

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, IXL^1

Synthesen, Strukturen und Reaktivität von Phosphan-, Phosphiniden- und Phosphido-Komplexen des Mangans

Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Basile Koumbouris^a, Eberhardt Herdtweck^a, Manfred L. Ziegler^b und Paul Weber^bAnorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 GarchingAnorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 7. Januar 1987

Bei Einwirkung von Monophosphan (PH_3) auf den Solvens-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (1; $\text{Me} = \text{CH}_3$) entsteht der Phosphan-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)$ (2), dessen nahezu tetraedrische Strukturgeometrie die bisher kürzeste bekannte Mangan-Phosphor-Bindung aufweist [$d(\text{Mn}-\text{P}) = 219.1(4)$ pm, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse]. Photolyse des lichtempfindlichen Komplexes 2 führt unter H_2 -Eliminierung zum μ -Phosphiniden-Komplex $(\mu\text{-PH})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (3), während Deprotonierung mittels Kaliumhydrid den salzartigen, extrem hydrolyse- und lichtempfindlichen Phosphido-Komplex $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_2]$ (4) liefert. Als übersichtliche neue Syntheseroute zur Darstellung heterodinuclearer μ -Phosphido-Komplexe stellt sich die Umsetzung von 4 mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ dar; der so zugängliche Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-PH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (5) enthält eine unsubstituierte Phosphido-Brücke (PH_2) als $3e$ -Ligand. Der für 5 röntgenographisch ermittelte kurze $\text{Mn}-\text{P}$ -Abstand von $225.9(2)$ pm lässt auf Mehrfachbindungsanteile schließen (formale Doppelbindung); der $\text{Fe}-\text{P}$ -Abstand von $229.1(2)$ pm ist dagegen eher mit einer Einfachbindung verträglich.

Multiple Bonds Between Main Group Elements and Transition Metals, IXL^1 . – Syntheses, Structures, and Reactivity of Phosphanes, Phosphinidene, and Phosphido Complexes of Manganese

Treatment of the solvent complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (1; $\text{Me} = \text{CH}_3$) with monophosphane (PH_3) yields the phosphane complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)$ (2), the roughly tetrahedral geometry of which compound exhibits the shortest known manganese-to-phosphorus bond length [$d(\text{Mn}-\text{P}) = 219.1(4)$ pm; single-crystal X-ray diffraction study]. Photolysis of the light-sensitive complex 2 gives the dinuclear μ -phosphinidene derivative $(\mu\text{-PH})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (3) with concomitant elimination of hydrogen, while deprotonation of 2 by means of potassium hydride generates the ionic, extremely water- and air-sensitive phosphido complex $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_2]$ (4). The reaction of 4 with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ exemplifies a straightforward new synthetic route to heterodinuclear μ -phosphido complexes: the compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-PH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (5) thus achievable contains the unsubstituted phosphido (PH_2) bridge as a $3e$ donor ligand; the short $\text{Mn}-\text{P}$ distance recorded at $225.9(2)$ pm (X-ray diffraction) points to multiple bond contributions (e.g., formal double bond), with the $\text{Fe}-\text{P}$ distance of $229.1(2)$ pm rather indicating a single bond in accord with the EAN rule.

Zur Einführung substituentenfreier Hauptgruppenelementatome in Übergangsmetall-Komplexe eignen sich häufig die einfachen binären Hydride. So ergeben Germanium-, Zinn-, Arsen-, Selen- und Tellurwasserstoff mit geeigneten Organometall-Fragmenten heteronukleare Komplexe, welche die genannten Elemente als verbrückende Baugruppen (z.B. As_2) enthalten². Im Anschluß an Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten von Monoarsan, AsH_3 , gingen wir der Frage nach, ob bei Einhaltung sonst gleicher Randbedingungen das homologe Monophosphan, PH_3 , ähnlich labil bezüglich der Spaltung der Element-Wasserstoff-Bindungen ist und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse. Dabei wird gezeigt, daß unter den gewählten Bedingungen keine P_1 - und P_x -Liganden entstehen, sondern nur Phosphido- und Phosphiniden-Systeme PH_2 bzw. PH .

A. Präparative Ergebnisse

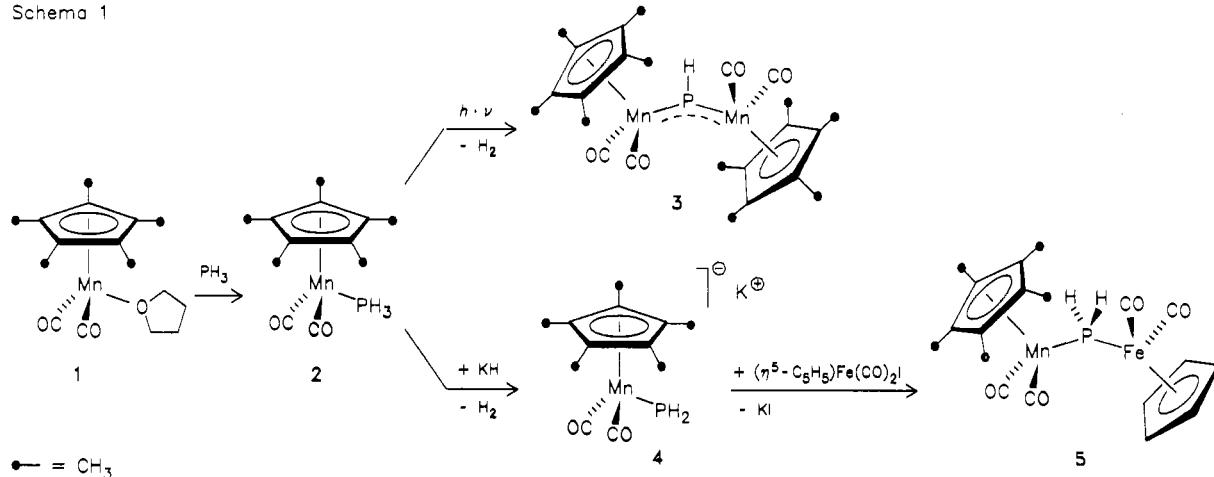
Läßt man auf den Solvens-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (1) Monophosphan bei Raumtemperatur ein-

wirken (Schema 1), so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes in 76% Reinausbeute den Monophosphan-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)$ (2). Das orangefarbene Produkt ist in Inertgasatmosphäre unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur lagerfähig.

Das Infrarot-Spektrum weist neben intensitätsstarken Banden für endständige CO -Gruppen sowohl die Streck- (νPH_3) als auch die Deformationsschwingungen (δPH_3) des koordinierten Monophosphans auf. In den Kernresonanzspektren erscheint der PH_3 -Ligand als Dublett ($^1\text{H-NMR}$) oder Quartett ($^{31}\text{P-NMR}$) mit einer ^1H - ^{31}P -Kopplungskonstante von 310 Hz.

Mit ein- und zweikernigen Phosphan-Komplexen hatten sich insbesondere Fischer et al. befaßt³. Von der formalanalogen Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)$ wurde berichtet, daß sie sich in Lösung bei Raumtemperatur rasch zersetzt³. Dies trifft für den Komplex 2 nicht zu. Seine Stabilität ist vermutlich auf die höhere Elektronendichte des

Schema 1



Metallzentrums zurückzuführen (elektronenschiebende Wirkung der Ringsubstituenten), welche die Rückbindung zu den CO- und PH₃-Liganden verstärkt. Beim elektronenstoß-induzierten Zerfall im Massenspektrometer geht die PH₃-Eliminierung der CO-Abspaltung voran, was erneut den ausgeprägten π -Akzeptorcharakter von Monophosphan dokumentiert (vgl. Abschn. B, Röntgenstrukturanalyse). Analysenreines **2** ist äußerst lichtempfindlich; unter Inertgas aufbewahrte Kristalle von **2** verfärbten sich schon bei Tageslichteinwirkung nach zwei Tagen tiefviolettt.

Photolyse einer THF-Lösung des Phosphan-Komplexes **2** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (150 W) ergibt binnen 30 min eine intensiv violettfarbene Reaktionslösung, aus welcher durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel der zweikernige Phosphiniden-Komplex (μ -PH)-[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$]₂ (**3**) isoliert wird. Spektroskopische Befunde weisen ihm eine symmetrische Molekülstruktur zu. Der verbrückende PH-Ligand wird durch 3z, 4e-Wechselwirkung nach dem Bauprinzip der Huttnerischen Phosphiniden-Komplexe wie z. B. (μ -PR)-[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$]₂ (R = Phenyl, Halogen) stabilisiert⁴⁾.

Lichtinduzierte H₂-Abspaltung aus **2** mit konsekutiver Addition eines zweiten Metallfragmentes bildet eine formale Erklärung für die Entstehung von **3**. Einwirkung der homologen Lewis-Base Monoarsan auf **1** führt über die nicht isolierte Zwischenstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{AsH}_3)$ zum stabilen μ -Arsiniden-Komplex (μ -AsH)-[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$]₂⁵⁾; letzterer ergibt bei thermischer Belastung übersichtlich den Diarsen-Komplex (μ , η^2 -As₂)-[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$]₂⁶⁾. Demgegenüber weist das μ -Phosphiniden-Derivat **3** offensichtlich eine stabile P—H-Funktion auf, weshalb konsekutive P—P-Kupplungsreaktionen hier in den Hintergrund treten.

Der metallfixierte PH₃-Ligand lässt sich deprotonieren: Diese Reaktion gelingt, wenn man **2** in THF-Lösung mit festem Kaliumhydrid behandelt; es tritt dabei spontan heftige H₂-Entwicklung ein, indem die anfänglich orange Farbe der Reaktionslösung nach leuchtend Gelb umschlägt. Nach Entfernung des überschüssigen Kaliumhydrids isoliert man das Komplexsalz K[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_2$] (**4**) als gelbes, pyrophores (!) Pulver. Das Vorliegen eines anionischen Komplexes wird bereits aus dem Flüssigfilm-Infrarotspektrum deutlich; die νCO-Banden sind nämlich gegenüber der

neutralen Vorstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)$ (**2**) um 110 bis 130 cm⁻¹ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Im Gegensatz zu anderen lithiierten Phosphan-Komplexen des vorliegenden Typs, welche sich schon oberhalb -20°C zersetzen⁷⁾, ist der extrem hydrolyse- und luftempfindliche Phosphido-Komplex **4** unter Inertgas bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig. Mit entgastem Wasser lässt er sich wieder in seine neutrale Vorstufe **2** zurückführen.

In der metallorganischen Chemie sind auch zweikernige Übergangsmetall-Komplexe mit Phosphido-Brücken von großem Interesse⁸⁾, nicht zuletzt wegen ihrer Fähigkeit zur stabilen Verklammerung katalytseaktiver Metallzentren. Durch den Einsatz von **4** in Salzmetathese-Reaktionen mit geeigneten Komplexen haben wir die Synthesemethoden für solche Komplexverbindungen erweitert: Setzt man äquimolare Mengen von **4** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ in Tetrahydrofuran-Lösung miteinander um, so erfolgt unter Trübung der Reaktionslösung (Kaliumiodid-Niederschlag) rasche Reaktion zum zweikernigen μ -Phosphido-Komplex **5**. In **5** hält die als 3e-Ligand fungierende PH₂-Brücke zwei unterschiedliche Metallzentren zusammen. Die formale Mn—P-Doppelbindung ist mit dem röntgenstrukturanalytisch ermittelten kurzen Bindungsabstand von 225.9(2) pm gut verträglich (Abschn. C). Im Kernresonanzspektrum erscheinen alle Signale infolge P-H-Kopplungen aufgespalten. Man beobachtet außerdem Verdopplung aller Signalsätze, was auf das Vorliegen von Rotationsisomeren schließen lässt. Dies ist verständlich, da die Mn—P-Bindung Mehrfachbindungsanteile besitzt, die freie Rotation des $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmentes um die Mn—P-Achse also eingeschränkt ist.

Das für **5** verwirklichte Syntheseprinzip heterodinuclearer μ -Phosphido-Komplexe ist auch auf Derivate anwendbar: Das Komplexsalz $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})]\text{PF}_6$ reagiert mit **4** zum zweikernigen μ -Phosphido-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{-PH}_2)[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**6**)¹⁵⁾, der dieselbe Strukturgeometrie wie **5** besitzt und sich von diesem lediglich durch die Substituenten des eisenständigen Ringliganden unterscheidet.

B. Molekülstruktur des Monophosphan-Komplexes **2** (M. L. Ziegler, P. Weber)

Die Geometrie des Monophosphan-Komplexes **2** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Tab. 1

und 2); die Wasserstoffatome wurden allerdings nicht lokalisiert¹⁶⁾.

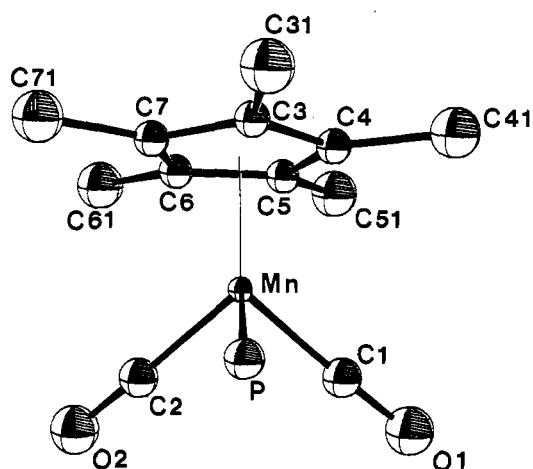


Abb. 1. Molekülstruktur des Monophosphan-Komplexes 2 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide der Mn- und P-Atome entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

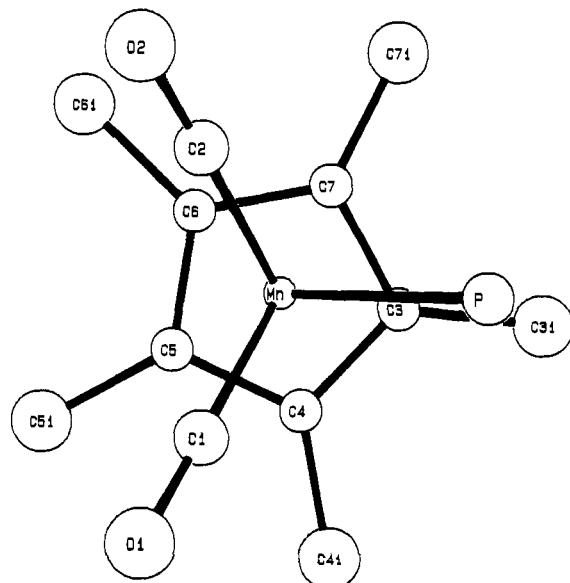


Abb. 2. Projektionszeichnung der Molekülstruktur des PH₃-Komplexes 2 in Richtung auf den zentrisch gebundenen C₅Me₅-Liganden

Wie Abb. 1 und 2 zeigen, ist das Metallzentrum annähernd tetraedrisch koordiniert; die Winkelsumme des MnPC₂-Fragments beträgt 276.8°.

Besonderes Interesse verdient nur die Mangan-Phosphor-Bindungslänge, die mit 219.1(4) pm erheblich kürzer als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien ist⁹⁾ (vgl. Abschn. C).

Offensichtlich verursacht der π -gebundene Ringligand eine hohe Elektronendichte am Metallatom, die eine starke Rückbindung der *d*-Orbitale des Metalls mit den unbesetzten *p*-Orbitalen des Phosphoratoms nach sich zieht. Hieraus resultiert eine Mn—P-Bindungsordnung, die deutlich größer als 1 ist. In vergleichbaren PH₃-Komplexen beläuft sich der Metall-Phosphor-Abstand zwischen 227.5 und 234.6

pm¹⁰⁾. Der in 2 röntgenographisch ermittelte Mn—P-Abstand ist also der bislang kürzeste in Molekülen des vierbindigen Phosphors.

Tab. 1. Ausgewählte Molekülparameter des Monophosphan-Komplexes 2

	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [grad]
Mn-P	219.1(4)	
Mn-C1	175.4(13)	P-Mn-C1 91.1(4)
Mn-C3	217.6(13)	P-Mn-C2 92.3(5)
Mn-C4	212.5(11)	C1-Mn-C2 93.4(7)
Mn-C5	211.7(9)	
Mn-C6	210.7(12)	Mn-C1-O1 176.5(1.0)
Mn-C7	214.8(12)	Mn-C2-O2 175.5(1.3)
C1-O1	117.3(16)	
C2-O2	114.1(18)	

Tab. 2. Atomkoordinaten des Monophosphan-Komplexes 2

Atom	x	y	z	U _{equiv} *
Mn	0.1063(2)	0.0767(1)	0.2543(1)	0.043(1)
P	0.0371(5)	0.1536(3)	0.1006(3)	0.073(2)
C3	0.386(2)	0.090(1)	0.240(1)	0.050(3)
C4	0.353(2)	0.121(1)	0.344(1)	0.050(3)
C5	0.285(1)	0.048(1)	0.401(1)	0.045(3)
C6	0.275(2)	-0.026(1)	0.329(1)	0.058(4)
C7	0.334(2)	-0.001(1)	0.231(1)	0.054(4)
C41	0.398(2)	0.214(1)	0.390(1)	0.080(4)
C31	0.473(2)	0.140(1)	0.157(1)	0.090(5)
C51	0.253(2)	0.049(1)	0.520(1)	0.072(4)
O1	-0.110(1)	0.193(1)	0.373(1)	0.083(3)
O2	-0.171(1)	-0.056(1)	0.195(1)	0.106(3)
C1	-0.027(2)	0.147(1)	0.322(1)	0.062(4)
C2	-0.065(2)	-0.002(1)	0.215(1)	0.084(5)
C71	0.353(2)	-0.060(1)	0.134(1)	0.095(5)
C61	-0.225(2)	0.377(1)	0.140(1)	0.090(4)

* Alle Atome außer Mn und P sind isotrop verfeinert. U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U-Matrix.

C. Molekülstruktur des μ -Phosphido-Komplexes 5

(E. Herdtweck)

Die Verbindung 5 kristallisiert aus *n*-Hexan bei -30°C monoklin in der Raumgruppe *P2₁/c* mit Z = 4. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt¹⁷⁾. Wie Abb. 3 zeigt, setzt sich das Molekül aus den Fragmenten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ zusammen, die über das offenbar tetraedrisch konfigurierte Phosphoratom verbrückt sind (Fe,P,Mn-Winkel 127.5°). Insbesondere die phosphorstabilen Wasserstoffatome konnten aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht lokalisiert werden, doch ergibt sich

deren Existenz schlüssig aus dem Syntheseweg (Schema 1) und den ^1H -NMR- bzw. ^{31}P -NMR-Spektren (vgl. Experimenteller Teil).

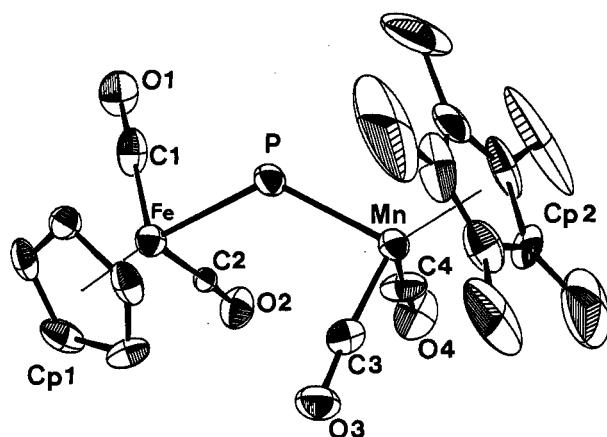


Abb. 3 Molekülstruktur des heterodinuklearen μ -Phosphido-Komplexes 5 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide aller Atome entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 3. Ausgewählte Molekülparameter des Phosphido-Komplexes 5^{a)}

Bindungsängen [pm]					
Fe-P	229.1(2)	C1-O1	118.7(9)	C3-O3	191.1(8)
Mn-P	225.9(2)	C2-O2	121.0(9)	C4-O4	121.7(10)
Fe-C1	173.1(10)	Mn-C3	174.6(9)	Fe-Cp1	171.8
Fe-C2	168.7(8)	Mn-C4	172.5(10)	Mn-Cp2	177.2

Bindungswinkel [grad]			
Fe-P-Mn	127.5(1)	Mn-C4-O4	175.4(8)
Fe-C1-O1	179.2(6)	C3-Mn-C4	93.2(4)
Fe-C2-O2	174.6(6)	P-Mn-C3	93.8(3)
C1-Fe-C2	91.6(4)	P-Mn-C4	93.7(3)
P-Fe-C1	89.4(3)	Cp1-Fe-P	120.20
P-Fe-C2	89.7(2)	Cp2-Mn-P	121.88
Mn-C3-O3	175.8(7)		

Torsionswinkel [grad]	
Cp1-Fe-P-Mn	80.2
Cp2-Mn-P-Fe	-170.5

^{a)} Cp ist der Mittelpunkt des entsprechenden Ringliganden.

Die PH_2 -Brücke überspannt die beiden Metallatome mit einem Winkel von $127.5(1)^\circ$. Die Metall-Phosphor-Abstände sind mit 229.1(2) pm [Fe-P] und 225.9(2) pm [Mn-P] in ihren Absolutwerten einander sehr ähnlich. Berücksichtigt man aber die unterschiedlichen Kovalenzradien der beiden Metalle, so wird für die Mangan-Phosphor-Bindung eine wesentlich höhere Bindungsordnung sichtbar. Die metallischen Kovalenzradien sind für Mangan zu 137 bzw. für Eisen zu 126 pm angegeben¹¹⁾. Mit dem Radius des Phosphors (110 pm) errechnen sich daraus Einfachbindungsabstände von 247 bzw. 236 pm. Der ermittelte Mn-P-Ab-

Tab. 4. Atomkoordinaten des μ -Phosphido-Komplexes 5

Atom	x	y	z	B_{equiv} *
Fe	0.3855(1)	0.1040(2)	0.3503(1)	2.72(4)
Mn	0.2226(1)	-0.0708(3)	0.1209(1)	2.81(5)
P	0.2570(2)	0.0699(5)	0.2572(3)	2.89(8)
O1	0.314(1)	0.384(1)	0.019(1)	4.8(3)
O2	0.410(1)	-0.234(1)	0.372(1)	4.3(3)
O3	0.370(1)	0.013(1)	0.050(1)	4.5(3)
O4	0.288(1)	-0.377(1)	0.200(1)	5.6(3)
C1	0.342(1)	0.110(2)	0.450(1)	3.7(4)
C2	0.397(1)	-0.094(1)	0.359(1)	1.7(2)*
C3	0.312(1)	-0.018(2)	0.082(1)	3.0(3)
C4	0.264(1)	-0.247(2)	0.169(1)	4.1(3)
C11	0.405(1)	0.342(2)	0.335(9)	2.9(3)*
C12	0.471(1)	0.283(2)	0.399(1)	3.5(4)
C13	0.509(1)	0.162(2)	0.357(1)	4.4(4)
C14	0.467(1)	0.151(2)	0.259(1)	3.8(4)
C15	0.405(1)	0.267(2)	0.246(1)	3.4(3)
C21	0.138(1)	-0.178(2)	0.008(1)	4.2(4)
C22	0.101(1)	-0.168(2)	0.093(1)	5.5(4)
C23	0.095(1)	-0.012(2)	0.109(1)	6.0(5)
C24	0.126(1)	0.074(2)	0.047(1)	6.8(5)
C25	0.154(1)	-0.027(2)	-0.017(1)	4.9(4)
C31	0.150(1)	-0.322(3)	-0.038(2)	13.6(9)
C32	0.068(1)	-0.303(4)	0.138(2)	18.0(9)
C33	0.054(1)	0.057(6)	0.186(2)	22.0(11)
C34	0.121(1)	0.240(5)	0.048(2)	19.0(11)
C35	0.187(1)	0.023(4)	-0.105(1)	10.8(8)

* Alle mit * gekennzeichneten Atome sind isotrop verfeinert. B_{equiv} ist definiert als $4/3[a^2B(1,1) + \dots + ab \cdot (\cos\gamma) B(1,2) + \dots]$ in \AA^2 .

stand im PH_2 -Komplex 5 ist um 21 pm (!) kürzer und besitzt somit Mehrfachbindungscharakter. Zur Erzielung der elektronischen Absättigung des FePMn -Systems fungiert die PH_2 -Brücke gegenüber dem 17e-Fragment ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$) als 1e-Ligand, während sie dem 16e-Fragment ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2$) zwei Elektronen zur Bindungsbildung beisteuern muß.

Die beiden zentral gebundenen Ring-Liganden nehmen bezüglich der FePMn -Ebene zueinander *cis*-Position ein. Die Bindungswinkel zwischen den jeweiligen Metall-Carbonyl- und den Metall-Phosphor-Gruppen weichen wenig von der Orthogonalität ab.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Fa. Procter & Gamble, wofür wir an dieser Stelle danken. Der Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für die kostenlose Überlassung eines Druckzylinders Monophosphan.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absolutierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Analysenreine Proben der

neuen Komplexverbindungen für Infrarot- und Kernresonanz-Messungen wurden entweder an einer Hochvakuum-Apparatur (Endvakuum ca. 5×10^{-6} Torr) oder in einer Hochleistungs-Glovebox (Fa. Braun, Typ MB 200; O₂-Gehalt < 3 ppm) bereitet. Um jegliche durch Luftsauerstoff bedingte Zersetzung während der Messungen zu vermeiden, wurden die NMR-Proben in abgeschmolzenen Röhrchen spektroskopiert. — NMR: Jeol-JNM-GX 270. — IR: Nicolet FT-Infrarotspektrometer, Modell 5-DX. — EI-MS: Varian 311 A. — Zur säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 als stationäre Phase verwendet (Fa. Merck, Akt. II — III, Art.-Nr. 7734. — Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20) und sind nicht korrigiert.

Ausgangsverbindungen: ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂I¹²) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-(CO)₃¹³). Photoreaktionen [Synthese des Eduktes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Mn(CO)₂(THF) (1)] wurden unter Verwendung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners (TQ 150, Original Hanau Quarzlampegesellschaft mbH) ausgeführt; die Bestrahlungsapparatur ist in Lit.¹⁴ beschrieben. Monophosphan wurde aus einer Stahlflasche (Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack) entnommen. Wegen der *außerdentlichen Giftigkeit von Monophosphan* darf es nur in einem gut ziehenden Abzug gehandhabt werden, wobei die einschlägigen Sicherheitsvorschriften zu beachten sind. *Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind ferner unter Lichtausschluß durchzuführen.*

1) *Dicarbonyl($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)-phosphan-mangan* (2): Eine Lösung von 1.14 g (3.6 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Mn(CO)₂(THF) (1) in 150 ml THF wird unter kräftigem magnetischem Rühren bei Raumtemp. einer Monophosphan-Atmosphäre ausgesetzt. Nach ca. 3 h hat die ursprünglich rote Lösung einen orangefarbenen Farbton angenommen und wird dann i. Ölpumpenvak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und auf eine mit Kieselgel/*n*-Hexan beschickte Chromatographiersäule aufgetragen (Säule 60 × 1.3 cm, +10 °C). Mit *n*-Hexan/Toluol (5:1) eluiert man wenig ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Mn(CO)₃. Das Produkt wird mit *n*-Hexan/Toluol (10:1) als orangefarbene Zone eluiert und aus *n*-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Ausb. 780 mg (76%). Schmp. 75°C. — IR (cm⁻¹): 1926 sst, 1860 st (vCO), 2344 s, 2307 s (vPH), 1035 st (δPH) [KBr]. — 1H-NMR (270 MHz, 25 °C, C₆D₆): Isomeres a) δ (C₅Me₅) 1.71, 1.72 [d, 15H, J_{P-H} = 1.1 Hz], δ (PH₂) 3.02, 3.98 [d, 2H, J_{P-H} = 261 Hz], δ (C₅H₅) 4.29, 4.28 [d, 5H, J_{P-H} = 1.5 Hz]; Isomeres b) δ (C₅Me₅) 1.76, 1.77 [d, 15H, J_{P-H} = 0.73 Hz], δ (PH₂) 3.14, 4.13 [d, 2H, J_{P-H} = 265 Hz], δ (C₅H₅) 4.25, 4.26 [d, 5H, J_{P-H} = 1.8 Hz]. — ³¹P{¹H}-NMR (270 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -80.25 [q, PH₃, ¹J(P,H) = 310 Hz].

C₁₂H₁₈MnO₂P (280.2) Ber. C 51.44 H 6.47 Mn 19.60 P 11.05
Gef. C 50.79 H 6.46 Mn 19.55 P 10.98
Molmasse 280 (EI-MS)

2) *μ -(Phosphiniden)-bis/dicarbonyl($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)mangan* (3): 280 mg (1.0 mmol) 2 werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner 30 min bei Raumtemp. bestrahlt. Die anfangs orange Reaktionslösung färbt sich sofort intensiv violett. Sie wird anschließend i. Ölpumpenvak. zur Trockne eingeengt und der violette, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Mit Toluol/Diethylether (5:1) eluiert man 3 als langgezogene violette Zone. Umkristallisation aus wenig *n*-Hexan bei -35°C ergibt violette Kristalle. Ausb. 150 mg (29%). Zers.-P. ca. 160°C. — IR (vCO, cm⁻¹): 1961 st, 1943 Sch, 1918 sst, 1896 st [KBr].

C₂₄H₃₁Mn₂O₄P (524.4) Ber. C 54.97 H 5.96 Mn 20.95 P 5.91
Gef. C 53.94 H 5.76 Mn 20.87 P 6.03
Molmasse 524 (EI-MS)

3) *Kalium-/dicarbonyl($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)-phosphidomanganat* (4): 280 mg (1.0 mmol) 2 werden in 20 ml THF gelöst und mit 40 mg (1.0 mmol) Kaliumhydrid versetzt. Die Reaktions-

lösung färbt sich spontan leuchtend gelb und wird zur Trockne eingeengt. Den gelben Rückstand wäscht man zweimal mit je 10 ml Diethylether. Leuchtend gelbes pyrophores Pulver, unlöslich in *n*-Hexan und Diethylether, gut löslich in THF. Ausb. nahezu quantitativ. — IR (vCO, cm⁻¹): 1796 Sch, 1773 sst, 1770 sst [THF].

4) *Dicarbonyl/dicarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)-eisen/($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)- μ -phosphido-mangan* (5): 318 mg (1.0 mmol) 4 in 10 ml THF werden mit einer Lösung aus 303 mg (1.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂I in 10 ml THF versetzt. Die gelbe Reaktionslösung schlägt sofort nach Dunkelrot um. Man beobachtet die Bildung eines farblosen Niederschlags (KI). Nach dem Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über eine mit Kieselgel/*n*-Hexan belegte, kurze Fritte (Ø 2.5 cm) abfiltriert. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingeengt und der verbleibende Rückstand an einer mit Kieselgel/*n*-Hexan beschickten Säule chromatographiert. Mit *n*-Hexan/Toluol eluiert man das Produkt 5 als dunkelrote Zone. Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -35°C liefert rote glänzende Nadeln von 5. Ausb. 400 mg (88%). Schmp. 95°C. — IR (vCO, cm⁻¹): 2019 st, 1970 sst, 1902 sst, 1841 sst [THF]; 1835 sst, 2015 st, 1968 sst, 1892 st [KBr]. — ¹H-NMR (270 MHz, 25 °C, C₆D₆): Isomeres a) δ (C₅Me₅) 1.71, 1.72 [d, 15H, J_{P-H} = 1.1 Hz], δ (PH₂) 3.02, 3.98 [d, 2H, J_{P-H} = 261 Hz], δ (C₅H₅) 4.29, 4.28 [d, 5H, J_{P-H} = 1.5 Hz]; Isomeres b) δ (C₅Me₅) 1.76, 1.77 [d, 15H, J_{P-H} = 0.73 Hz], δ (PH₂) 3.14, 4.13 [d, 2H, J_{P-H} = 265 Hz], δ (C₅H₅) 4.25, 4.26 [d, 5H, J_{P-H} = 1.8 Hz].

C₁₉H₂₂FeMnO₄P (456.1)

Ber. C 50.03 H 4.86 Fe 12.24 Mn 12.04 P 6.79

Gef. C 49.87 H 4.78 Fe 12.39 Mn 12.31 P 6.76

Molmasse 456 (EI-MS)

5) *Röntgenstrukturanalyse des Monophosphan-Komplexes* 2 (M. L. Ziegler, P. Weber): Orangefarbene Kristalle, 0.2 × 0.3 × 0.4 mm; monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a = 763.6(4), b = 1486.1(1), c = 1225.1(6) pm, α = γ = 90°, β = 99.16(4), V = 1372 · 10⁶ pm³, Z = 4; M = 280.2; T = 25°C; d (röntg.) = 1.356 g · cm⁻³; Stoe-Siemens- und Syntex-R3-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, λ = 71.07 pm (Mo-K_α), Meßbereich 2.5° ≤ 2Θ ≤ 60°; h (0/11), k (0/21), l (-17/17); 965 unabhängige Reflexe mit I > 2.5σ(I); opt. Kristalldicke t (opt.) = 0.098 cm; Strukturlösung nach Patterson- und Fourier-Methoden, empirische Absorptionskorrektur (5 Reflexe); alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet (Programm HFIX) und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; μ = 10.23 cm⁻¹; R (aniso) = 0.065; R_w = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ = 0.055.

6) *Röntgenstrukturanalyse des Phosphido-Komplexes* 5 (E. Herdtweck): Blutrote Plättchen, 0.03 × 0.50 × 0.10 mm; monoklin, Raumgruppe P2₁/c (IT-Nr. 14); a = 1663(2), b = 845(1), c = 1436(2) pm, β = 102.0(1)°, V = 1974 · 10⁶ pm³, Z = 4; M = 456.1; T = -80°C; d (röntg.) = 1.53 g · cm⁻³; F_{000} = 936; CAD-4 (Enraf-Nonius, Graphit-Monochromator, λ = 71.07 pm (Mo-K_α), Meßbereich: 1° ≤ Θ ≤ 20°, t (max) = 60 s, h (-16/16), k (0/8), l (0/13), 1252 unabhängige Reflexe, davon 1065 beobachtet mit I > 3.0 σ(I), Strukturlösung nach Patterson-Methode, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; numerische Flächenabsorption, μ = 14.5 cm⁻¹; Einheitsgewichte; R = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ = 0.054; R_w = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ = 0.058; $\Delta e_o / \text{Å}^3$ = 0.63.

CAS-Registry-Nummern

1: 86155-78-4 / 2: 107354-42-7 / 3: 107354-43-8 / 4: 107354-44-9 / 5: 107354-45-0 / ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂I: 12078-28-3 / Phosphin: 7803-51-2

- ¹⁾ 38. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, im Druck (1987).
- ²⁾ Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.
- ³⁾ ^{3a)} E. O. Fischer, E. Louis, R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **80** (1968) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 137. — ^{3b)} E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) P9. — ^{3c)} E. O. Fischer, E. Louis, C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **81** (1969) 397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 377. — ^{3d)} E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2547. — ^{3e)} E. Louis, *Dissertation*, Techn. Hochschule München, 1969.
- ⁴⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 705.
- ⁵⁾ W. A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **86** (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 812.
- ⁶⁾ W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, Th. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2472.
- ⁷⁾ M. Höfler, H. Hausmann, A. Schneider, *Z. Naturforsch. Teil B*, **33** (1978) 1559.
- ⁸⁾ S. Rosenberg, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **4** (1985) 1148, und dort zit. Lit.
- ⁹⁾ ^{9a)} Pauling gibt als Metall-Einfachbindungsradius für Mangan den Wert 117.6 pm an^{11b)}, nach der in Lit.^{9b)} (*Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363) geführten Diskussion ist der kovalente 1^o-Radius von Mangan in niedrigwertigen Verbindungen sicher größer und im Bereich um 130–133 pm angesiedelt. — ^{9b)} W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} G. Huttner, S. Schelle, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1** (1971) 69. — ^{10b)} G. Huttner, S. Schelle, *J. Organomet. Chem.* **47** (1973) 383; **19** (1969) P9.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., S. 289 und 1288 (Tab. 7.4 und 29.5), Clarendon Press, Oxford 1984. — ^{11b)} L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- ¹²⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfle, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. B., S. 1953, Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- ¹³⁾ I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* **117** (1984) 434.
- ¹⁴⁾ Lit.¹²⁾, S. 1805.
- ¹⁵⁾ B. Koumbouris, *Dissertation*, Techn. Univ. München, 1986.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52241, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52347, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4/87]