

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXIX<sup>1)</sup>

## Ein neuartiges Phosphidomanganat als Edukt für die Gewinnung von Phosphamanganacyclopropanen

Ekkehard Lindner\*, Karl Anton Starz, Hans-Jürgen Eberle und Wolfgang Hiller

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

Eingegangen am 14. Juli 1982

Durch zweistufige Reduktion von  $(OC)_4BrMnPPh_2H$  (**1**) mit Natrium in THF erhält man das bifunktionelle Phosphidomanganat  $[(OC)_4MnPPh_2]^{2-}$  (**2**). Das Vorliegen von zwei benachbarten nucleophilen Zentren in **2** läßt sich durch Umsetzung mit  $(CH_3O)_2SO_2$  und  $Br[CH_2]_3Br$  beweisen, die zu  $(OC)_4CH_3MnPPh_2CH_3$  (**3**) bzw.  $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CH_2$  (**4**) führt. Aus **2** und  $Cl_2CHR$  lassen sich die Manganacyclopropan-Derivate  $(OC)_4MnPPh_2CHR$  (**5a**, **b**) [ $R = H$  (**a**),  $CH_3$  (**b**)] mit ungewöhnlichen Bindungseigenschaften gewinnen. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **5a** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ .

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXIX<sup>1)</sup> A Novel Phosphidomanganate as Starting Material for the Preparation of Phosphamanganacyclopropanes

The bifunctional phosphidomanganate  $[(OC)_4MnPPh_2]^{2-}$  (**2**) is obtained by a two step reduction of  $(OC)_4BrMnPPh_2H$  (**1**) with sodium in THF. The presence of two adjacent nucleophilic centres in **2** is proved by the reaction with  $(CH_3O)_2SO_2$  and  $Br[CH_2]_3Br$ , which results in the formation of  $(OC)_4CH_3MnPPh_2CH_3$  (**3**) and  $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CH_2$  (**4**), respectively. From **2** and  $Cl_2CHR$  the manganacyclopropane derivatives  $(OC)_4MnPPh_2CHR$  (**5a**, **b**) [ $R = H$  (**a**),  $CH_3$  (**b**)] with unusual bonding properties are obtained. According to an X-ray structural analysis, crystals of **5a** are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with  $Z = 4$ .

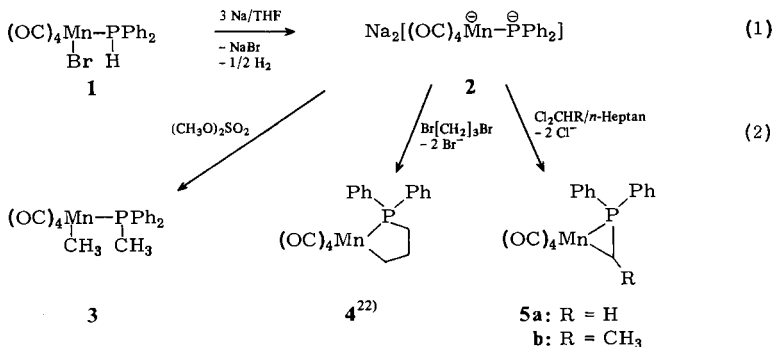
Dreigliedrige Metallacyclen mit  $\overline{M-P-C}$ -Skelett sind bisher nur vereinzelt bekannt. In neuerer Zeit gewinnen sie zunehmendes Interesse<sup>2)</sup>, auch in theoretischer Hinsicht<sup>3)</sup>, da sie eine Schlüsselrolle bei der C-H-Aktivierung an Metallzentren spielen<sup>4,5)</sup>. Schon 1964 isolierten *Chatt* und *Davidson*<sup>6)</sup> einen phosphanhaltigen Ruthenium(0)-Komplex, in dem neben einer Ru-H-Funktion das Strukturelement  $\overline{Ru-P-C}$  angenommen wurde. Eine später durchgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>7)</sup> wies jedoch auf ein Molekül mit dimerer  $[-Ru-P-C-]_2$ -Einheit hin. Dagegen liegt die Eisenverbindung  $Fe(PMe_3)_4$  nach voneinander unabhängigen Untersuchungen von *Muetterties*<sup>8)</sup> und *Schmidbaur*<sup>9)</sup> in Lösung als monomeres Ferracyclopropan des Typs  $L_3(H)-FePMe_2-CH_2$  vor, das mit dem Eisen(0)-Isomeren  $Fe(PMe_3)_4$  im Gleichgewicht steht<sup>10,11)</sup>.

Röntgenographisch wurde eine monomere  $\overline{\text{M}-\text{P}-\text{C}}$ -Gruppierung erstmals beim Platin bestätigt<sup>12,13</sup>. Durch Umsetzung von Phosphor-Yliden oder Alkali-phosphino-methaniden mit Halogenometall-Komplexen lassen sich auch cobalt- und ruthenium-haltige Heterocyclen mit  $\overline{\text{M}-\text{P}-\text{C}}$ -Anordnung isolieren<sup>9,14,15</sup>. Vor kurzem berichteten schließlich Stone<sup>16</sup> und Shaw<sup>17</sup> über eine Ringverengung zu einem Cyclobutan-Derivat mit anelliertem  $\overline{\text{Fe}-\text{P}-\text{C}}$ -Dreiring in einem zweikernigen Eisencarbonyl-Komplex bzw. über den Zugang zu Phosphairidacyclopropanen.

In den letzten beiden Jahren befaßten wir uns ausführlich mit der Synthese und Reaktivität von als Modellsubstanzen zum Studium homogenkatalytischer Vorgänge<sup>18</sup> geeigneten Metallacycloalkanen mit einer metallbenachbarten Donorfunktion<sup>19-25</sup>. Die unterschiedliche Zahl der Ringglieder übt dabei einen erheblichen Einfluß auf Stabilität, Konformation und Reaktivität aus<sup>20,22,26</sup>. Im Zuge der Variation der Ringgröße lag es daher nahe, auch den dreigliedrigen Grundkörper solcher Heterocyclen mit  $\overline{\text{M}-\text{P}-\text{CH}_2}$ -Gerüst in präparativen Mengen zugänglich zu machen, dessen Nachweis bisher nur beim Mangan IR- und massenspektroskopisch gelang<sup>22</sup>. Als geeignete Methode erwies sich die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an geminalen Dichloriden mit einem neuartigen bifunktionellen Phosphidomanganat.

## Resultate und Diskussion

Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe von Mangan des Typs  $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ )<sup>27</sup> werden in einer zweistufigen Reduktion mit Natriumamalgam bzw. Natrium in die einkernigen, zwei unterschiedlich nucleophile Zentren an Mangan und Chalkogen enthaltenden Anionen  $[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{E}]^{2-}$ <sup>28</sup> übergeführt. Diese Reaktion läßt sich grundsätzlich auch auf den chalkogenfreien Komplex  $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{H}$  (**1**)<sup>29</sup> übertragen. So erhält man bei der Einwirkung von fein verteiltem Natrium auf **1** in THF bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten das bifunktionelle Anion  $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2]$  (**2**) [Gl. (1)]. IR-Spektroskopisch läßt sich un schwer erkennen, daß die Entstehung von **2**, wie bei den chalkogenhaltigen Anionen, ebenfalls über eine vermutlich dimere Zwischenstufe verläuft, die jedoch nicht näher charakterisiert wurde. Das extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliche gelbbraune Salz **2** löst sich nur in polaren Solventien wie THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) und zersetzt sich erst oberhalb 168°C.



Den chemischen Beweis für das Vorliegen zweier benachbarter nucleophiler Zentren liefern die Umsetzungen von **2** mit Dimethylsulfat bzw. 1,3-Dibrompropan. Unter Alkylierung des Phosphors und Mangans gelangt man zu **3** bzw. dem Phosphamanganacyclopentan **4**, welches kürzlich bereits auf anderem Wege dargestellt wurde<sup>22)</sup>.

Das IR-Spektrum von **2** (in DME) zeigt im 5- $\mu$ -Bereich vier intensive Banden terminaler CO-Valenzschwingungen, die dem Reduktionsgrad entsprechend nach sehr niedrigen Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Tab. 1). Lage und Intensität sprechen für  $C_{3v}$ -Pseudosymmetrie [ $2 A_1 + E$  (aufgespalten)], wie sie auch für andere monosubstituierte Tetracarbonylmanganat-Anionen gefunden wurde<sup>30)</sup>. Das Spektrum der Methylverbindung **3** läßt sich weitgehend mit denjenigen bereits bekannter phosphansubstituierter Tetracarbonylmethylmangan-Komplexe<sup>31)</sup> vergleichen.

Tab. 1.  $C \equiv O$ -Valenzschwingungen ( $cm^{-1}$ ) in den IR-Spektren von  $[(OC)_4MnPPh_2]^{2-}$  (**2**),  $(OC)_4CH_3MnPPh_2CH_3$  (**3**) und der Manganacyclopropane **5a**, **b**

<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>
1924 m-st <sup>a)</sup>	2060 m <sup>b)</sup>	2062 m <sup>b)</sup>	2057 m <sup>b)</sup>
1876 st	1991 m-st	1989 m	1984 m
1823 sst	1971 sst	1975 sst	1969 sst
1781 st	1945 m-st	1952 st-sst	1949 st-sst

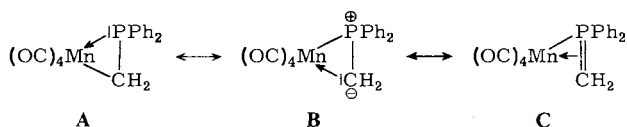
a) In DME. – b) In *n*-Hexan.

In den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** findet man jeweils Singulets, wobei dasjenige des Anions **2** mit  $\delta = 135.2$  gegenüber **1** erheblich nach tieferem Feld verschoben ist und sich damit im Bereich der  $^{31}P$ -Resonanzen der chalkogenhaltigen Anionen  $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]^{32)}$  befindet.

Über das bereits beschriebene reaktive Verhalten hinaus läßt sich  $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$  (**2**) als Edukt für die Synthese interessanter dreigliedriger Manganheterocyclen verwenden. So führen Umsetzungen von **2** mit den geminalen Dichloriden  $Cl_2CHR$  ( $R = H, CH_3$ ) in THF/*n*-Heptan zu den Phosphamanganacyclopropanen **5a**, **b**. Mit Hilfe des bekannten Verdünnungsprinzips wird die Bildung oligomerer und polymerer Produkte zugunsten einer intramolekularen Cyclisierung zurückgedrängt. Wegen der reaktionsträgeren C–Cl-Bindung in  $Cl_2CHCH_3$  fällt **5b** unter den erforderlichen Bedingungen nur in Mengen an, die lediglich eine IR- und massenspektroskopische Identifizierung erlauben. **5a** ist in unpolaren Solventien leicht löslich und gegenüber Luft-sauerstoff und -feuchtigkeit erstaunlich resistent. Im Hochvakuum ist es bei Raumtemperatur unzersetzt sublimierbar.

Verglichen mit den höhergliedrigeren Manganacycloalkanen  $(OC)_4MnPPh_2-[CH_2]_n$  ( $n = 2 - 4^{22)}, 5^{33)}$  sollte man infolge der vorhandenen Ringspannung in **5a** erhöhte Reaktivität erwarten. Dennoch verhält sich **5a** gegenüber Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid indifferent. Als Ursache hierfür sehen wir die sterische Abschirmung der reaktiven Zentren im Ring durch den voluminösen Organometall- und  $PPh_2$ -Rest an. Außerdem deutet dieses Verhalten und die bemerkenswerte thermische Stabilität auf veränderte, über eine Beschreibung als Metallacyclopropan (vgl. Grenzform **A**) hinausgehende Bindungsverhältnisse hin. Nach spektroskopischen Untersuchungen und einer Kri-

stallstrukturbestimmung ist **5a**, wie auch die vor kurzem von uns isolierte dimere Nickelverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiPPh}_2\text{CH}_2]_2$ <sup>34</sup>, eher als Phosphinomethanid-Komplex aufzufassen, in dem die  $\text{PPh}_2\text{CH}_2$ -Einheit formal als zweizähliger Dreielektronenligand auftritt, die, wie bei ähnlichen dreigliedrigen schwefel- oder stickstoffhaltigen Tetracarbonylmangan-Derivaten<sup>35,36</sup>, „side-on“ an den  $(\text{OC})_4\text{Mn}$ -Komplexrumpf gebunden ist (vgl. Grenzform C)<sup>2,37</sup>.



Insbesondere der mit 175.3 pm erheblich verkürzte, zwischen einer Einfach- und Doppelbindung<sup>38,39</sup> befindliche P–C-Abstand stützt Grenzform C. Ylid-Komplexe<sup>40</sup> dieses Typs sind unseres Wissens vom Mangan noch nicht bekannt.

In den Massenspektren der Manganacyclopropane **5a, b** findet, ausgehend vom Molekülpeak, eine schrittweise Eliminierung der CO-Liganden statt, anschließend erfolgt eine Fragmentierung des Ring-Gerüsts unter Abspaltung des Manganatoms. Der monomere Aufbau von **5a** wird außerdem durch das Felddesorptions-Massenspektrum belegt.

Die IR-Spektren von **5a, b** (vgl. Tab. 1) sind im 5- $\mu$ -Bereich durch je vier scharfe Banden terminaler CO-Valenzschwingungen gekennzeichnet [Rassen  $3A' + A'$  ( $\text{C}_s$ -Pseudosymmetrie)], wobei diejenigen von **5b** aufgrund der erhöhten  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Methylgruppe am C-Atom gegenüber **5a** geringfügig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Die angenäherte  $\text{C}_s$ -Symmetrie von **5a** (die Spiegelebene fällt mit der Ebene des Dreiringes und der *cis*-ständigen Carbonylgruppen zusammen) macht sich auch in der chemischen Äquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Protonen bemerkbar<sup>41</sup>. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** (in  $\text{CDCl}_3$ ) erkennt man, entsprechend fehlender Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern, nur ein Signal bei  $\delta = 0.5$ , das in bezug auf die hochfeldverschobene Lage an die Ylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>42</sup> und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>43</sup> erinnert. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** (in  $\text{CDCl}_3$ ) ist neben den Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome bei ca. 130 ppm ebenfalls durch ein Singulett bei  $\delta = -16.6$  charakterisiert, das sich in Anlehnung an  $^{13}\text{C}$ -Daten von Ylid-Verbindungen<sup>44</sup>, aber auch von anderen  $\text{M}-\text{P}-\text{C}$ -Systemen<sup>16,17</sup>, dem Ring-C-Atom zuordnen läßt. Beide Spektren dokumentieren durch ihre hochfeldverschobenen Signale eine starke Abschirmung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Dies weist auf eine hohe Elektronendichte am Dreiring-Kohlenstoff hin und verleiht der ylidischen Grenzform **B** hinsichtlich der Bindungsbeschreibung besonderes Gewicht. Auch  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen von **5a** (in  $\text{CHCl}_3$ ) ergeben nur eine, wegen des Quadrupol-Moments von Mangan<sup>45</sup> verbreiterte Absorption bei  $\delta = 13.0$ . Verglichen mit den  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Manganacycloalkane  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2 - [\text{CH}_2]_n$  ( $n = 2 - 4$ <sup>22</sup>,  $5$ <sup>33</sup>) und von phosphansubstituierten Mangankomplexen des Typs  $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_3$ <sup>22</sup> findet man auch hier eine beträchtliche Hochfeldverschiebung.

## Diskussion der Struktur von 5a

Der Cyclopropanring **5a** besteht aus einem  $(OC)_4Mn$ - und  $PPh_2$ -Rest, die über eine  $CH_2$ -Brücke in Form eines spitzwinkligen Dreieckes miteinander verbunden sind (vgl. Abb. 1). Verglichen mit den homologen Manganacyclen  $(OC)_4MnPPh_2 - [CH_2]_n$  ( $n = 3, 4$ )<sup>22,26</sup> (vgl. Tab. 3), weisen vor allem die Ringatome ungewöhnliche Bindungsabstände und -winkel auf, wodurch **5a** eine Sonderstellung einnimmt (vgl. Tab. 2). Während sich der Mn–C-Abstand mit 217.8 pm im unteren Bereich der bei Phosphamanganacycloalkanen bisher gefundenen Werte<sup>20,22,26</sup> befindet, sind die Mn–P- und P–C-Distanzen (222.2 bzw. 175.3 pm) erheblich verkürzt. In Übereinstimmung mit Grenzstruktur **C** läßt dies auf eine starke Mangan-Phosphor-Wechselwirkung und, wie schon erwähnt, auf nicht zu übersehende P–C-Doppelbindungsanteile in **5a** schließen. Von den kleinen Bindungslängen profitieren auch die P–C(Phenyl)-Abstände, die mit durchschnittlich 179.4 pm im Vergleich zu  $PPh_3$  (ca. 183 pm)<sup>46</sup> leicht verkürzt sind. Die Ringatome bilden zusammen mit den zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen nahezu eine gemeinsame Ebene, von der die Methylen-H-Atome jeweils ungefähr 85 pm entfernt sind. Die am Ring-C-Atom lokalisierte Ladungsdichte sowie die verkürzte M–P-Distanz bewirken einen Ausgleich in den Abständen der *cis*- und *trans*-ständigen M–CO-Bindungen, welche sich in den üblichen Erwartungsbereichen befinden<sup>22,26</sup>.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **5a**. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

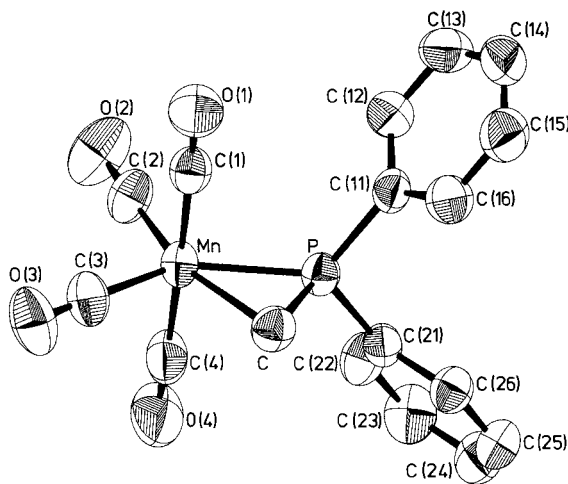
Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mn–P	222.2(1)	P–Mn–C	46.9(1)	C(1)–Mn–C(3)	89.9(2)
Mn–C	217.8(4)	P–Mn–C(1)	89.3(1)	C(1)–Mn–C(4)	178.3(2)
Mn–C(1)	182.7(4)	P–Mn–C(2)	115.9(1)	C(2)–Mn–C(3)	102.3(2)
Mn–C(2)	182.3(5)	P–Mn–C(3)	141.7(1)	C(2)–Mn–C(4)	90.3(2)
Mn–C(3)	183.1(5)	P–Mn–C(4)	91.7(2)	C(3)–Mn–C(4)	90.2(2)
Mn–C(4)	182.9(5)	C–Mn–C(1)	88.7(2)	Mn–P–C	65.2(1)
P–C	175.3(4)	C–Mn–C(2)	162.6(2)	Mn–P–C(11)	123.8(1)
P–C(11)	179.0(4)	C–Mn–C(3)	94.8(2)	Mn–P–C(21)	127.0(1)
P–C(21)	179.8(4)	C–Mn–C(4)	93.0(2)	C–P–C(11)	114.0(2)
C–H(1)	101(4)	C(1)–Mn–C(2)	88.1(2)	C–P–C(21)	111.8(2)
C–H(2)	96(4)	Mn–C–P	67.8(1)	C(11)–P–C(21)	106.1(2)
C(1)–O(1)	114.1(5)	Mn–C–H(1)	114.8(21)	Mn–C(1)–O(1)	178.4(4)
C(2)–O(2)	113.8(5)	Mn–C–H(2)	111.9(24)	Mn–C(2)–O(2)	176.9(4)
C(3)–O(3)	113.1(5)	P–C–H(1)	114.4(21)	Mn–C(3)–O(3)	178.2(4)
C(4)–O(4)	114.2(5)	P–C–H(2)	114.9(24)	Mn–C(4)–O(4)	178.5(4)
		H(1)–C–H(2)	121.3(31)		

In erheblichem Maße sind die Koordinationspolyeder am Mangan, Phosphor und Kohlenstoff verzerrt. Die sehr kleinen Winkel an diesen Atomen (46,9, 65,2 und 67,8°) bewirken gleichzeitig eine Aufweitung der Winkel zwischen den exocyclisch gebundenen Atomgruppen. So sind vor allem diejenigen zwischen den *cis*-ständigen CO-

Tab. 3. Vergleich einiger Abstände [pm] und Winkel [°] in den Heterocyclen  
 $(OC)_4MnPPh_2-[CH_2]_n$  ( $n = 1, 3, 4$ )

n	Mn-P	Mn-C	P-C	P-Mn-C	Mn-P-C	Mn-C-El
1	222.2	217.8	175.3	46.9	65.2	67.8
3 <sup>22)</sup>	229.5	216.1	182.1	81.7	105.9	111.7
4 <sup>26)</sup>	230.3	222.2	182.8	90.8	114.2	121.9

Liganden und den Wasserstoffatomen der  $CH_2$ -Gruppe mit  $102.3$  bzw. ca.  $121^\circ$  merklich vergrößert. Im Gegensatz zu allen bisher vorliegenden Ergebnissen bei Kristallstrukturbestimmungen von Manganacycloalkanen<sup>20,22,24,26</sup> neigen sich die zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen nicht in Richtung zum metallbenachbarten C-Atom, vielmehr sind sie in **5a** mit  $181.7^\circ$  geringfügig vom Dreiring abgewinkelt.


 Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle und Herrn Dipl.-Chem. R. Fawzi danken wir für die Unterstützung bei der Strukturuntersuchung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>47)</sup> gereinigtem Argon. Lösungsmittel wurden vor jedem Reaktionsschritt frisch über  $LiAlH_4$  destilliert und Argesättigt. Die chromatographische Aufarbeitung von **5a**, **b** erfolgte mit entgastem *n*-Hexan mit Hilfe einer Mitteldruckchromatographie-Anlage, bestehend aus Duramat-Dosierpumpe der Firma CFG, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Firma Isco.

IR-Spektren: Beckman IR 12 und Fourier-Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 113 c. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.115 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 4000. – Kristallstruktur von **5a**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung).

I. *Verbesserte Darstellung von Bromotetracarbonyl(diphenylphosphan)mangan (1)*<sup>29</sup>: 825.0 mg (3.0 mmol)  $(\text{OC})_2\text{MnBr}$  in 150 ml *n*-Hexan werden mit 558.6 mg (3.0 mmol)  $\text{PPH}_2\text{H}$  versetzt. Man erhitzt unter starkem Rühren schnell auf  $70^\circ\text{C}$ , läßt nach 2 h abkühlen und filtriert von den ausgefallenen Nebenprodukten ab (D3). Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach einiger Zeit kristallisiert **1** analysenrein aus. Ausb. 1080.0 mg (83.1 %), Schmp.  $126^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>29</sup>  $129^\circ\text{C}$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DME):  $\delta = 31.1$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 432$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ).

II. *Dinatrium-tetracarbonyl(diphenylphosphido)manganat(-I) (2)*: Eine Lösung von 427.0 mg (0.99 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit einem ca. fünffachen Überschuß von fein verteiltem Natrium (345.0 mg, 15.0 mmol) versetzt. Nach 4–6 h Rühren (die Reduktion muß IR-spektroskopisch kontrolliert werden) wird von ungelösten Bestandteilen abfiltriert (D4) und das Solvens i. Vak. entfernt. Trocknen des gelbbraunen Rückstandes bei  $60^\circ\text{C}$  i. Hochvak. ergibt hochempfindliches **2**. Ausb. 362.6 mg (92.0 %), Zers.-P. (unter Ar)  $168^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DME):  $\delta = 135.2$  (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{MnNa}_2\text{O}_4\text{P}$  (398.1) Ber. C 48.27 H 2.53 Mn 13.80 Na 11.55  
Gef. C 48.74 H 2.97 Mn 13.52 Na 11.26

### III. Kationische Alkylierung von **2** mit Dimethylsulfat bzw. 1,3-Dibrompropan

1) *Tetracarbonylmethyl(methyldiphenylphosphan)mangan (3)*: Eine Lösung von **2**, welche aus 454.7 mg (1.05 mmol) **1** und 340.0 mg (14.78 mmol) Natrium in 50 ml THF gewonnen wurde, tropft man bei  $25^\circ\text{C}$  zu einer solchen aus 529.75 mg (4.2 mmol)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  in 40 ml THF. Nach 4 h Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  wird filtriert (D4) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Sublimation des Rückstandes i. Hochvak. bei  $50^\circ\text{C}$  ergibt hellgelbes **3** als Öl. Ausb. 156.2 mg (38.9 %). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.49$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 8.3$  Hz;  $\text{PMnCH}_3$ ); 1.93 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 7.8$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ); 7.26–7.65 [m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ]. – MS (70 eV):  $m/e = 382$  (8 %,  $\text{M}^+$ ), 367 (5, M –  $\text{CH}_3$ ), 354 (2, M – CO), 339 (12, M – CO –  $\text{CH}_3$ ), 326 (9, M – 2 CO), 298 (48, M – 3 CO), 270 (100, M – 4 CO).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{MnO}_4\text{P}$  (382.2) Ber. C 56.56 H 4.22 Mn 14.37 Gef. C 56.93 H 4.04 Mn 14.60

2) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacycloptan (4)*: Eine Lösung von **2**, dargestellt aus 420.1 mg (0.97 mmol) **1** und 335.0 mg (14.56 mmol) Natrium in 50 ml THF, tropft man zu einer solchen von 196.0 mg (0.97 mmol)  $\text{Br}[\text{CH}_2]_3\text{Br}$  in 30 ml THF. Nach 2 h Rühren wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Die filtrierten Hexan-Fractionen werden vereinigt, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Sublimation des Rückstandes i. Hochvak. bei  $90^\circ\text{C}$  ergibt farbloses **4**. Ausb. 46.0 mg (12.0 %), Schmp.  $112^\circ\text{C}$ . – IR (*n*-Hexan): 2058, 1986, 1971, 1941  $\text{cm}^{-1}$  (CO) (Lit.<sup>22</sup>) 2058, 1987, 1971, 1942). – MS (70 eV):  $m/e = 394$  (14 %,  $\text{M}^+$ ).

IV. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Manganacyclopropane 5a, b*: Die Hälfte einer Lösung von ca. 1.5 mmol **2** in 80 ml THF tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 12 h unter starkem Rühren langsam zu einem Gemisch aus etwa 3 mmol  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$  und ca. 300 ml *n*-Heptan. Anschließend rührt man weitere 3 h, läßt absitzen und pipettiert die überstehende Heptan/THF-Lösung von ausgefallenen Festprodukten ab. Sodann wird die Prozedur (in der-

selben Apparatur) wiederholt und die zweite Hälfte von **2** in gleicher Weise zu 3 mmol  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$  in 300 ml *n*-Heptan getropft. Die aus beiden Ansätzen vereinigten Lösungen werden i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der Rückstand wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert (D3). Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung [Kurzwegssäule (vor jedem Ansatz neu gepackt!), Länge 10 cm,  $\varnothing$  2.5 cm; Kieselgel Akt. I; Eluiermittel *n*-Hexan] liefert als vierte bzw. dritte Fraktion die hellgelben Manganacyclopropane **5a**, **b**. Zur weiteren Reinigung wird erneut wie oben chromatographiert und/oder bei Raumtemp. i. Hochvak. sublimiert.

1. *2,2,2,2-Tetracarboxyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (5a)*: Einwaage insgesamt 654.0 mg (1.51 mmol) **1**, 520.5 mg (22.6 mmol) Natrium und zweimal 254.8 mg (3.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ . Ausb. (nach Chromatographie und Sublimation) 79.6 mg (14 %), Schmp. 57.5 °C. – IR (KBr): 2930 s, 2855  $\text{cm}^{-1}$  ss ( $\text{CH}_2$ ). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 366$  ( $\text{M}^+$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 366$  (17 %,  $\text{M}^+$ ), 338 (1, M – CO), 310 (3, M – 2 CO), 282 (18, M – 3 CO), 254 (100, M – 4 CO), 199 (31,  $\text{PPh}_2\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{P}$  (366.2) Ber. C 55.76 H 3.30 Mn 15.00 Gef. C 55.97 H 3.42 Mn 14.84

2. *2,2,2,2-Tetracarboxyl-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (5b)*: Einwaage insgesamt 624.0 mg (1.44 mmol) **1**, 515.5 mg (22.4 mmol) Natrium und zweimal 296.9 mg (3.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$ . Ausb. (nach zweimaliger Chromatographie) 27.5 mg (5.0 %), hellgelbes Öl. – MS (70 eV):  $m/e = 380$  (15 %,  $\text{M}^+$ ), 352 (2, M – CO), 324 (3, M – 2 CO), 296 (15, M – 3 CO), 268 (100, M – 4 CO), 213 (66,  $\text{PPh}_2\text{CHCH}_3$ ).

Tab. 4. Kristalldaten von **5a**

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{P}$ , Molmasse 366.2, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$   
 $a = 631.6$  (2),  $b = 1661.0$  (5),  $c = 1653.7$  (5) pm,  $\beta = 100.44$  (3)°,  $Z = 4$   
 $V = 1706.4 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.425$  g/cm<sup>3</sup>

Tab. 5. Orts- und anisotrope Temperaturparameter  $\beta_{ij}$  der Atome von **5a**. Die Werte  $\beta_{ij}$  entsprechen dem Ansatz  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$  und sind als  $10^3$ -fache Werte angegeben. Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Mn	0.4705(1)	0.0686(0)	0.2507(0)	21.5(1)	2.7(0)	4.1(0)	0.8(1)	2.2(1)	-0.2(1)
P	0.4336(2)	0.2013(1)	0.2575(1)	21.5(2)	2.8(0)	3.8(0)	1.2(2)	3.8(2)	-0.1(1)
O(1)	0.2273(5)	0.0706(2)	0.0795(2)	37.5(10)	5.6(2)	4.8(1)	0.0(8)	-1.0(7)	-0.3(3)
O(2)	0.8408(5)	0.0105(3)	0.1801(3)	24.5(8)	7.5(2)	9.9(2)	-1.0(7)	11.3(7)	-5.7(4)
O(3)	0.2503(6)	-0.0829(2)	0.2810(3)	41.8(11)	4.1(1)	9.2(2)	-4.6(7)	8.8(8)	3.2(3)
O(4)	0.7286(7)	0.0609(2)	0.4196(2)	67.8(16)	5.3(2)	5.9(2)	6.6(10)	-11.9(9)	0.1(3)
C	0.2252(6)	0.1456(3)	0.2874(3)	24 (1)	3.7(2)	4.2(2)	0.7(7)	5.9(7)	-0.3(3)
C(1)	0.3188(6)	0.0706(3)	0.1456(3)	24 (1)	3.3(2)	4.6(2)	0.2(8)	4.1(7)	-0.2(3)
C(2)	0.7023(7)	0.0333(3)	0.2092(3)	25 (1)	3.7(2)	5.6(2)	-2.6(8)	2.9(8)	-2.4(3)
C(3)	0.3373(7)	-0.0258(3)	0.2694(3)	28 (1)	3.5(2)	5.6(2)	2.8(8)	2.3(9)	1.0(4)
C(4)	0.6289(8)	0.0650(3)	0.3549(3)	37 (1)	3.2(2)	5.2(2)	2.9(9)	-1.0(9)	-0.2(4)
C(11)	0.3487(8)	0.2641(2)	0.1696(3)	28 (1)	2.7(1)	3.8(2)	-0.3(7)	2.6(7)	-0.7(3)
C(12)	0.4763(8)	0.2693(3)	0.1097(3)	36 (1)	4.1(2)	4.4(2)	-1.1(9)	6.6(8)	0.2(3)
C(13)	0.4189(9)	0.3194(3)	0.0432(3)	55 (2)	5.3(2)	4.3(2)	-5.4(12)	10.8(10)	-0.3(4)
C(14)	0.2344(10)	0.3645(3)	0.0343(3)	65 (2)	4.0(2)	4.1(2)	3.0(13)	0.5(12)	0.5(4)
C(15)	0.1069(9)	0.3591(3)	0.0922(3)	50 (2)	5.1(2)	5.2(2)	11.1(11)	0.4(11)	0.3(4)
C(16)	0.1601(8)	0.3095(3)	0.1591(3)	36 (1)	4.8(2)	4.5(2)	8.2(9)	3.9(9)	0.8(4)
C(21)	0.5617(6)	0.2670(2)	0.3382(2)	23 (1)	2.8(1)	3.8(2)	0.3(6)	4.3(6)	0.2(3)
C(22)	0.7783(7)	0.2596(3)	0.3732(3)	25 (1)	4.0(2)	5.6(2)	1.9(8)	3.9(8)	-1.1(3)
C(23)	0.8719(8)	0.3101(3)	0.4356(3)	26 (1)	5.1(2)	6.2(2)	-2.2(9)	-2.5(10)	-1.0(4)
C(24)	0.7504(8)	0.3688(3)	0.4653(3)	39 (2)	4.0(2)	4.9(2)	-4.9(10)	0.2(10)	-1.7(4)
C(25)	0.5368(8)	0.3765(3)	0.4308(3)	38 (1)	3.8(2)	4.9(2)	2.4(9)	6.9(9)	-1.2(3)
C(26)	0.4423(7)	0.3269(3)	0.3690(3)	25 (1)	3.6(2)	4.3(2)	1.7(7)	3.0(7)	-0.5(3)



Tab. 6. Orts- und anisotrope Temperaturparameter  $B$  der Wasserstoffatome von **5a**, entsprechend dem Ansatz  $\exp[-B\sin^2\Theta/\lambda^2]$ . Die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind mit H(1) bzw. H(2) bezeichnet. Die H-Atome der Phenylgruppen tragen dieselbe Numerierung wie die C-Atome, an die sie gebunden sind. Standardabweichungen in Klammern

Atom	X	Y	Z	B
H(12)	0.584(7)	0.235(3)	0.116(3)	5(1)
H(13)	0.498(8)	0.318(3)	0.004(3)	5(1)
H(14)	0.190(7)	0.397(3)	-0.013(3)	6(1)
H(15)	-0.012(9)	0.391(4)	0.080(4)	6(1)
H(16)	0.078(6)	0.309(3)	0.203(3)	5(1)
H(22)	0.837(7)	0.220(3)	0.356(3)	5(1)
H(23)	1.015(7)	0.299(3)	0.467(3)	6(1)
H(24)	0.821(6)	0.405(3)	0.508(2)	5(1)
H(25)	0.469(7)	0.416(3)	0.447(3)	6(1)
H(26)	0.303(6)	0.335(3)	0.343(2)	5(1)
H(1)	0.225(6)	0.147(2)	0.348(2)	4(1)
H(2)	0.093(6)	0.144(2)	0.248(2)	4(1)

V. *Kristallstruktur von 5a*\*): Ein durch Umkristallisieren aus wenig *n*-Heptan erhaltener Einkristall mit den ungefähren Dimensionen  $0.3 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$  konnte für alle Messungen verwendet werden. Die Gitterkonstanten (vgl. Tab. 4) ergaben sich auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer<sup>48)</sup> anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel durch eine Ausgleichsrechnung. Die Auswertung der gemessenen Intensitätswerte und der systematischen Auslöschungen führte auf die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Zur Intensitätsmessung wurden 4242 Reflexe im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3 - 28^\circ$  erfaßt. Davon verblieben 2600 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ , die der weiteren Rechnung zugrunde gelegt wurden. Die Lagen der Mangan- und Phosphoratome ergaben sich aus den Harker-Symmetrien einer Patterson-Synthese. Durch nachfolgende Fourier-Synthesen konnten auch die C-Atome lokalisiert werden. Eine Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen Gütefaktor von  $R = 0.078$ . Durch Einführung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der  $R$ -Wert auf 0.060 und bei Berücksichtigung der berechneten H-Atompositionen der Phenylgruppen auf 0.050. Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Lagen der H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, deren Einbeziehung in die Verfeinerung den endgültigen  $R$ -Wert von 0.047 ergab.

Die Strukturparameter wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome<sup>49)</sup> und den in Tab. 5 und 6 angegebenen Atomparametern berechnet.

\*): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50226, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) XXVIII. Mittell.: E. Lindner, K. A. Starz, N. Pauls und W. Winter, Chem. Ber. **116**, 1070 (1983).

2) H. H. Karsch und D. Neugebauer, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 312 (1982).

3) P. Hofmann, P. Stauffert und N. E. Schore, Chem. Ber. **115**, 2153 (1982).

4) G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. **8**, 113 (1975).

5) H.-F. Klein, Angew. Chem. **92**, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 362 (1980).

6) J. Chatt und J. M. Davidson, J. Chem. Soc. **1965**, 843.

7) F. A. Cotton, B. A. Frenz und D. L. Hunter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 755.

- 8) J. W. Rathke und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3272 (1975).
- 9) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **87**, 630 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 637 (1975).
- 10) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110**, 2200 (1977).
- 11) T. V. Harris, J. W. Rathke und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6966 (1978).
- 12) S. Bresadola, B. Longato und F. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **128**, C5 (1977).
- 13) N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin und L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5642 (1974).
- 14) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 762 (1977).
- 15) H. Schmidbaur und G. Blaschke, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 584 (1980).
- 16) G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffrey und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1120.
- 17) S. Al-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1572.
- 18) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982).
- 19) E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980).
- 20) E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 413 (1981).
- 21) E. Lindner und G. von Au, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1104 (1980).
- 22) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- 23) E. Lindner, G. Funk und F. Bouachir, *Chem. Ber.* **114**, 2653 (1981).
- 24) E. Lindner, K. A. Starz und S. Hoehne, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1301 (1982).
- 25) E. Lindner, F. Bouachir, R. Fawzi und D. Hübner, *J. Organomet. Chem.* **235**, 345 (1982).
- 26) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 3855 (1981).
- 27) B. Schilling, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.
- 28) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1296 (1978).
- 29) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **42**, 145 (1972).
- 30) J. E. Ellis, R. W. Fennell und E. A. Flom, *Inorg. Chem.* **15**, 2031 (1976).
- 31) W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 125 (1962).
- 32) H.-J. Eberle, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.
- 33) E. Lindner und F. Zinßer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 34) E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1146 (1982).
- 35) R. B. King und M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **4**, 486 (1965).
- 36) E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason und K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 72.
- 37) H.-F. Klein, J. Wenninger und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1391 (1979).
- 38) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).
- 39) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam und A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **210**, 211 (1981).
- 40) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 41) M. van Gorkom und G. E. Hall, *Q. Rev., Chem. Soc.* **22**, 14 (1968).
- 42) H. J. Bestmann und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3936 (1967).
- 43) H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
- 44) H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 205 (1976).
- 45) C. S. Kraihanzel, J. M. Ressler und G. M. Gray, *Inorg. Chem.* **21**, 879 (1982).
- 46) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- 47) H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 260 (1968).
- 48) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 mit Programmsystem SDP zur Strukturberechnung der Firma Enraf-Nonius, Delft.
- 49) D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.

[218/82]