

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XVIII*. IRREVERSIBLE RINGKONTRAKTION EINES MANGANACYCLOHEXANS ZU EINEM MANGANACYCLOPENTAN

EKKEHARD LINDNER*, GUIDO FUNK und SIGURD HOEHNE

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

(Eingegangen den 13. April 1981)

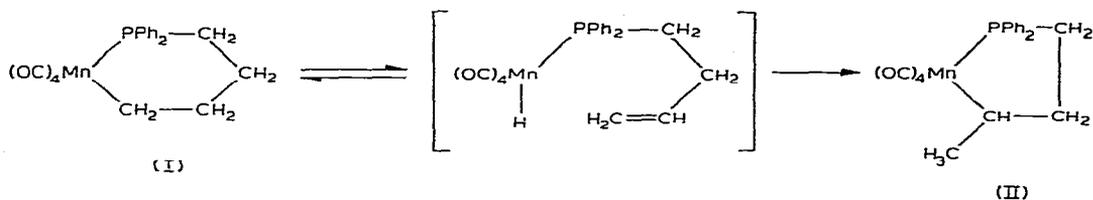
Summary

The six-membered manganacyclohexane $(OC)_4MnPPPh_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ is contracted into the cyclopentane derivative $(OC)_4MnPPPh_2CH_2CH_2CHCH_3$ when it is heated in n-hexane at $100^\circ C$ in a sealed tube. The heterocycles crystallize orthorhombic and monoclinic in the space groups $P2_12_12_1$ and $P2_1/c$ respectively, with $Z = 4$.

Schrock et al. [2] diskutierten kürzlich bei der Dimerisierung von substituierten Olefinen einen Mechanismus, bei dem als entscheidende Zwischenprodukte Metallacyclopentane auftreten, welche über β -Wasserstoffübertragung einer Ringkontraktion zu Metallacyclobutanen unterliegen. Hieraus werden durch reduktive Eliminierung die dimerisierten Olefine abgespalten. Metallacyclobutane spielen auch bei der Olefin-Metathese eine Rolle, da sie in Alkyldenkomplexe zerfallen können [3]. Während sich die fünfgliedrigen Intermediate NMR-spektroskopisch nachweisen lassen, wird der Vierring nur postuliert. Anhand der von uns erstmals beschriebenen, stabileren P-haltigen Metallacycloaliphaten als Modellsubstanzen zum Nachweis katalytischer Schritte, gelang uns mit der Verengung des Sechsrings I zum in 3-Stellung methylierten Heteromanganacyclopentan II jetzt erstmals ein indirekter Beweis für den von Schrock formulierten Mechanismus.

Die Ringverengung dürfte auch hier durch β -H-Übertragung in I ausgelöst werden unter Bildung hydridischer Alkenylkomplexe. Hierfür ist ein $MnCCH-$

*Für XVII. Mitteilung siehe Lit. [1].



Diederwinkel von 0° erforderlich [4], der durch den thermisch induzierten ständigen Konformationswechsel durchschritten wird. Intramolekulare Addition nach Markownikoff ist bei solchen Systemen [5] bevorzugt und führt im vorliegenden Fall zu II. Anti-Markownikoff-Addition bewirkt Rückbildung von I.

Durch reduktive Cycloeliminierung erhaltenes I [6] und isomeres II sublimieren und lösen sich leicht in unpolaren Solventien. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Massen-, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ - (vgl. Tab. 1), ^1H - (z.B. II (CDCl_3 , rel. TMS): δ 1.25–3.13 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); 1.64 (d, J 7.1 Hz; HCCH_3)), ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ((CDCl_3 , rel. TMS) I: δ 1.9 (d, J 15.1 Hz; PMnC); 26.5 (s, MnCC); 28.3 (d, J 25.1 Hz; PC); 29.4 (d, J 7.2 Hz; PCC). II: 27.6 (s, PCC); 32.1 (d, J 28.1 Hz; PC); 32.8 (s, CH_3); 40.1 (d, J 13.7 Hz; PMnC)) sowie durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

TABELLE 1

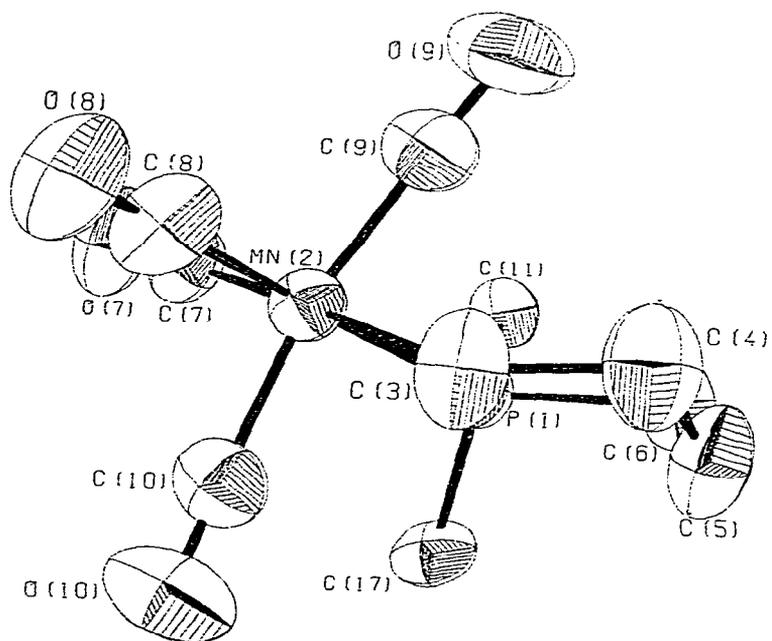
IR-, MS- UND ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN SOWIE SCHMELZPUNKTE VON I UND II

	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	m/e (M^+)	δ (ppm) ^b	Schmp. ($^\circ\text{C}$)
I [6]	2056 m 1987 m-s 1967 vs 1943 m-s	408	44.8 (s)	104
II	2054 m 1984 m-s 1970 vs 1942 m-s	408	82.6 (s)	101

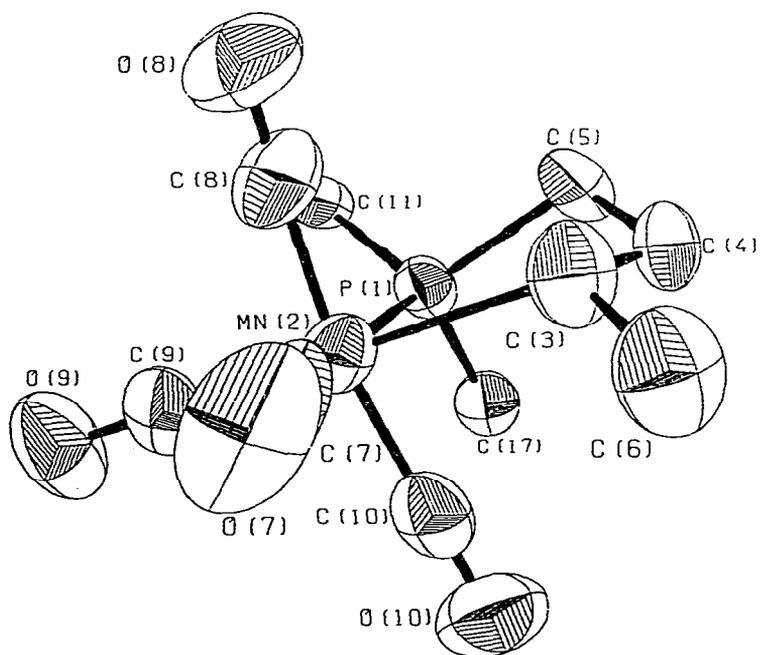
^a In *n*-Hexan. ^b In CHCl_3 .

Fig. 1. ORTEP-Darstellungen von I und II (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). I und II kristallisieren aus *n*-Hexan in der orthorhombischen bzw. monoklinen Raumgruppe $P2_12_12_1$ bzw. $P2_1/c$. I: a 1476.6(8), b 1529.2(3), c 857.0(2) pm, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.414 g cm^{-3} ; II: a 845.2(2), b 1475.8(6), c 1598.6(6) pm, β 103.78(2) $^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.401 g cm^{-3} . Die Strukturen wurden mit einer Patterson-Synthese bzw. Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 1650 (I) bzw. 1866 (II) unabhängige Reflexe zu $R_w = 0.097$ (I) bzw. $R = 0.072$ (II) anisotrop verfeinert (ausser H) (Programmsysteme SDP, Fa. Enraf-Nonius und SHEL-76).

	Bindungslängen (pm)		Winkel ($^\circ$)	
	I	II	I	II
P(1)—Mn(2)	230.3(2)	228.0(2)	C(5)—P(1)—Mn(2)	104.2(3)
Mn(2)—C(3)	222.1(10)	223.7(9)	C(6)—P(1)—Mn(2)	114.2(3)
C(3)—C(4)	149.7(16)	150.5(13)	P(1)—Mn(2)—C(3)	90.8(2)
C(3)—C(6)	151.2(14)	151.2(14)	Mn(2)—C(3)—C(4)	122.0(7)
C(4)—C(5)	149.1(17)	152.5(11)	Mn(2)—C(3)—C(6)	114.7(8)
C(5)—C(6)	152.0(14)		C(4)—C(3)—C(6)	109.5(10)
C(5)—P(1)		179.7(9)	C(3)—C(4)—C(5)	115.4(11)
C(6)—P(1)	182.8(9)		C(4)—C(5)—C(6)	115.7(9)
			C(4)—C(5)—P(1)	106.1(6)
			C(5)—C(6)—P(1)	115.2(7)



(I)



(II)

Mit Interplanarwinkeln von 26 bzw. 60° weist der Heterocyclus I, dessen beste Ebene sich durch die Atome P(1), C(3), C(4) und C(6) legen lässt, eine verzerrte Sesselkonformation auf (vgl. Fig. 1). Die durch P(1), Mn(2), C(3), C(5) und C(3)—C(5) gebildeten Ebenen (in letzterer befindet sich annähernd auch C(6)) bilden einen Interplanarwinkel von 43°, so dass der Fünfring II in einer Briefumschlag-Konformation vorliegt (vgl. Fig. 1). C(4) ist von der besten Ebene der übrigen vier Ringatome ca. 56 pm entfernt. In I und II gehören die Mn(2)—C(3)-Abstände zu den längsten in Manganacycloalkanen bisher gefundenen Bindungen [7], worauf die besondere Reaktivität hinsichtlich von Einschleibungsreaktionen mit Kohlenoxid und Schwefeldioxid beruht [8]. Die in I und II jeweils *trans*-ständigen CO-Gruppen neigen sich in charakteristischer Weise zum Kohlenstoff C(3) und bilden miteinander Winkel von 170 bzw. 166°. Auffallend ist auch der Mn(2)—C(3)—C(4)-Winkel in I mit ca. 122°, der zusammen mit dem Mn(2)—C(3)-Abstand darauf hinweist, dass hier die Stabilitätsgrenze von chalkogenfreien Manganacycloalkanen erreicht sein dürfte [7].

Experimentelles

2,2,2-Tetracarbonyl-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan: $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3$ erhält man durch Erhitzen einer Lösung von 118 mg (0.29 mmol) $(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_4$ [6] in 15 ml n-Hexan auf 100°C im Einschlussrohr. Nach 6 d lässt man auf Raumtemperatur erkalten, entfernt das Solvens im Vakuum und reinigt $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CHCH_3$ durch fraktionierte Sublimation bei 90°C im Hochvakuum. Ausbeute 70%. (Gef.: C, 59.12; H, 4.50; Mn, 13.28; Molmasse massenspektrometr., 408. C₂₀H₁₈MnO₄P ber.: C, 58.84; H, 4.44; Mn, 13.46%; Molmasse, 408.3).

Dank

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

Literatur

- 1 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5451; 102 (1980) 5610.
- 3 N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, Advan. Organometal. Chem., 17 (1979) 449.
- 4 J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4451. J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim, J.L. Roustan und D. Commereuc, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 321.
- 5 M.A. Bennett und R. Watt, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 94. M.J. Calhorda und A.R. Dias, J. Organometal. Chem., 198 (1980) 41.
- 6 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 7 E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber., 114 (1981) 413.
- 8 E. Lindner und G. Funk, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.