

Journal of Organometallic Chemistry, 191 (1980) 143–151
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLEN

V*. SYNTHESE, REAKTIONEN UND STRUKTUR NEUARTIGER MANGANACYCLOALKANE **

EKKEHARD LINDNER* und HANS-JÜRGEN EBERLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Oktober 1979)

Summary

The colourless, six- and seven-membered manganacycloalkanes $(OC)_4MnPR_2OCH_2XCH_2$ are obtained by reaction of $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ with the bis(triflate)alkanes $(YCH_2)_2X$ ($R = C_6H_5$; $X = CH_2, C(CH_3)_2, CH_2CH_2$; $Y = CF_3SO_3$). CO or SO_2 can be inserted into the reactive Mn—C- σ bonds under ring expansion. Some characteristic IR and 1H NMR data are discussed. $(OC)_4MnPR_2OCH_2CH_2CH_2$ crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/c$ with $Z = 4$.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ mit den Bis(triflat)alkanen $(YCH_2)_2X$ ($R = C_6H_5$; $X = CH_2, C(CH_3)_2, CH_2CH_2$; $Y = CF_3SO_3$) erhält man die farblosen, sechs- und siebengliedrigen Manganacycloalkane $(OC)_4MnPR_2OCH_2XCH_2$. In die reaktiven Mn—C- σ -Bindungen lässt sich CO oder SO_2 unter Ringerweiterung einschieben. Einige charakteristische IR- und 1H -NMR-Daten werden diskutiert. $(OC)_4MnPR_2OCH_2CH_2CH_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$.

Einleitung

Heterocyclen mit Metall—Kohlenstoff- σ -Bindung gewinnen zunehmend an Bedeutung, da sie bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen [1–4] und in

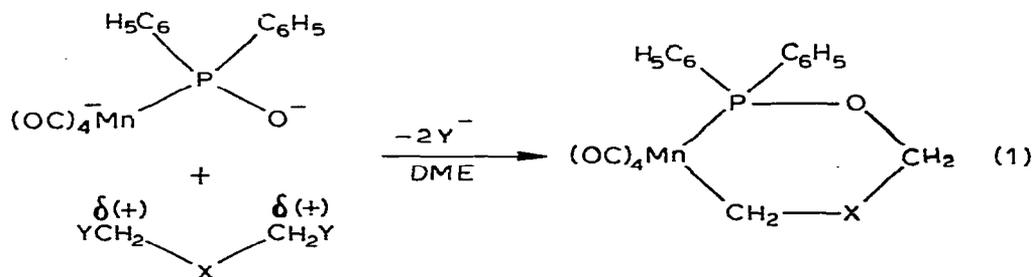
* Für IV. Mitteilung siehe Lit. 18.

** Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

der organischen Synthese als Zwischenprodukte eine wichtige Rolle spielen [5]. Besonders zu erwähnen ist hierbei die Cyclometallierung, bei der ein an einem Metallzentrum gebundener organischer Ligand (z.B. Triphenylphosphan) unter Aktivierung einer *ortho*-ständigen C—H-Bindung mit dem Übergangsmetall unter Bildung von Heterocyclen mit M—C- σ -Bindung reagiert [5,6–8]. Bei der Aktivierung olefinischer C—H-Bindungen gelang Vrieze [9,10] erstmals die Anwendung der oxidativen Addition zur Darstellung von Iridiumheterocyclen. Nachdem Metallacycloalkane z.B. bei der [2 + 2] Cycloaddition und Valenzisomerisierung als Zwischenstufen auftreten [11,12], besteht an ihrer Synthese berechtigtes Interesse, um ihre spezifischen Eigenschaften und Reaktivität untersuchen zu können. Im wesentlichen sind solche Heterocyclen bisher jedoch nur von einigen Metallen der VIII. Nebengruppe bekannt [4,13,14]. Ein neues, allgemein anwendbares Verfahren für die Synthese von Metallacyclen mit aliphatischem C-Gerüst und Metallen der VII. Nebengruppe wird hier beschrieben.

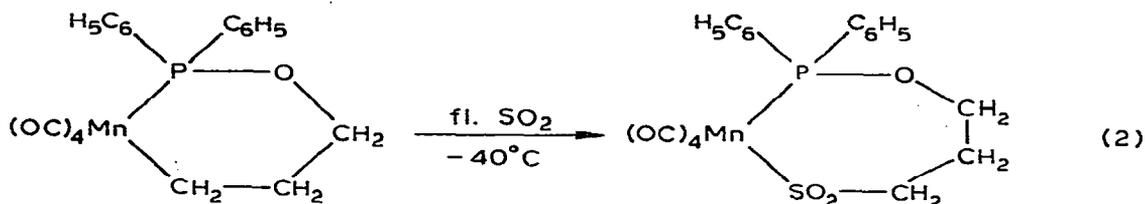
Resultate und Diskussion

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von Mangankomplexen mit zwei nucleophilen Zentren des Typs $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{O}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), welche durch zweistufige Reduktion der Phosphinigsäure-Komplexe $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{OH}$ zugänglich sind [15]. Lässt man $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]$ bei 20°C in DME auf Kohlenwasserstoffe wie $\text{YCH}_2\text{XCH}_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{C}(\text{CH}_3)_2$ [16], CH_2CH_2 [17]; $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) einwirken, welche an beiden Enden durch CF_3SO_3 -Reste stabilisierte, carbeniumartige C-Atome besitzen, so erhält man gemäss Gl. 1 die farblosen, sublimierbaren, thermisch überraschend stabilen

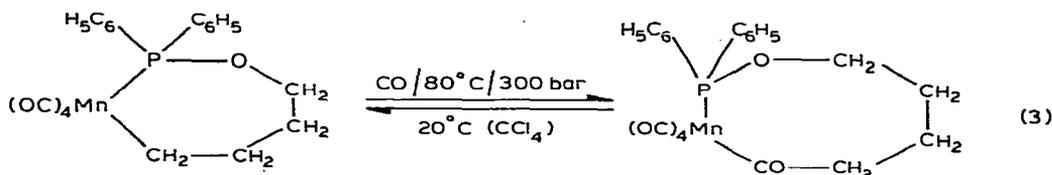


sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen mit Mn—C- σ -Bindung, die sich in allen unpolaren und polaren Solventien leicht lösen [18]. Bei 20°C greifen die unterschiedlich nucleophilen Zentren in $[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]^{2-}$ das C-Gerüst fast gleichzeitig unter Eliminierung von CF_3SO_3^- ("nucleophile Eliminierung") an. Dieser Pseudo-Synchronmechanismus ist notwendig, um β -Wasserstoff-Übertragung oder anderweitige Zersetzung zu verhindern. Der Ablauf der Reaktion und die Ausbeuten sind im hohen Masse abhängig von der Art und der Stabilität des betreffenden α, ω -Bis(triflat)alkans. Die Mangan—Kohlenstoff- σ -Bindung in den Heterocyclen erweist sich als sehr reaktiv. Schon bei -40°C wird analog den σ -Alkyl-Komplexen [19] in $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ quantitativ SO_2

eingeschoben (Gl. 2).



Weitere Versuche haben am Beispiel von $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ gezeigt, dass sich unter verschärften Reaktionsbedingungen auch CO insertieren lässt. Die Reaktion ist allerdings reversibel. Bereits in fester Phase, schneller in Lösung, wird CO nach einiger Zeit wieder vollständig eliminiert (Gl. 3).



Die farblosen, ringerweiterten SO_2 - und CO-haltigen Heterocyclen lösen sich nur in polaren Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die IR-Spektren der sechs-, sieben- und achtegliedrigen Manganacyclen sind im 5μ -Bereich durch je vier CO-Absorptionen charakterisiert, wobei diejenigen der Insertionsprodukte erwartungsgemäss nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die antisymmetrische und symmetrische SO_2 -Valenzschwingung im Spektrum von $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ liegt im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich [20].

Die Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1) wurde durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen und Doppelresonanzexperimente erleichtert. Die Signale aller metall- und sauerstoffbenachbarten CH_2 -Protonen sind durch ^{31}P -Kopplung zusätzlich aufgespalten. Im Siebenring $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ sind für die beiden mittelständigen Methylenprotonen Nonetts und für die aussenstehenden Sextetts zu erwarten. Tatsächlich findet man ein Sextett und infolge gleicher oder ähnlicher Kopplungskonstanten drei Pseudoquintetts. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Insertionsprodukte weisen gegenüber den Ausgangsverbindungen im wesentlichen nur eine Abweichung auf. Durch die SO_2 - bzw. CO-Einschiebung wird die ^{31}P -Kopplung der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen aufgehoben, so dass jeweils ein Triplett entsteht, welches deutlich nach tiefem Feld verschoben ist.

Mit Diederwinkeln von 130.6° und 164.2° besitzt $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ eine verzerrte Sesselkonformation (vgl. Fig. 1). Der $\text{Mn}(3)\text{—C}(4)$ -Abstand ist grösser als in $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [21], sowie in dem fünfgliedrigen Manganacyclus $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ [22] und liegt deutlich über der Summe der Einfachbindungsradien [23] (vgl. Tab. 2). Für die in *trans*-Stellung zu einer CO-Gruppe befindliche $\text{Mn}(3)\text{—P}(2)$ -Bindung ist der gefundene Wert von ca. 227 pm recht klein. Alle C—C-, C—O- und P—O-Abstände innerhalb des Ringes ent-

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN (IN C₆D₆, INT. STANDARD TMS) DER MANGANACYCLEN (OC)₄MnP-(C₆H₅)₂OCH₂XCH₂ (X = CH₂, C(CH₃)₂, CH₂CH₂) UND IHRER INSERTIONSPRODUKTE

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)		Kopplungskonstanten J(Hz)
(OC) ₄ MnP(C ₆ H ₅) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂	3.79 (d, t)	POCH ₂ CH ₂	³ J(HP) 15.3 ³ J(HH) 4.7
	1.92 (m)	CH ₂ CH ₂ CH ₂	
	1.04 (t, d)	PMnCH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.4 ³ J(HP) 2.1
(OC) ₄ MnP(C ₆ H ₅) ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	3.49 (d)	POCH ₂ C(CH ₃) ₂	³ J(HP) 16.7
	1.04 (d)	PMnCH ₂ C(CH ₃) ₂	³ J(HP) 1.5
	0.96 (s)	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	
(OC) ₄ MnP(C ₆ H ₅) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	3.77 (d,t)	POCH ₂ CH ₂	³ J(HP) 16.2 ³ J(HH) 5.1
	2.19 (q)	MnCH ₂ CH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.0
	1.58 (q)	OCH ₂ CH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.0
	1.25 (q)	PMnCH ₂ CH ₂	³ J(HH) 5.8 ³ J(HP) 5.6
(OC) ₄ MnP(C ₆ H ₅) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ ^a	4.34 (d, t)	POCH ₂ CH ₂	³ J(HP) 14.0 ³ J(HH) 4.3
	3.25 (m)	SO ₂ CH ₂ CH ₂	
	2.32 (m)	CH ₂ CH ₂ CH ₂	
(OC) ₄ MnP(C ₆ H ₅) ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₃ CO	3.41 (q)	POCH ₂ CH ₂	³ J(HP) 10.7 ³ J(HH) 5.1
	2.80 (t)	COCH ₂ CH ₂	³ J(HH) 5.4
	1.84 (q)	COCH ₂ CH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.4
	1.38 (q)	OCH ₂ CH ₂ CH ₂	³ J(HH) 6.4

^a in CDCl₃.

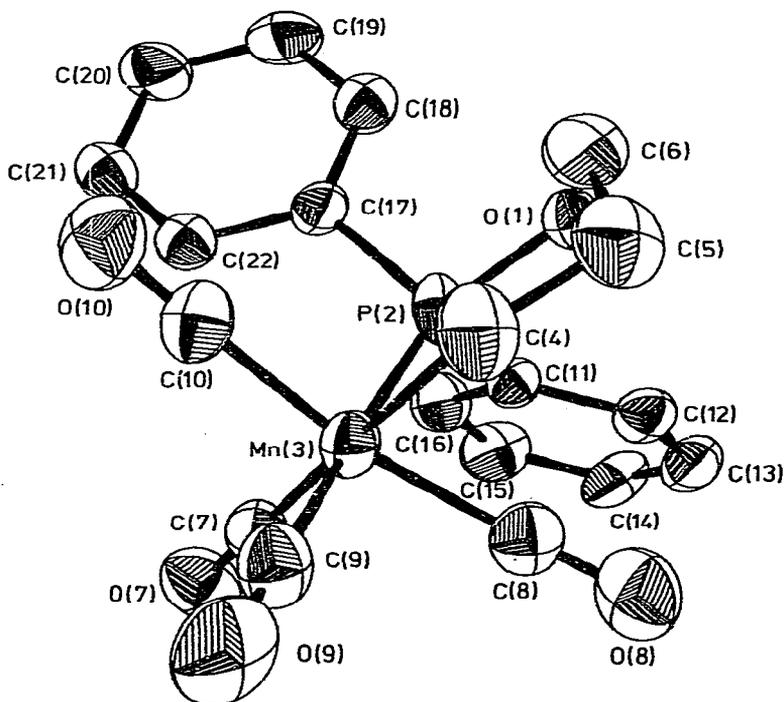


Fig. 1. ORTEP-Bild des Heterocyclus (OC)₄MnP(C₆H₅)₂OCH₂CH₂CH₂. Die Blickrichtung ist von der ab-Ebene aus um -10° in der *a*-Achse und um $+10^\circ$ in der *b*-Achse gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL IM HETEROCYCLUS $(OC)_4MnP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2$; ZUR BEZEICHNUNG DER ATOME SIEHE FIG. 2 (Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

(a) Abstände in pm			
O(1)—P(2)	161.1(2)	Mn(3)—C(9)	182.3(5)
O(1)—C(6)	144.4(4)	Mn(3)—C(10)	183.7(4)
P(2)—Mn(3)	227.1(1)	C(4)—C(5)	151.8(7)
P(2)—C(11)	181.9(3)	C(5)—C(6)	148.0(7)
P(2)—C(17)	182.4(4)	C(7)—O(7)	114.8(4)
Mn(3)—C(4)	221.0(3)	C(8)—O(8)	113.5(6)
Mn(3)—C(7)	181.3(4)	C(9)—O(9)	114.1(6)
Mn(3)—C(8)	183.8(4)	C(10)—O(10)	114.0(5)
(b) Winkel in Grad			
P(2)—O(1)—C(6)	120.2(2)	C(4)—Mn(3)—C(10)	82.5(2)
O(1)—P(2)—Mn(3)	116.4(1)	C(7)—Mn(3)—C(8)	97.1(2)
O(1)—P(2)—C(11)	98.3(1)	C(7)—Mn(3)—C(9)	93.3(2)
O(1)—P(2)—C(17)	103.8(2)	C(7)—Mn(3)—C(10)	98.0(2)
C(11)—P(2)—C(17)	102.7(1)	C(8)—Mn(3)—C(9)	89.5(2)
Mn(3)—P(2)—C(11)	116.0(1)	C(8)—Mn(3)—C(10)	164.9(2)
Mn(3)—P(2)—C(17)	117.1(1)	C(9)—Mn(3)—C(10)	90.3(2)
P(2)—Mn(3)—C(4)	92.1(1)	Mn(3)—C(4)—C(5)	118.7(2)
P(2)—Mn(3)—C(7)	90.0(1)	C(4)—C(5)—C(6)	117.2(4)
P(2)—Mn(3)—C(8)	89.3(1)	C(5)—C(6)—O(1)	112.8(3)
P(2)—Mn(3)—C(9)	176.6(1)	Mn(3)—C(7)—O(7)	178.6(4)
P(2)—Mn(3)—C(10)	90.1(2)	Mn(3)—C(8)—O(8)	175.8(3)
C(4)—Mn(3)—C(7)	177.9(2)	Mn(3)—C(9)—O(9)	178.4(3)
C(4)—Mn(3)—C(8)	82.4(2)	Mn(3)—C(10)—O(10)	176.2(3)
C(4)—Mn(3)—C(9)	84.6(2)		

sprechen Einfachbindungen [24]. Die zu den Ringatomen C(4) und P(2) *trans*-ständigen CO-Gruppen sind näher am Mangan, als die in Richtung zum Heterocyclus abgewinkelten axialen CO-Moleküle.

Auf eine hohe Ringspannung deuten die starken Abweichungen der Winkel an C(4), C(5) und O(1) vom Tetraederwinkel hin. Die Deviation von C(6) aus der durch C(4), C(5), O(1) und P(2) annähernd gebildeten Ebene bewirkt eine deutlich geringere Verzerrung. Die Winkel am Phosphor, an denen Mangan beteiligt ist, sind erwartungsgemäss zuungunsten der anderen sehr viel grösser als 109° .

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Metallacyklen erfolgte unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet [25]. Alle anderen Arbeitsschritte sind in gereinigter N_2 -Atmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch über $LiAlH_4$ destilliert) und N_2 -gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Manganacycloalkane
 $(OC)_4MnP(C_6H_5)_2OCH_2XCH_2$ ($X = CH_2, C(CH_3)_2, CH_2CH_2$)

Das für die Darstellung der Heterocyclen notwendige Salz $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]$ erhält man durch Reduktion von $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ gemäss Lit. 15. Eine Lösung von ca. 1 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]$ in 50 ml DME tropft man bei 20°C zu einer solchen von ca. 1 mmol $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ in 30 ml DME. Nach 1 h wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 40°C mit zweimal 30 ml n-Heptan extrahiert. Nach dem Filtrieren (D3) entfernt man das n-Heptan im Vakuum und sublimiert das Rohprodukt vorsichtig bei 100°C/10⁻² Torr.

(1) *2,2-Diphenyl-3,3,3,3-tetracarbonyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan*. Einwaage 470 mg (1.05 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ und 357 mg (1.05 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$. Schmp. 118°C (aus n-Heptan). Ausbeute 103 mg (25%). IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (in n-Hexan): 2060m, 1993st, 1976sst, 1946st; $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (in KBr): 1020m. ³¹P-¹H-NMR (in THF): δ 147.5 ppm (Gef.: C, 55.92; H, 3.78; Mn, 13.14; Molmasse massenspektrometr., 410. C₁₉H₁₆MnO₅P ber.: C, 55.62; H, 3.93; Mn, 13.39%; Molmasse, 410.23).

(2) *5,5-Dimethyl-2,2-diphenyl-3,3,3,3-tetracarbonyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan*. Einwaage 495 mg (1.10 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ und 404 mg (1.10 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Schmp. 108°C (aus n-Heptan). Ausbeute 70 mg (15%). IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (in n-Hexan): 2062m, 1996st, 1978sst, 1944st; $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (in KBr): 1026m. ³¹P-¹H-NMR (in THF): δ 150.5 ppm (Gef.: C, 57.32; H, 4.72; Mn, 12.47; Molmasse massenspektrometr., 438. C₂₁H₂₀MnO₅P ber.: C, 57.54; H, 4.60; Mn, 12.54%; Molmasse, 438.28).

(3) *2,2-Diphenyl-3,3,3,3-tetracarbonyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan*. Einwaage 427 mg (0.95 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ und 338 mg (0.95 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$. Schmp. 94°C (aus n-Heptan). Ausbeute 237mg (56%). IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (in n-Hexan): 2059m, 1995st, 1973sst, 1943st; $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (in KBr): 1013m. ³¹P-¹H-NMR (in THF): δ 164.6 ppm. (Gef.: C, 56.42; H, 4.16; Mn, 12.70; Molmasse massenspektrometr., 424. C₂₀H₁₈MnO₅P ber.: C, 56.62; H, 4.28; Mn, 12.95%; Molmasse, 424.25).

Darstellung der Insertionsprodukte $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ und $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$

(1) *2,2-Diphenyl-3,3,3,3-tetracarbonyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptanon(4)*. Eine Lösung von 170 mg (0.40 mmol) $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ in 20 ml n-Heptan setzt man in einem 500 ml Hochdruck-Rollautoklaven 30 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar aus. Nach dem Öffnen des Autoklaven erhält man eine in n-Heptan unlösliche farblose Verbindung, die sich als CO-Insertionsprodukt erweist. Zers.-P. >20°C. Ausbeute 180 mg (100%). IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (in CCl₄): 2072m, 2008st, 1985sst, 1960st; $\nu(\text{C}=\text{O})$ (in CCl₄): 1611m. (Gef.: C, 55.83; H, 4.09; Mn, 12.03; Molmasse massenspektrometr., 452. C₂₁H₁₈MnO₆P ber.: C, 55.77; H, 4.01; Mn, 12.15%; Molmasse, 452.26).

(2) *2,2-Diphenyl-3,3,3,3-tetracarbonyl-1-oxa-2-phospha-3-mangana-4 λ^6 -thiacycloheptan(S, S-dioxid)*. Man lässt bei -40°C auf 70 mg (0.17 mmol) $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1 h 10 ml flüssiges SO₂ einwirken. Nach dem Verdampfen von SO₂ wird das gelbe Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Aktivität O, Länge 10 cm, ϕ 10 mm) gereinigt. Als Eluierungsmittel dient Chloroform und anschliessend Ethanol. Aus der Ethanolfraktion erhält

TABELLE 3

ORTSKOORDINATEN (IN EINHEITEN DER ELEMENTARZELLE) UND ANISOTROPE THERMISCHE PARAMETER (IN pm^2), DER TEMPERATUR-FAKTOR IST GEGEBEN DURCH DEN AUSDRUCK: $T = \exp[-2\pi^2(U_1 h^2 a^{*2} + U_2 h^2 b^{*2} + U_3 h^2 c^{*2} + 2U_{12} h^2 a^* c^* + 2U_{13} h^2 a^* b^* + 2U_{23} h^2 b^* c^*)]$ (Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	0.3914(3)	0.3657(2)	0.1866(1)	437(12)	347(15)	472(13)	-100(11)	155(11)	-84(10)
P(2)	0.3132(1)	0.2790(1)	0.0649(1)	369(4)	279(5)	399(4)	-24(4)	176(4)	-15(4)
Mn(3)	0.4782(1)	0.2073(0)	0.0113(0)	366(3)	298(3)	498(3)	-37(2)	215(2)	-7(2)
C(4)	0.6964(4)	0.2739(3)	0.1178(3)	371(19)	520(28)	731(28)	-142(22)	128(19)	-84(18)
C(5)	0.6763(5)	0.3540(3)	0.1656(3)	457(23)	723(34)	732(29)	-214(25)	133(21)	-122(21)
C(6)	0.5668(4)	0.3596(3)	0.2041(3)	533(23)	692(33)	534(23)	-179(22)	85(19)	-31(21)
C(7)	0.3037(4)	0.1514(3)	-0.0732(2)	492(21)	336(23)	545(22)	-8(17)	305(18)	-2(17)
O(7)	0.1949(3)	0.1157(2)	-0.1359(2)	609(17)	625(20)	593(17)	-131(16)	199(14)	-181(16)
C(8)	0.4774(4)	0.3209(3)	-0.0481(3)	479(21)	466(22)	694(25)	-22(20)	351(19)	-11(18)
C(8)	0.4868(4)	0.3915(2)	-0.0815(2)	885(22)	523(22)	1077(25)	208(19)	578(20)	-13(17)
C(9)	0.6202(4)	0.1546(3)	-0.0275(3)	471(21)	408(25)	743(26)	-88(19)	308(20)	-42(18)
O(9)	0.7118(4)	0.1230(2)	-0.0594(2)	690(19)	739(23)	1262(27)	-219(19)	615(20)	27(16)
C(10)	0.5242(4)	0.1094(3)	0.0949(3)	481(22)	414(27)	655(26)	-39(21)	209(19)	32(18)
O(10)	0.5613(4)	0.0505(2)	0.1489(2)	761(20)	569(22)	779(21)	223(17)	162(17)	113(16)
C(11)	0.1407(4)	0.3455(2)	-0.0169(2)	391(17)	328(23)	379(17)	-29(16)	207(14)	0(15)
C(12)	0.1600(4)	0.4413(3)	-0.0377(2)	453(19)	432(26)	465(20)	36(16)	255(16)	37(16)
C(13)	0.0302(4)	0.4936(3)	-0.0990(2)	599(23)	429(26)	515(22)	37(18)	302(19)	93(19)
C(14)	-0.1190(5)	0.4506(3)	-0.1407(2)	544(23)	587(31)	445(21)	9(19)	196(18)	190(20)
C(15)	-0.1401(4)	0.3552(3)	-0.1220(2)	423(21)	679(33)	508(22)	-129(21)	123(17)	-14(19)
C(16)	-0.0108(4)	0.3017(3)	-0.0596(2)	413(19)	442(25)	515(21)	-47(18)	171(16)	-37(17)
C(17)	0.2199(4)	0.1989(3)	0.1184(2)	429(18)	321(23)	422(18)	36(15)	215(15)	49(15)
C(18)	0.1869(4)	0.2359(3)	0.1883(2)	579(21)	423(26)	501(21)	-21(17)	292(18)	2(18)
C(19)	0.1097(5)	0.1769(3)	0.2260(2)	634(24)	659(32)	464(22)	-2(19)	346(19)	13(21)
C(20)	0.0636(5)	0.0831(3)	0.1955(3)	605(24)	595(31)	543(23)	115(20)	330(20)	-29(21)
C(21)	0.0971(5)	0.0472(3)	0.1270(3)	676(24)	418(27)	587(23)	45(18)	359(20)	-54(19)
C(22)	0.1753(4)	0.1051(3)	0.0886(2)	568(21)	383(26)	484(20)	-2(17)	305(17)	-18(17)

man nach dem Entfernen des Lösungsmittels analysenreines $(OC)_4MnP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2$. Zers.-P. $178^\circ C$. Ausbeute 75 mg (94%). IR (cm^{-1}): $\nu(C-O)$ (in $CCl_4/CHCl_3$): 2098st, 2045st, 2022sst, 1986st; $\nu_{as}(SO_2)$ (in KBr): 1180m, $\nu_s(SO_2)$: 1042m; $\nu_{as}(P-O-C)$ (in KBr): 1008m. $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (in THF): δ 157.7 ppm. (Gef.: C, 47.79; H, 3.33; S, 6.91; Mn, 11.30; Molmasse massenspektrometr., 474. $C_{19}H_{16}MnO_7PS$ ber.: C, 48.11; 3.40; S, 6.76; Mn, 11.58%; Molmasse, 474.31).

Experimentelles zur Strukturbestimmung

Einkristalle von $(OC)_4MnP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2$ erhält man durch Umkristallisieren aus n-Heptan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.2 \times 0.15$ mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 913.5(2), b 1371.2(2), c 1646.4(3) pm und β $115.39(2)^\circ$, $Z = 4$, $d_{ber.}$ 1.462 g cm^{-3} . Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2318 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem θ -Wert von 23° registriert. Ihre Lösung gelang mit einer Patterson-Synthese, aus der die Lage des Manganatoms zu entnehmen war. Nach einer Verfeinerung konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome mit Ausnahme von Wasserstoff gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren aller Atome (vgl. Tab. 3) konvergierte der R -Wert in einer abschliessenden Verfeinerungsrechnung zu 0.036. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome [26] und den in Tab. 3 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich in Lit. 27. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76 [28] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

IR-, NMR- und Massenspektren, Mikroelementaranalysen und Röntgenstrukturanalyse

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektrometer und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. 1H (int. Standard TMS)- und $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 36.43 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo-Erba, Model 1104. Kristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $Mo-K_\alpha$ -Strahlung).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Ausserdem sind wir den Firmen Schering AG und BASF Aktiengesellschaft für die kostenlose Überlassung von Triisobutylaluminium (zur Darstellung von $Mn_2(CO)_{10}$) bzw. Triphenylphosphan zu Dank verpflichtet. Für die Unterstützung bei der Lösung der Struktur danken wir den Herren K.-P. Frank und Prof. Dr. J. Strähle.

Literatur

- 1 D.E. Webster, *Advan. Organometal. Chem.*, **15** (1977) 147.
- 2 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7416; *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 371.
- 3 P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 52.
- 4 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 253.
- 5 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16** (1977) 73.
- 6 R.J. McKinney, R. Hoxmeier und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3059.
- 7 B.T. Huie, C.B. Knobler, R.J. McKinney und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7862.
- 8 G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 113.
- 9 J.F. van Baar, K. Vrieze und D.J. Stufkens, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 259.
- 10 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, **134** (1977) 95.
- 11 A.H.-J. Wang, J.C. Paul, R. Zelnik und D. Lavie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 597.
- 12 L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3515.
- 13 C.S. Cundy und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 665.
- 14 M. Schubert und A. Rengstl, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) 323.
- 15 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1296.
- 16 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 Ch.D. Beard, K. Baum und V. Grakausas, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3673.
- 18 E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Erscheinen.
- 19 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, **12** (1974) 31.
- 20 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 315; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10** (1971) 315.
- 21 H.M. Seip und R.M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 3431.
- 22 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 569; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18** (1979) 535.
- 23 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 217 und 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 24 S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 707.
- 25 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, **16** (1968) 260.
- 26 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
- 27 H.-J. Eberle, Teil der geplanten Dissertation.
- 28 G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976.