

Preliminary communication

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN

XXIII*. SYNTHESE VON HALBSANDWICH-KOMPLEXEN $RC_5H_4MnL_3$ MIT TERTIÄREN PHOSPHINEN UND PHOSPHITEN ALS LIGANDEN

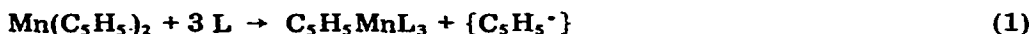
H. WERNER* und B. JUTHANI

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Februar 1977)

Unsere Untersuchungen über die Reaktivität der Kobaltkomplexe $C_5H_5CoL_2$ haben gezeigt, dass mit zunehmendem Donorcharakter der Liganden L, d.h. in der Reihe $CO < P(OR)_3 < PR_3$, die Lewis-Basizität des Metalls deutlich zunimmt [2, 3]. Während z.B. $C_5H_5Co(CO)_2$ und $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$ ** mit NH_4PF_6 bei Raumtemperatur nicht reagieren, bildet sich bei der Umsetzung von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ mit NH_4PF_6 sehr rasch der entsprechende Kobalthydrid-Komplex $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]PF_6$ [3]. Auf analoge Weise können ausgehend von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$, $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$ oder $C_5H_5Co(PMePh_2)_2$ und Alkyl- oder Acylhalogeniden eine Reihe von Komplexkationen mit meist sehr stabilen Co—C-Bindungen erhalten werden [3, 4].

In Ergänzung zu diesen Arbeiten haben wir ebenfalls Halbsandwichverbindungen des Typs $C_5H_5MnL_3$ mit $L = PR_3$ und $P(OR)_3$ synthetisiert. Der entsprechende Komplex mit $L = PF_3$ war 1972 von Kruck und Krause [5] durch photochemische Umsetzung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Trifluorphosphin erhalten worden. Für die Darstellung von $C_5H_5Mn(PR_3)_3$ und $C_5H_5Mn[P(OR)_3]_3$ scheint dieser Weg jedoch nicht geeignet zu sein. Wir haben daher Ringliganden-verdrängungsreaktionen benutzt, die auch im Fall von $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ zum Ziel geführt hatten [6]. $C_5H_5Mn[P(OMe)_3]_3$ (I) und $C_5H_5Mn[P(OEt)_3]_3$ (II) sind sowohl nach Gl. 1 als auch nach Gl. 2 in guten Ausbeuten zugänglich:



Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kann gleichfalls nach Gl. 1 hergestellt werden [7]. Die zweite Methode, Substitution eines Triolefins durch 3 ein-zähnige Liganden L, besitzt in der Synthese von $M(CO)_3L_3$ aus $C_7H_8M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W) eine bekannte Parallele. Versuche zur Darstellung von

*Für XXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Verwendete Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Ph = C_6H_5 .

$C_5H_5Mn[P(OPh)_3]_3$ nach Gl. 1 oder 2 sind bisher erfolglos geblieben.

Der Tris(trimethylphosphin)-Komplex $C_5H_5Mn(PMe_3)_3$ (III) ist nach Gl. 2 erhältlich. Dabei empfiehlt sich ein Arbeiten unter Argon, da bei Anwendung der üblichen Stickstoff-Schutztechnik keine reine Substanz isoliert wird. Vorläufige Untersuchungen deuten darauf hin, dass III mit N_2 reagiert.

Für die Synthese der Methylcyclopentadienyl-Komplexe IV–VI hat sich die Reaktion von $CH_3C_5H_4MnC_7H_8$ mit einem Überschuss an L bewährt:



(IV) L = $P(OMe)_3$

(V) L = $P(OEt)_3$

(VI) L = PMe_3

I, II, IV und V zersetzen sich langsam an Luft, können jedoch unter Stickstoff bei Raumtemperatur über längere Zeit aufbewahrt werden. VI ist ebenso wie III nur unter Argon stabil. Beide Tris(trimethylphosphin)-Komplexe reagieren spontan mit CO. Bei Wahl eines Mol-verhältnisses von III (bzw. VI)/CO = 1/1 entstehen die Monccarbonylverbindungen $C_5H_5Mn(CO)(PMe_3)_2$ und $CH_3C_5H_4Mn(CO)(PMe_3)_2$, bei Anwendung eines Überschusses an CO dagegen die Dicarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_2(PMe_3)$ und $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2(PMe_3)$. Über ihre Eigenschaften und Reaktivität wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Experimentelles

$C_5H_5Mn[P(OMe)_3]_3$ (I)

(a) 1.85 g (10 mMol) $Mn(C_5H_5)_2$ [7] werden mit 5 ml (38 mMol) $P(OMe)_3$ in einem Schlenkrohr 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dabei nimmt die Reaktionslösung eine hellbraune Farbe an. Nach Abkühlen und Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und die gelbe Lösung über eine G3-Fritte, die mit Filterflockenmasse bedeckt ist, filtriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf $-78^\circ C$ erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 3.4 g (70%).

(b) 0.33 g (1.6 mMol) $C_5H_5MnC_7H_8$ [8] werden mit 0.7 ml (5.4 mMol) $P(OMe)_3$ in einem kleinen Schlenkrohr 6 Std. unter kräftigem Rühren bei Rückflusstemperatur erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei (a). Ausbeute 0.51 g (67%). Smp. $42^\circ C$. (Gef.: C, 34.18; H, 6.38; Mn, 10.84. $C_{14}H_{32}MnO_9P_3$ ber.: C, 34.16; H, 6.55; Mn, 11.16%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 492 (8; M^+), 461 (14; $-OMe$), 368 (17; $-P(OMe)_3$), 244 (32; $-2 P(OMe)_3$), 124 (39; $P(OMe)_3^+$), 120 (5; $C_5H_5Mn^+$), 109 (68; $PO(OMe)_2^+$), 93 (100; $P(OMe)_2^+$).

1H -NMR (60 MHz, δ in ppm, Aceton- d_6): 4.02 (C_5H_5), q, $J(PH)$ 2.1 Hz; 3.55 (CH_3) m.

$C_5H_5Mn[P(OEt)_3]_3$ (II)

Darstellung analog zu I nach (a) (Reaktionstemp. $130^\circ C$, Reaktionszeit 9 Std., Ausbeute 58%) oder (b) (Reaktionstemp. $130^\circ C$, Reaktionszeit 8 Std., Ausbeute 52%). Gelboranges Öl.

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 618 (1; M^+), 573 (3; $-OEt$), 452 (4; $-P(OEt)_3$), 286 (100; $-2 P(OEt)_3$), 185 (14; $Mn(C_5H_5)_2^+$), 166 (12; $P(OEt)_3^+$).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, δ in ppm, C_6D_6): 4.17 (C_5H_5), q, $J(\text{PH})$ 1.8 Hz; 3.90 (CH_2) m; 1.07 (CH_3) t, $J(\text{HH})$ 7 Hz.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PMe}_3)_3$ (III)

Man löst 0.33 g (1.6 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_7\text{H}_8$ in 0.7 ml (6.5 mMol) PMe_3 unter Argon und lässt die dunkelrote Lösung eine Woche bei Raumtemp. stehen. Der dann nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhaltene gelbe Rückstand wird in wenig Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und auf -78°C gekühlt. Gelbe Kristalle. Smp. 157°C (Zers.). Ausbeute fast quantitativ. (Gef.: C, 47.94; H, 8.96; Mn, 16.03; P, 26.24. $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{MnP}_3$ ber.: C, 48.27; H, 9.19; Mn, 15.77; P, 26.29%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 348 (1; M^+), 272 (1; $-\text{PMe}_3$), 196 (12; -2PMe_3), 120 (14; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$), 76 (100; PMe_3^+).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, δ in ppm, Aceton- d_6): 3.50 (C_5H_5), q, $J(\text{PH})$ 2.3 Hz; 1.32 (CH_3), m.

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ (IV)

Darstellung analog zu I nach (b), ausgehend von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnC}_7\text{H}_8$ [8]. Gelbe Kristalle. Smp. 27°C . Ausbeute 60%. (Gef.: C, 35.51; H, 6.58; Mn, 11.40.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{MnO}_9\text{P}_3$ ber.: C, 35.39; H, 6.76; Mn, 10.85%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 506 (2; M^+), 475 (4; $-\text{OMe}$), 382 (4; $-\text{P}(\text{OMe})_3$), 258 (84; $-2\text{P}(\text{OMe})_3$), 134 (12; $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$), 124 (28; $\text{P}(\text{OMe})_3^+$), 109 (52; $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$), 93 (100; $\text{P}(\text{OMe})_2^+$).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, δ in ppm, Aceton- d_6): 3.90 (C_5H_4), m, 3.60 (OCH_3), m; 1.80 (Ring- CH_3), s.

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}[\text{P}(\text{OEt})_3]_3$ (V)

Darstellung analog zu IV. Gelbes Öl. Ausbeute < 5%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, δ in ppm, Aceton- d_6): 4.03 (C_5H_4), m; 3.90 (CH_2), m; 1.90 (Ring- CH_3), s; 1.08 (CH_3), t, $J(\text{HH})$ 7 Hz.

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{PMe}_3)_3$ (VI)

Darstellung analog zu III, ausgehend von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnC}_7\text{H}_8$. Gelborange Kristalle. Smp. 145°C (Zers.). Ausbeute fast quantitativ. (Gef.: C, 49.38; H, 9.16. $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{MnP}_3$ ber.: C, 49.73; H, 9.45%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 362 (3; M^+), 286 (7; $-\text{PMe}_3$), 210 (61; -2PMe_3), 134 (17; $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$), 79 (100; $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4^+$), 76 (33; PMe_3^+).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, δ in ppm, Aceton- d_6): 3.25 (C_5H_4), m; 1.92 (Ring- CH_3), s; 1.30 (PCH_3), m.

Dank

Herrn Dr. K. Leonhard und Frl. Gisela Krass danken wir sehr herzlich für ihre Mithilfe bei der Lösung experimenteller Schwierigkeiten, Herrn Dipl. Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen, der Firma Bayer AG für Chemikalienspenden zu aufrichtigem Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, A. Kühn, D.J. Tune, C. Krüger, D.J. Brauer, J.C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- 3 H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber., im Druck.
- 4 W. Hofmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 5 T. Kruck und V. Krause, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 302.
- 6 V. Harder, J. Müller und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1.
- 7 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 9 (1954) 618.
- 8 P.L. Pauson und J.A. Segal, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 2387.