

Chem. Ber. 119, 3859–3861 (1986)

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

## Einfache Synthese von Phosphadimetallacyclopropanen

Ekkehard Lindner\* und Dieter Goth

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

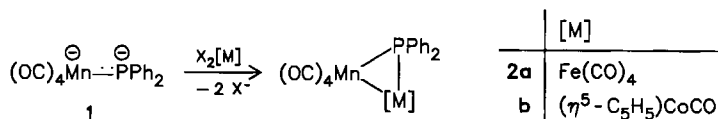
Eingegangen am 21. Juli 1986

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, LVI<sup>1)</sup>  
Facile Synthesis of Phosphadimetallacyclopropanes

The phosphadimetallacyclopropanes  $(OC)_4Mn\overline{PPh_2}Fe(CO)_4$  (**2a**) and  $(OC)_4Mn\overline{PPh_2}Co(\eta^5-C_5H_5)CO$  (**2b**) are formed by the reaction of the phosphidomanganate  $[(OC)_4Mn\overline{PPh_2}]^{2-}$  (**1**) with  $Br_2Fe(CO)_4$  and  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$ , respectively.

Ersetzt man in Cyclopropan formal eine  $CH_2$ -Gruppe durch ein isolobales<sup>2)</sup>  $L_nM$ -Fragment, so tritt häufig<sup>3,4)</sup> eine Verkürzung der verbleibenden C–C-Bindung ein, die sich bei anderen isolobalen  $X\cdots Y$ -Funktionen (z. B.  $X = PR\frac{1}{2}$ ;  $X = CH_2^{5-7}$ ,  $S^8$ ) fortsetzt. Im Einzelfall kann dies zu einer besonderen Reaktivität oder erheblichen thermodynamischen und/oder kinetischen Stabilisierung der dreigliedrigen Ringsysteme führen. Im Rahmen dieser Untersuchungen fanden wir jetzt einen einfachen, generell anwendbaren Weg für die Synthese von Phosphadimetallacyclopropanen. Als Ausgangsverbindungen eignen sich bifunktionelle Phosphidometallate<sup>1,9)</sup> und Dihalogenmetall-Komplexe.

Läßt man auf  $Br_2Fe(CO)_4$  bzw.  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$  in THF das hochnucleophile Phosphidomanganat **1** einwirken, so bilden sich die dreigliedrigen Metallacyclen **2a, b**, deren Zusammensetzung sich aus den elektronenstoßinduzierten Massenspektren ergibt. Bei **2a** handelt es sich um eine schon längere Zeit bekannte<sup>10,11)</sup> und von Vahrenkamp<sup>12)</sup> röntgenographisch untersuchte, jetzt aber wesentlich besser zugängliche Verbindung. Während die rhodium- und iridiumhaltigen Metallacyclen  $(OC)_4Mn\overline{PPh_2}-M(CO)(\eta^5-C_5H_5)$  ( $M = Rh, Ir$ ) von Kaesz et al.<sup>13)</sup> bei der Umsetzung von  $CH_3Mn(CO)_5$  mit  $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)PPh_3$  erhalten worden sind, konnte der entsprechende Cobalt-Komplex auf diesem Wege nicht gewonnen werden. **2b** wurde mit Hilfe der hier beschriebenen Synthesemethode erstmals als niedrigschmelzendes, dunkelviolette, in unpolaren Solventien leicht lösliches Produkt isoliert. Wie die Rhodium- und Iridium-Heterocyclen<sup>13)</sup> zeigt **2b** im IR-Spektrum im 5- $\mu$ m-Bereich wegen der geringen Molekülsymmetrie fünf CO-Absorptionen, die den terminalen CO-Valenzschwingungen entsprechen.



Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a**, **b** weisen die typische Tieffeldverschiebung<sup>14-16</sup> phosphidoverbrückter Zweikern-Komplexe auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir 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 Untersuchungen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unter sorgfältig gereinigtem Argon. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>17</sup>. THF wurde über Natriumgranulat getrocknet und jeweils frisch destilliert. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Hilfe einer Mitteldruckchromatographie-Anlage, bestehend aus Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, UV Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco. — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80.13 MHz; int. Standard TMS). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer 4000.

*Allgemeine Darstellung der Dimetallacyclopropane 2a, b:* Zu 50 ml einer Lösung von  $\text{Br}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  in THF tropft man innerhalb 0.5 h bei Raumtemp. die äquimolare Menge einer frisch hergestellten Lösung von **1**<sup>11</sup> und rührt weitere 0.5 h. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 30 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die Lösung filtriert (D4). Die Reinigung des Filtrats durch Mitteldruckchromatographie (Kurzwegssäule, L = 10 cm,  $\varnothing$  = 2.5 cm; Akt. I, Eluiermittel  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$  5:1) liefert als dritte Fraktion **2a**, **b**.

1. *Tetracarbonyl- $\mu$ -(diphenylphosphido)-(tetracarbonyleisen)mangan* ( $\text{Fe-Mn}$ ) = 2,2,2,2-, 3,3,3,3-Octacarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferra-3-manganacyclopropan (**2a**): 1200 mg (2.78 mmol)  $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{H}$  werden mit 1850 mg (8.34 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 2.2 ml  $\text{BuLi}/n\text{-Hexan}$  (2.5 mol/l) versetzt. Einwaage 910 mg (2.78 mmol)  $\text{Br}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Ausb. 750 mg (52%), Schmp. 158°C (Lit.<sup>11</sup>) 164°C). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2092 m, 2040 sst, 2020 st, 2000 m, 1971 m, 1953 m; (KBr): 2093 st, 2033 sst, 2025 sst, 2011 sst, 1989 sst, 1985 sch, 1958 st-sst, 1935  $\text{cm}^{-1}$  sst ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ) (Lit.<sup>10</sup>) 2091 m, 2033 sst, 2022 m, 2010 st, 1987 m, 1978 sch, 1960 sch, 1953 m, 1943 sch, 1932  $\text{cm}^{-1}$  st). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 243 K):  $\delta$  = 178.3 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  = 520 (9%,  $\text{M}^+$ ), 492 (10,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 464 (9,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 436 (22,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 408 (49,  $\text{M} - 4 \text{CO}$ ), 380 (26,  $\text{M} - 5 \text{CO}$ ), 352 (66,  $\text{M} - 6 \text{CO}$ ), 324 (100,  $\text{M} - 7 \text{CO}$ ), 296 (73,  $\text{M} - 8 \text{CO}$ ), 183 (71,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ), 142 (37,  $\text{FeMnP}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{FeMnO}_8\text{P}$  (520.1) Ber. C 46.19 H 1.94 Fe 10.74 Mn 10.56  
Gef. C 46.32 H 2.02 Fe 10.67 Mn 10.41

2. *Tetracarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt]- $\mu$ -(diphenylphosphido)mangan* ( $\text{Co-Mn}$ ) = 2,3,3,3,3-Pentacarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobalta-3-manganacyclopropan (**2b**): 1200 mg (2.78 mol)  $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{H}$  werden mit 1850 mg (8.34 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 2.2 ml  $\text{BuLi}/n\text{-Hexan}$  (2.5 mol/l) versetzt. Einwaage 1130 mg (2.78 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ . Ausb. 630 mg (45%), Schmp.

42°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2051 sst, 1987 st, 1983 sch, 1956 st, 1944 st; (KBr): 2048 st-sst, 1974 sst, 1945 sst, 1921 cm<sup>-1</sup> st-sst (C≡O). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.38 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 6.91, 7.61 [m; P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (*n*-Hexan, 243 K): δ = 177.5 (s). – MS (70 eV): *m/z* = 504 (14%, M<sup>+</sup>), 448 (3, M – 2 CO), 420 (11, M – 3 CO), 392 (39, M – 4 CO), 364 (100, M – 5 CO), 309 (18, M – 5 CO – Mn), 244 (13, CoP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 124 (38, CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>CoMnO<sub>5</sub>P (504.2) Ber. C 52.41 H 3.00 Co 11.69 Mn 10.90

Gef. C 52.52 H 3.18 Co 11.49 Mn 10.73

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 32649-18-6 / **2b**: 104739-24-4 / (OC)<sub>4</sub>BrMnPPh<sub>2</sub>H: 38148-36-6 / Br<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>: 14878-20-7 / (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)I<sub>2</sub>: 12012-77-0 / Mn: 7439-96-5 / Fe: 7439-89-6 / Co: 7440-48-4

- <sup>1)</sup> LV. Mitteilung: E. Lindner und D. Goth, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- <sup>2)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982).
- <sup>3)</sup> E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96**, 727 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 711 (1984); *Chem. Ber.* **118**, 4292 (1985).
- <sup>4)</sup> M. L. Steigerwald und W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5029 (1985).
- <sup>5)</sup> E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, *Chem. Ber.* **116**, 1209 (1983).
- <sup>6)</sup> E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.* **117**, 127 (1984).
- <sup>7)</sup> E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, im Erscheinen.
- <sup>8)</sup> E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96**, 508 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 523 (1984); *Chem. Ber.* **118**, 1398 (1985).
- <sup>9)</sup> E. Lindner und P. Neese, *Z. Naturforsch., Teil B* **41**, 870 (1986).
- <sup>10)</sup> B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1506.
- <sup>11)</sup> K. Yasufuku und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **28**, 415 (1971).
- <sup>12)</sup> H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 814 (1975).
- <sup>13)</sup> J. R. Blickensderfer und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2681 (1975).
- <sup>14)</sup> J. Grobe und R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 121 (1986).
- <sup>15)</sup> N. M. Doherty, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, F. Melchior und A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 540.
- <sup>16)</sup> R. T. Baker und T. H. Tulip, *Organometallics* **5**, 839 (1986).
- <sup>17)</sup> H.-L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 260 (1968).

[156/86]