

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXIX^[1a]

Synthese eines Diphosphamanganacyclopentens durch Alkin-Insertion in die Mn–P-Bindung eines Diphosphamanganacyclopropan

Ekkehard Lindner*, Monika Darmuth, Riad Fawzi und Manfred Steimann

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

Eingegangen am 16. Juni 1992

Key Words: Mn–P Bond / Alkyne insertion / Diphosphamanganacyclopentene

Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties and Reactions, LXXIX^[1a]. – Synthesis of a Diphosphamanganacyclopentene by Alkyne Insertion into the Mn–P Bond of a Diphosphamanganacyclopropane

Insertion of the alkyne $ZC\equiv CZ$ with $Z = CO_2Me$ into the Mn–P bond of the diphosphamanganacyclopropane $(OC)_4Mn-PPh_2-PAr$ (**1**) [$Ar = 2,4,6-(tBu)_3C_6H_2$] results in the formation of the thermally and kinetically stable diphosphamanganacyclopentene $(OC)_4Mn-PPh_2-PAr-C(CO_2Me)=C(CO_2Me)$ (**2**). According to an X-ray structural analysis **2** crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $Z = 4$.

manganacyclopentene $(OC)_4Mn-PPh_2-PAr-C(CO_2Me)=C(CO_2Me)$ (**2**). According to an X-ray structural analysis **2** crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $Z = 4$.

Wie mehrfach gezeigt werden konnte, eignet sich die $P\equiv S$ -Funktion in Thiaphosphametallacyclopropanen für Cyclocotrimerisierungen mit Alkinen^[2]. Durch oxidativen oder hydrolytischen Abbau der dabei entstehenden Cyclocotrimerisate sind Thiophene bzw. Furane zugänglich^[3,4]. Im ersten Reaktionsschritt dieser Mischcyclocotrimerisierung findet bevorzugt eine Alkin-Insertion in die M–P-Bindung des dreigliedrigen, $P\equiv S$ -haltigen Ringsystems statt. Aber auch eine Einschlebung des Alkins in die M–S-Bindung wurde gefunden unter der Bildung der P-isomeren Thiaphosphametallacyclopentene^[3]. Mit dem Heteroalkin $tBuC\equiv P$ beobachteten wir kürzlich erstmals auch eine Spaltung der $P\equiv S$ -Bindung^[5]. Da zwischen Schwefel und dem Phosphandiylrest eine isolobale Beziehung besteht, untersuchten wir auch das Verhalten der Diphosphametallacyclopropane $(OC)_4Mn-PR_1^1-PR_2^2$ gegenüber aktivierten Alkinen, wobei hier bevorzugt eine Insertion in die P–P-Bindung eintritt^[1b,6]. Unser Interesse galt nun der Frage, ob die Alkineinschiebung auch in eine der beiden Metall-Phosphor-Bindungen möglich ist.

Reduziert man die sterische Belastung des metallorganischen Fragments, so stellt man im Gegensatz zum System $[Mo]-PPh_2-PAr$ /Alkin $\{[Mo] = (\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2, Ar = 2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2, Alkin = (CCO_2Me)_2\}$ ^[6] bei der Einwirkung von

$(OC)_4Mn-PPh_2-PAr$ (**1**) auf $(CCO_2Me)_2$ tatsächlich eine Spaltung der Mn–P-Bindung fest unter Bildung des neuartigen fünfgliedrigen Ringsystems $(OC)_4Mn-PPh_2-PAr-C(CO_2Me)=C(CO_2Me)$ (**2**). Thermisch und wegen des großen sterischen Anspruchs der Substituenten am Phosphor auch kinetisch stabiles, gelbes **2** ist schwerlöslich in unpolaren organischen Solvenzien, leicht löslich dagegen in polaren Mitteln. Das Felddesorptions-Massenspektrum bestätigt die molekulare Zusammensetzung von **2**. Im 5- μm -Bereich des IR-Spektrums von **2** (in KBr) treten vier $C\equiv O$ -Banden auf, die gegenüber denjenigen von **1** deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben sind^[7].

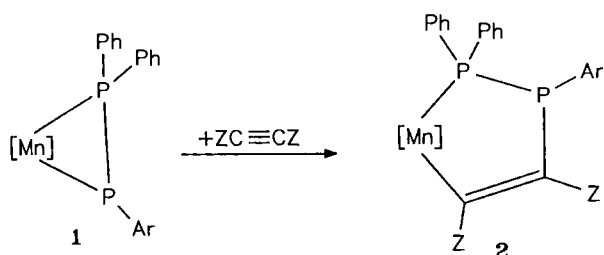
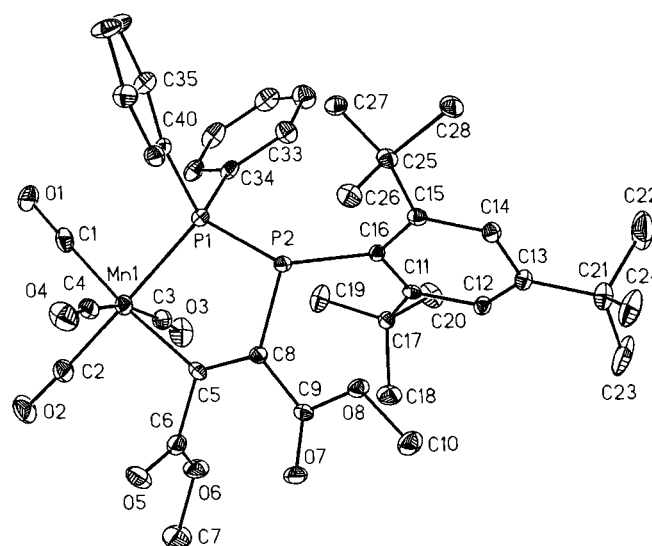
 $[Mn] = (OC)_4Mn$ $Ar = 2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2$ $Z = CO_2Me$ 

Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Verbindung **2**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Mn–P1 232.7(1), P1–P2 223.3(1), P2–C8 183.0(4), C8–C5 135.3(5), C5–Mn 207.2(4); Mn–P1–P2 104.7(1), P1–P2–C8 95.8(1), P2–C8–C5 122.5(3), C8–C5–Mn 127.8(3), C5–Mn–P1 86.2(1)

Die Struktur des Heterocyclus wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (vgl. Abb. 1). Das Ringgerüst ist nahezu planar, die Summe der Innenwinkel beträgt 537° . Die P1–P2- und Mn–P1-Distanzen entsprechen Einfachbindungen und sind gegenüber den entsprechenden Abständen eines vergleichbaren Dreirings vom Typ 1 verlängert^[1b]. Die C–C-Funktion besitzt den erwarteten Abstand einer Doppelbindung. Die Abweichung der axialen Carbonylliganden von der idealen oktaedrischen Struktur läßt sich mit dem elektropositiven Charakter der Mn-gebundenen C₂-Einheit im Ring erklären^[8].

Tab. 1. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [Å²] der Atome von **2**. $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn1	0.7706(1)	0.8716(1)	0.1001(1)	0.035(1)
P1	0.6707(1)	0.9714(1)	0.1608(1)	0.028(1)
P2	0.7885(1)	1.0809(1)	0.1851(1)	0.025(1)
C1	0.6654(4)	0.7878(3)	0.1165(2)	0.045(2)
O1	0.5994(3)	0.7353(2)	0.1287(2)	0.063(1)
C2	0.8455(4)	0.7910(3)	0.0523(2)	0.049(2)
O2	0.8891(3)	0.7383(2)	0.0229(2)	0.071(1)
C3	0.7115(3)	0.9164(3)	0.0274(2)	0.043(2)
O3	0.6817(3)	0.9406(2)	-0.0194(2)	0.065(1)
C4	0.8566(4)	0.8365(3)	0.1648(2)	0.041(2)
O4	0.9157(3)	0.8131(2)	0.2019(2)	0.065(1)
C5	0.8864(3)	0.9734(2)	0.0946(2)	0.029(1)
C6	0.9821(4)	0.9479(3)	0.0566(2)	0.041(2)
O5	1.0583(3)	0.9032(2)	0.0742(2)	0.063(1)
O6	0.9658(2)	0.9713(2)	-0.0025(1)	0.053(1)
C7	1.0530(5)	0.9472(4)	-0.0439(3)	0.077(2)
C8	0.8886(3)	1.0526(2)	0.1257(2)	0.028(1)
C9	0.9867(3)	1.1115(3)	0.1218(2)	0.029(1)
O7	1.0587(2)	1.1032(2)	0.0848(1)	0.045(1)
O8	0.9865(2)	1.1777(2)	0.1636(1)	0.034(1)
C10	1.0735(4)	1.2419(3)	0.1590(2)	0.051(2)
C11	0.7600(3)	1.2559(2)	0.1244(2)	0.025(1)
C12	0.7891(3)	1.3474(2)	0.1299(2)	0.030(1)
C13	0.8064(3)	1.3908(2)	0.1850(2)	0.032(1)
C14	0.7857(3)	1.3408(2)	0.2379(2)	0.031(1)
C15	0.7602(3)	1.2486(2)	0.2376(2)	0.027(1)
C16	0.7546(3)	1.2039(2)	0.1789(2)	0.023(1)
C17	0.7350(3)	1.2297(2)	0.0567(2)	0.029(1)
C18	0.8389(4)	1.2348(3)	0.0172(2)	0.050(2)
C19	0.6832(4)	1.1373(3)	0.0467(2)	0.049(2)
C20	0.6518(4)	1.2968(3)	0.0313(2)	0.052(2)
C21	0.8389(4)	1.4908(3)	0.1898(2)	0.044(2)
C22	0.7356(6)	1.5446(3)	0.2087(4)	0.101(3)
C23	0.8793(7)	1.5277(4)	0.1308(3)	0.105(3)
C24	0.9203(5)	1.5051(3)	0.2398(2)	0.023(2)
C25	0.7403(3)	1.2047(2)	0.3016(2)	0.032(1)
C26	0.8425(3)	1.1557(3)	0.3244(2)	0.038(1)
C27	0.6407(3)	1.1425(3)	0.3002(2)	0.037(1)
C28	0.7131(4)	1.2769(3)	0.3511(2)	0.041(1)
C29	0.4790(2)	0.9545(2)	0.0914(1)	0.040(1)
C30	0.3740	0.9794	0.0733	0.054(2)
C31	0.3255	1.0566	0.0980	0.056(2)
C32	0.3820	1.1090	0.1407	0.056(2)
C33	0.4870	1.0842	0.1589	0.045(2)
C34	0.5355	1.0069	0.1342	0.034(1)
C35	0.5334(2)	0.8972(2)	0.2516(1)	0.038(2)
C36	0.5090	0.8646	0.3102	0.053(2)
C37	0.5906	0.8593	0.3548	0.051(2)
C38	0.6967	0.8866	0.3408	0.040(2)
C39	0.7211	0.9192	0.2822	0.035(1)
C40	0.6395	0.9246	0.2376	0.027(1)

Mit der Synthese von **2** gelang bei einem PR₂¹–PR₂²-haltigen Metallkomplex erstmals ein analoger Schritt wie er in der zur Cyclocotrimerisierung mit Alkinen befähigten P≡S-Chemie beobachtet wurde.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff unter gereinigtem Argon. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel^[9]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt. Die Darstellung der Ausgangsverbindung **1** erfolgte nach Literaturvorschrift^[7].

MS (FD): Finnigan MAT 711A, modifiziert von Fa. AMD (8 kV, 60°C). – IR: Bruker IFS 48. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106.

3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-diphenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,2-diphospha-3-mangana-4-cyclopenten-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**2**): Zu 30 ml einer n-Hexan-Lösung von 104 mg (0.17 mmol) **1** werden 148 mg (1.04 mmol) (CCO₂Me)₂ gegeben. Man erhitzt 24 h unter Rückfluß und läßt bis zur Kristallisation von **2** bei 25°C weiterreagieren. Nach Filtrieren (D3) wird der Rückstand mehrmals mit je 2 ml n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.1 mg (<1%), Schmp. 92°C. – MS (FD), m/z: 770 [M⁺]. – IR (cm⁻¹, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2072, 2003, 1992, 1958 (C≡O).

C₄₀H₄₅MnO₈P₂ (770.6) Ber. C 62.34 H 5.89
Gef. C 62.72 H 5.48

Röntgenstrukturanalyse von **2**^[10]: Einkristall aus n-Hexan: 0.4 × 0.5 × 0.5 mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo-K_α (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å). C₄₀H₄₅MnO₈P₂; Molmasse 770.6; Raumgruppe P2₁2₁2₁; Gitterkonstanten a = 1225.7(2), b = 1478.6(3), c = 2174.5(3) pm; d_{ber.} = 1.299 g/cm³, V = 3941(1) · 10⁶ pm³, Z = 4, μ (Mo-K_α) = 0.448 mm⁻¹; Meßbereich 2 Θ_{max} = 40°; Scan = ω ; Scangeschwindigkeit variabel; h, k, l –11 → 11, –14 → 14, –20 → 20; Gesamtzahl der Reflexe 14656; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit I ≥ 2 σ (I) 3432; verfeinerte Parameter 436; Absorptionskorrektur empirisch (PSI-Scan); min. bzw. max. Transmission 0.469 bzw. 0.508. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese^[11]. Alle Atome (außer H) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert und die Phenylringe als starre Gruppen behandelt. Der R-Wert ergab 0.028 (R_w = 0.030). Die Lageparameter von **2** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

[1] [14] LXXXVIII. Mitteilung: E. Lindner, A. Nothdurft, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 213–224. – [15] LXXX. Mitteilung: E. Lindner, M. Darmuth, H. A. Mayer, R. Fawzi, C. Maichle, M. Steimann, *Chem. Ber.*, im Druck.

[2] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 237–279.

[3] E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 783–790; E. Lindner, V. Käss, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 448–450.

[4] E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 53–58.

[5] Siehe Lit.^[1a].

[6] E. Lindner, M. Heckmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1715–1716.

[7] E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 107–118.

^[8] S. A. Jackson, O. Eisenstein, J. D. Martin, A. C. Albeniz, R. H. Crabtree, *Organomet.* **1991**, *9*, 3062–3069.

^[9] H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **1968**, *16*, 260–261.

^[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56376, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[11] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, *Programmsystem SHELXTL-PC*.

[253/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 127287-96-1 / 2: 143924-90-7 / $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 762-42-5