in **3b** verursacht eine Verschiebung der CO-Banden gegenüber **2b** nach niedrigeren Wellenzahlen⁴⁾.

Die P-Atome in **2b**, **3b** führen in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (in $CHCl_3$) zu je zwei Dubletts, wobei insbesondere die relativ großen Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ von 54.0 bzw. 22.0 Hz für

trans-Anordnung sprechen⁷⁾. Charakteristisch für das Vorliegen eines fünfgliedrigen Heterocyclus ist auch das nach tiefem Feld verschobene Signal des Ring-P-Atoms im Spektrum von **3b**⁸⁾.



Die zunächst erwartete Stabilitätszunahme von **3b** im Vergleich zu **3a** tritt nicht ein, da sich der die Elektronendichte am Mangan erhöhende PPh₃-Substituent nicht in *trans*-Stellung zur Mn-C- σ -Bindung befindet¹⁾, gleichzeitig aber den bei der Zersetzung von **3b** vermutlich entstehenden Zweikernkomplex [(OC)₃PPh₃MnOPPh₂]₂⁴⁾ energetisch begünstigt. Beim Zerfall von **3b** wird außerdem Ethen eliminiert. Die geringere thermodynamische Beständigkeit von **3b** gegenüber **3a** ergibt sich direkt aus der Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 13$ min bei 22.5 bzw. 40°C. Die hohe Zerfallsneigung von **3b** macht sich sowohl in der Elementaranalyse als auch im IR-Spektrum bemerkbar. Schon wenige Sekunden nach der ersten Aufnahme taucht bei 1975 cm⁻¹ eine zusätzliche Bande auf.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem danken wir der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Schering AG* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). – ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.391 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O). – GC-Untersuchung: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400 mit FID; gepackte Säule 1.8 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (25 ml/min). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104; Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000.

1. *a*-Bromo-*bdf*-tricarbonyl-*c*-[(2-chlorethoxy)diphenylphosphoran]-*e*-(triphenylphosphoran)mangan (**2b**): 2.5 g (4.9 mmol) **1a** und 1.3 g (5.0 mmol) PPh₃ werden in 125 ml Toluol unter Rühren ca. 15 h auf 85°C erhitzt und der Reaktionsendpunkt IR-spektroskopisch ermittelt. Anschließend wird noch heiß filtriert (D 3). Nach vollständiger Entfernung des Solvens i. Vak. wird der verbleibende ölige Rückstand in möglichst wenig (ca. 30 ml) CHCl₃ aufgenommen und **2b** durch Zugabe der etwa fünfzehnenfachen Menge Petrolether (Sdb. 30–50°C) bei –30°C ausgefällt. Hellelbe Kristalle vom Schmp. 168°C (aus CHCl₃/n-Hexan). Ausb. 2.4 g (66%). – IR (CCl₄): 2046 s, 1962 s, 1930 m (CO); (KBr): 1031 cm⁻¹, m (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.4–3.8 (m, CH₂Cl);

3.8 – 4.2 (m, OCH_2); 7.2 – 8.2 (m, C_6H_5). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , -35°C): $\delta = 49.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.0$ Hz; PPh_3); 158.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.0$ Hz; PPh_2).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{BrClMnO}_4\text{P}_2$ (745.9) Ber. C 56.36 H 3.92 Mn 7.37 Gef. C 56.57 H 3.85 Mn 7.50

2. *abf-Tricarbonyl-cd-[2-(diphenylphosphinoxy)ethyl-P]-e-(triphenylphosphan)mangan (3b):* 363.2 g 0.9proz. Natriumamalgam (142.0 mmol Natrium) werden mit 120 ml Ether überschichtet. Unter Rühren werden bei -5°C 1.5 g (2.0 mmol) **2b** innerhalb von 2 h zugetropft, wobei sich rasch NaBr und NaCl abscheiden. Man röhrt 30 min und lässt die Halogenide bei -20°C absitzen. Die überstehende Lösung wird mit N_2 in eine Fritte (P 4) gepreßt, deren Boden mit Watte und Seesand bedeckt ist. Nach raschem Filtrieren entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 100 ml *n*-Pentan/Ether (20:1). Filtrieren bei -35°C (D 3, Watte/Seesand) und Abziehen des Solvens i. Vak. bis zur Trockene ergibt hellgelbes **3b**. Ausb. 300 mg (24%). – IR (CCl_4): 2018 s, 1938 sst, 1901 cm^{-1} , m (CO). – ^1H -NMR (CDCl_3 , -30°C): $\delta = 1.1$ – 1.9 (m, MnCH_2); 3.3 – 4.3 (m, OCH_2); 7.2 – 7.9 (m, C_6H_5). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3 , -35°C): $\delta = 75.0$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 22.0$ Hz; PPh_3); 190.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22.0$ Hz; PPh_2). – MS (Feld-desorption, 8 kV): $m/e = 630$ (M^+); 631 ($\text{M} + 1$); 632 ($\text{M} + 2$).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{MnO}_4\text{P}_2$ (630.5) Ber. C 66.67 H 4.64 Mn 8.71 Gef. C 63.60 H 5.45 Mn 7.38

3. *Nachweis von Ethen aus 3b:* Eine bei -10°C abgefüllte Lösung von **3b** (ca. 0.01 mmol in 10 ml *n*-Hexan) wird in einem Headspace-Gläschen zersetzt. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe lässt sich Ethen identifizieren; Temperaturen: Säule 50°C , Injektor 60°C ; Retentionszeit 2.44 min.

- 1) XLIII. Mitteil.: E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 727 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 711 (1984).
- 2) R. J. Puddephatt, Comments Inorg. Chem. **2**, 69 (1982).
- 3) E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 413 (1981); E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, ebenda **114**, 2465 (1981).
- 4) E. Lindner und A. Brösamle, Chem. Ber. **117**, 2730 (1984).
- 5) R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 841.
- 6) R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).
- 7) G. A. Carriedo, V. Riera und J. Santamaria, J. Organomet. Chem. **234**, 175 (1982).
- 8) P. E. Garrou, Chem. Rev. **81**, 229 (1981).

[225/84]