

Journal of Organometallic Chemistry, 139 (1977) 315–320
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DAS VERHALTEN VON MONO- UND DIORGANYLPHOSPHINSULFIDEN GEGENÜBER METALLCARBONYLSYSTEMEN

XVIII *. DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON
 3,3,3,3,6,6,6,6-OKTACARBONYL-2,2,5,5-TETRAPHENYL-1,4-DIOXA-2,5-
 DIPHOSPHA-3,6-DIMANGANACYCLOHEXAN, $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$

SIGURD HOEHNE, EKKEHARD LINDNER * und BERND SCHILLING

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle, D 7400 Tübingen 1
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Mai 1977)

Summary

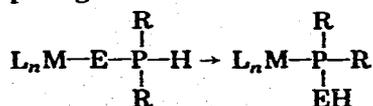
The inorganic six membered heterocycle $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ is formed by elimination of HBr in the presence of NH_3 from $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell and has a twisted boat conformation.

Zusammenfassung

Durch HBr-Abspaltung aus $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ mit NH_3 bildet sich der anorganische sechsgliedrige Heterocyclus $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und besitzt eine "vertwistete" wannenförmige Konformation.

Einleitung

Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, isomerisieren sekundäre Phosphinchalkogenide R_2HPE ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$) an Carbonylsystemen von Metallen der VI. [1], VII. [2,3] and VIII. [4] Nebengruppe unter Ausbildung funktioneller EH-Gruppen zu ihren entsprechenden komplexstabilisierten Chalkogenophosphinigen Säuren:



($\text{L} = \text{CO}, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

* Für XVII. Mitteilung siehe Ref. [8].

Verwendet man Systeme, welche am Metallatom eine weitere funktionelle Gruppe (z.B. ein Halogen X) besitzen, so findet bei der Einwirkung verschiedener Basen (NH_3 , Amine, methanolische KOH) augenblicklich HX-Abspaltung statt unter Bildung der Heterocyclus $[-(\text{OC})_4\text{MPR}_2\text{E}-]_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [5,6]. Kürzlich berichteten auch Vahrenkamp et al. [7] über die Synthese gleicher oder ähnlicher Heterocyclus durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{YCl}$ ($\text{Y} = \text{P, As}$) mit den reaktiven Komplexen $[-(\text{OC})_4\text{MESn}(\text{CH}_3)_3-]_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{E} = \text{S, Se}$).

Zur Bestätigung der Sechsringstruktur und Bestimmung der Konformation wurde am Beispiel von $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Wie ein Vergleich der Struktur mit derjenigen von $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_2$ gezeigt hat, hängt die Konformation stark von der Art der Ringatome und ihrer Substituenten ab [8].

Experimentelles und Kristalldaten

Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessung $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ in ein Markröhrchen gebracht. Die Buerger-Präzessionsaufnahmen der Sechsringverbindung $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ weisen auf die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1158(2)$, $b = 1680(3)$, $c = 1920(3)$ pm, $\beta = 116.39(5)^\circ$ hin. Ein Vergleich des für eine dimere Moleküleinheit abgeschätzten Volumenbedarfs mit dem Volumen der Elementarzelle $V = 3.346 \times 10^9$ pm³ führt zur Annahme von vier Molekülen pro Elementarzelle [8]. Die röntgenographische Dichte beträgt 1.715 g cm⁻³. Zur Strukturbestimmung wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) mit Beugungswinkeln von $\theta = 3-18^\circ$ die Intensitäten von 2453 symmetrieunabhängigen Reflexen registriert.

Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der direkten Methoden [9], wobei sofort beide Mangan- und Phosphoratome sowie ein Teil der Carbonylgruppen und Phenyl-C-Atome erkennbar wurden. Mit Ausnahme von Wasserstoff konnten die übrigen Atome mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, der isotrope Temperaturfaktoren zugrunde lagen, führte zu einem R -Wert von 0.081. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren* ergab einen R -Wert von 0.062. Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese, bei der nur ein Teil der Wasserstoffatome lokalisiert werden konnte (ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden mit $U = 0.065 \times 10^4$ pm² als konstant angenommen), führte schliesslich zu einem R -Wert von 0.053. Auf eine Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde deshalb verzichtet.

Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome [11] und den in Tab. 1 angegebenen Atomparametern berechnet [10].

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Struktur des Heterocyclus $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ ist in Fig. 1a und b dargestellt, in der zur Verdeutlichung der Ringkonformation die Blickrichtungen

* Eine Liste der F_C - und F_G -Werte und der anisotropen Temperaturfaktoren findet sich in Ref. [10].

TABELLE 1

ORTSKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER ATOME MIT AUSNAHME DER WASSERSTOFFATOME. DIE WERTE IN KLAMMERN SIND DIE STANDARDABWEICHUNGEN IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALSTELLE. DIE ISOTROPEN TEMPERATURPARAMETER WURDEN NACH HAMILTON [13] AUS DEN ANISOTROPEN TEMPERATURPARAMETERN [10] BERECHNET UND RESULTIEREN AUS DEM TEMPERATURFAKTOR DER FORM $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$

Atom	x/a	y/b	z/c	B (10 ⁴ pm ²)
Mn(1)	0.6478(2)	0.6578(1)	0.6026(1)	4.1(2)
Mn(2)	0.6501(2)	0.8372(1)	0.4360(1)	4.5(2)
P(1)	0.4899(3)	0.7460(2)	0.4287(2)	3.9(3)
P(2)	0.8189(3)	0.7243(2)	0.5928(2)	4.0(3)
O(1)	0.4259(11)	0.5764(7)	0.6114(7)	7.8(8)
O(2)	0.7301(11)	0.5088(7)	0.5527(7)	7.5(12)
O(3)	0.8034(11)	0.6146(7)	0.7666(7)	7.4(14)
O(4)	0.5617(12)	0.8097(8)	0.6466(7)	8.6(9)
O(5)	0.8545(11)	0.9517(7)	0.4456(7)	7.4(9)
O(6)	0.6165(10)	0.9360(6)	0.5554(7)	6.7(8)
O(7)	0.4637(11)	0.9385(7)	0.3121(7)	9.5(9)
O(8)	0.6966(12)	0.7359(8)	0.3238(7)	8.8(8)
O(9)	0.5406(7)	0.6748(5)	0.4861(5)	4.6(5)
O(10)	0.7839(8)	0.7590(5)	0.5117(5)	4.5(5)
C(1)	0.5102(16)	0.6081(9)	0.6060(8)	5.7(9)
C(2)	0.6987(14)	0.5649(9)	0.5689(9)	5.0(11)
C(3)	0.7428(14)	0.6331(9)	0.7022(9)	4.9(9)
C(4)	0.5949(14)	0.7535(10)	0.6277(8)	4.9(8)
C(5)	0.7800(16)	0.9064(10)	0.4447(9)	6.2(10)
C(6)	0.6298(14)	0.8954(9)	0.5094(9)	5.3(9)
C(7)	0.5336(14)	0.9004(9)	0.3612(9)	5.0(9)
C(8)	0.6756(15)	0.7744(10)	0.3653(9)	5.5(10)
C(11)	0.4143(13)	0.6993(9)	0.3325(8)	3.7(10)
C(12)	0.4470(15)	0.6233(11)	0.3242(12)	5.6(11)
C(13)	0.4025(22)	0.5886(11)	0.2536(16)	7.1(14)
C(14)	0.3264(21)	0.6315(18)	0.1874(14)	8.3(16)
C(15)	0.2908(17)	0.7062(16)	0.1926(11)	6.8(14)
C(16)	0.3381(16)	0.7424(9)	0.2653(11)	5.4(11)
C(21)	0.3490(13)	0.7825(10)	0.4360(8)	4.6(8)
C(22)	0.3111(15)	0.8640(11)	0.4245(9)	5.8(12)
C(23)	0.1991(21)	0.8855(11)	0.4270(11)	7.4(14)
C(24)	0.1255(19)	0.8348(19)	0.4462(12)	8.4(14)
C(25)	0.1598(23)	0.7575(18)	0.4534(14)	9.9(16)
C(26)	0.2694(18)	0.7325(10)	0.4498(10)	6.5(11)
C(31)	0.9530(11)	0.6622(7)	0.6101(9)	3.4(7)
C(32)	0.9742(17)	0.6323(10)	0.5483(10)	5.3(10)
C(33)	1.0769(25)	0.5856(13)	0.5625(15)	8.0(14)
C(34)	1.1550(21)	0.5546(12)	0.6346(20)	8.1(15)
C(35)	1.1319(16)	0.5791(12)	0.6949(15)	7.6(19)
C(36)	1.0349(18)	0.6319(10)	0.6848(12)	5.9(12)
C(41)	0.8989(12)	0.8026(8)	0.6620(9)	4.4(9)
C(42)	0.8975(20)	0.8089(10)	0.7349(11)	7.3(12)
C(43)	0.9694(27)	0.8752(17)	0.7850(14)	10.5(19)
C(44)	1.0269(22)	0.9274(12)	0.7597(17)	8.9(18)
C(45)	1.0350(17)	0.9218(11)	0.6911(15)	7.5(12)
C(46)	0.9714(15)	0.8569(11)	0.6452(10)	6.0(11)

auf den Sechsring senkrecht zueinander gewählt wurden. Der besseren Übersicht halber sind von den Phenylresten nur die jeweils direkt am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome abgebildet. Im Gegensatz zur Rheniumverbindung $[-(\text{CO})_4\text{-ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]_2$, in der die je zwei Phosphor- und Sauerstoffatome nahezu in

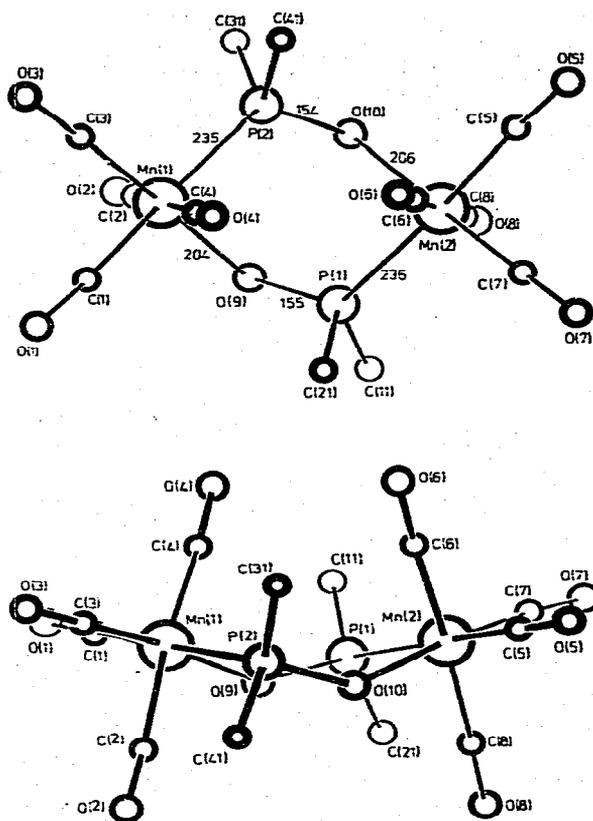


Fig. 1. Darstellung des Moleküls $[(OC)_4MnP(C_6H_5)_2O]_2$: (a) senkrecht zum Sechsring; (b) Seitenansicht des Sechsrings.

einer Ebene liegen, besitzt der durch die Atome $-Mn(1)-O(9)-P(1)-Mn(2)-O(10)-P(2)-$ begrenzte Sechsring eine "verwistete" wannenförmige Konformation.

Die beiden Phosphor-Sauerstoff-Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich (vgl. Tab. 2) und entsprechen denen von $[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$. Mit 154 bzw. 155 pm deuten sie auf Doppelbindungen hin (151 pm [12]). Die Mn-O- und Mn-P-Bindungen sind mit 204 und 206 bzw. 235 und 236 pm deutlich grösser als die theoretischen Werte für Einfachbindungen (185 bzw. 205 pm) [12]. Wegen der σ -Donoreigenschaften der Ringsauerstoffatome und der π -Akzeptoreigenschaften der Phosphoratome sind die Mn-CO-Bindungen der zum Sauerstoff *trans*-ständigen Mn-CO-Gruppierungen verkürzt, die entsprechenden Bindungen der zum Phosphor *trans*-ständigen Mn-CO-Gruppierungen dagegen verlängert.

Die Winkel an den beiden Sauerstoffatomen O(9) und O(10) sind mit 137.2 bzw. 137.8° ungewöhnlich gross (vgl. Tab. 2). Bedingt durch die sterischen Verhältnisse im Heterocyclis sind auch die Phosphor-Koordinationspolyeder

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL IM HETEROCYCLUS $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-]_2$; ZUR BEZEICHNUNG DER ATOME SIEHE FIG. 1; DIE IN KLAMMERN ANGEGEBENEN ZAHLEN SIND DIE STANDARD-ABWEICHUNGEN IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALSTELLE

(a) Abstände in pm			
Mn(1)—O(9)	203.9(8)	Mn(2)—O(10)	205.9(7)
Mn(1)—P(2)	235.3(5)	Mn(2)—P(1)	236.2(4)
Mn(1)—C(1)	182.6(19)	Mn(2)—C(5)	184.9(19)
Mn(1)—C(2)	188.1(17)	Mn(2)—C(6)	181.3(19)
Mn(1)—C(3)	178.1(15)	Mn(2)—C(7)	181.4(13)
Mn(1)—C(4)	185.9(17)	Mn(2)—C(8)	184.5(19)
C(1)—O(1)	115.7(24)	C(5)—O(5)	114.4(23)
C(2)—O(2)	110.5(21)	C(6)—O(6)	118.0(23)
C(3)—O(3)	115.9(18)	C(7)—O(7)	112.9(17)
C(4)—O(4)	113.7(22)	C(8)—O(8)	113.2(24)
O(9)—P(1)	155.3(9)	O(10)—P(2)	153.8(9)
C(11)—P(1)	183.1(15)	C(31)—P(2)	177.6(14)
C(21)—P(1)	180.7(18)	C(41)—P(2)	180.5(14)
(b) Winkel in Grad			
C(1)—Mn(1)—O(9)	89.3(5)	C(5)—Mn(2)—O(10)	90.7(5)
C(2)—Mn(1)—O(9)	82.5(5)	C(6)—Mn(2)—O(10)	96.4(5)
C(2)—Mn(1)—C(1)	92.5(8)	C(6)—Mn(2)—C(5)	88.4(8)
C(3)—Mn(1)—O(9)	174.4(6)	C(7)—Mn(2)—O(10)	174.0(6)
C(3)—Mn(1)—C(1)	89.2(7)	C(7)—Mn(2)—C(5)	89.5(7)
C(3)—Mn(1)—C(2)	92.1(7)	C(7)—Mn(2)—C(6)	89.6(7)
C(4)—Mn(1)—O(9)	93.1(5)	C(8)—Mn(2)—O(10)	80.7(5)
C(4)—Mn(1)—C(1)	89.6(8)	C(8)—Mn(2)—C(5)	92.1(8)
C(4)—Mn(1)—C(2)	175.1(7)	C(8)—Mn(2)—C(6)	177.1(7)
C(4)—Mn(1)—C(3)	92.3(7)	C(8)—Mn(2)—C(7)	93.3(7)
P(2)—Mn(1)—O(9)	88.3(3)	P(1)—Mn(2)—O(10)	87.9(3)
P(2)—Mn(1)—C(1)	177.5(4)	P(1)—Mn(2)—C(5)	177.9(5)
P(2)—Mn(1)—C(2)	87.9(5)	P(1)—Mn(2)—C(6)	91.5(6)
P(2)—Mn(1)—C(3)	93.2(6)	P(1)—Mn(2)—C(7)	92.6(5)
P(2)—Mn(1)—C(4)	89.8(6)	P(1)—Mn(2)—C(8)	87.6(6)
Mn(1)—C(1)—O(1)	177.3(13)	Mn(2)—C(5)—O(5)	175.4(13)
Mn(1)—C(2)—O(2)	176.5(15)	Mn(2)—C(6)—O(6)	177.2(14)
Mn(1)—C(3)—O(3)	177.7(13)	Mn(2)—C(7)—O(7)	176.3(18)
Mn(1)—C(4)—O(4)	175.9(16)	Mn(2)—C(8)—O(8)	177.2(13)
Mn(1)—O(9)—P(1)	137.8(5)	Mn(2)—O(10)—P(2)	137.2(6)
Mn(2)—P(1)—O(9)	114.7(3)	Mn(1)—P(2)—O(10)	114.1(3)
Mn(2)—P(1)—C(11)	110.7(6)	Mn(1)—P(2)—C(31)	113.8(5)
O(9)—P(1)—C(11)	104.3(6)	O(10)—P(2)—C(31)	103.1(7)
Mn(2)—P(1)—C(21)	119.2(6)	Mn(1)—P(2)—C(41)	117.5(6)
O(9)—P(1)—C(21)	106.0(7)	O(10)—P(2)—C(41)	106.7(6)
C(11)—P(1)—C(21)	100.1(7)	C(31)—P(2)—C(41)	99.8(6)

deformiert. Die Mn—P—O-Winkel sind mit 114.7 bzw. 114.1° vergrößert, die C—P—C-Winkel gegenüber dem idealen Tetraederwinkel dagegen deutlich verkleinert. Während bei der Rheniumverbindung $[-(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_2$ durch die stark unsymmetrische Ringform eine verschieden starke Verzerrung der Rhenium-Koordinationspolyeder bewirkt wird, weichen die Bindungswinkel beider Mangan-Koordinationspolyeder von $[-(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}-]_2$ mit bis zu 7.5° bei Mn(1) und 9.3° bei Mn(2) vom Oktaederwinkel (90°) ab.

Experimenteller Teil

Darstellung von 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetraphenyl-1,4-dioxo-2,5-diphospho-3,6-dimanganacyclohexan. Durch eine Lösung von 1800 mg (4 mmol) $(OC)_4 BrMnP(C_6H_5)_2OH$ [3] in 80 ml Petrolether (Sdb. 60–90°C) leitet man kurzzeitig einen kräftigen NH_3 -Strom. Nach dem Absetzen von NH_4Br und $[-(OC)_4MnP(C_6H_5)_2O-]_2$ wird die Lösung filtriert (D3) und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von 30 ml Wasser geht der Heterocyclus zunächst kolloidal in Lösung, kristallisiert aber nach ca. 24 Stunden. Orangefarbene Einkristalle vom Schmp. 140°C (Zers.) erhält man durch Umkristallisieren aus Benzol. Ausbeute 950 mg (64%). $\nu(C-O)$ (in Cyclohexan): 2088m, 2022sst, 1996st-sst, 1959sch, 1944sst; $\nu(P-O)$ (in KBr): 1046st; $\nu(Mn-O)$ (Nujol-Suspension): 440s cm^{-1} . (Gef.: C, 52.79; H, 2.80; Mn, 15.38; O, 21.50; Molmasse osmometr. in Aceton, 749. $C_{32}H_{20}Mn_2O_{10}P_2$ ber.: C, 52.18; H, 2.72; Mn, 14.93; O, 21.74%; Molmasse, 735.9).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E. Lindner und W.P. Meier, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 67.
- 2 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 331.
- 3 E. Lindner und B. Schilling, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) C23; *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 4 P. Piraino und F. Faraone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 610.
- 5 E. Lindner und H. Dreher, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 85.
- 6 E. Lindner und B. Schilling, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C93; *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 7 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 237.
- 8 G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Erscheinen.
- 9 Durchführung der Berechnungen mit dem Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Cambridge 1976 an der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 10 S. Hoehne, Dissertation Universität Tübingen, 1978.
- 11 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A, 24 (1968) 321.
- 12 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 13 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.