

### Preliminary communication

## $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{P}]^+ \text{X}^-$ ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{PF}_6; \text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ), die ersten Dimetallaphosphacumulene\*

Albert Strube, Jochen Heuser, Gottfried Huttner\* und Heinrich Lang

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg (F.R.G.)

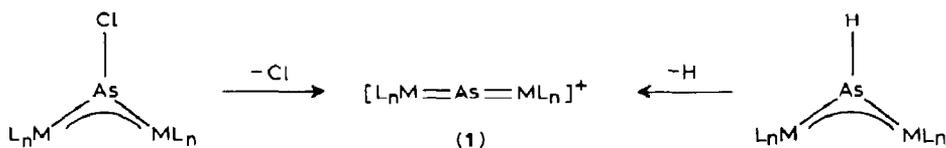
(Eingegangen den 10. August 1988)

### Abstract

The organometallic cumulenes,  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+ \text{X}^-$  (**3**;  $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{PF}_6; \text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) have been obtained by hydride abstraction from  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PH}$  (**2**). They are the first phosphorus analogues of the recently synthesized arsenic compounds  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+ \text{X}^-$ .

Vor kurzem haben wir über die Synthese von  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+ \text{X}^-$  (**1**) berichtet [1], in dem erstmals linear koordiniertes Arsen als Brückenligand gefunden wurde. **1** war aus dem Arsinidenkomplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$  durch Halogenid-Abstraktion dargestellt worden.

Einen alternativen Zugang zu Verbindungen des Typs **1** bildet die Hydrid-Abstraktion aus  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsH}$  [2,3\*]:

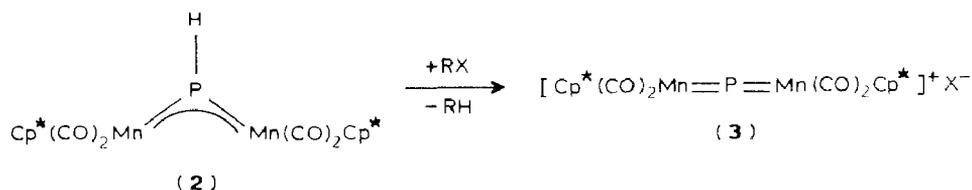


( $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}, \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ )

Wir haben nun diese zweite Reaktionssequenz auf das von Herrmann et al. beschriebene  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PH}$  (**2**) [4], übertragen und dabei die Titelverbindungen **3** erhalten.

\* Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



**3** kann durch Hydridabstraktion mit  $\text{MeSO}_3\text{CF}_3$  als Triflat ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) erhalten werden; das Hexafluorophosphat ( $\text{X} = \text{PF}_6$ ) entsteht mit  $\text{Ph}_3\text{CPF}_6$  als Abstraktionsreagens. Die Verbindungen **3** sind grüne kristalline Festkörper. Sie sind Elektrophile, die sich mit Nucleophilen zu Phosphinidenkomplexen  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PY}$  umsetzen. Bei der Handhabung von **3** ist Feuchtigkeit rigoros auszuschließen, da im Beisein von Wasser sofort violette Komplexe entstehen [5\*].

Das UV/Vis-Spektrum von **3** unterscheidet sich von dem von **2** in der für Verbindungen seines Typs [6\*] charakteristischen Weise (**3**:  $\lambda_{\text{max}}$  411 nm, **2**:  $\lambda_{\text{max}}$  522 nm). Da HOMO und LUMO in **3**, ebenso wie in **2**, durch das Metall-Phosphor-Metall  $\pi$ -System geprägt sind [7], belegt die kurzwellige Verschiebung der Absorption von **3** im Vergleich zu der von **2**, die festere MnP- $\pi$ -Bindung in **3**. Damit stimmt auch überein, dass **3** seine  $^{31}\text{P}$ -Resonanz bei 172 ppm zeigt, während das  $^{31}\text{P}$ -Signal von **2** in dem für Phosphiniden-Komplexe typischen Bereich [8, 9] bei 816 ppm gefunden wird. Die stark paramagnetische Verschiebung des Signals von **2** ist auf die schwache  $\pi$ -Wechselwirkung in **2** zurückzuführen [9]; die weniger stark paramagnetische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von **3** zeigt daher, dass die MnP- $\pi$ -Wechselwirkung in **3** stärker ist als in **2**.

### Experimentelles

*Synthese von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]\text{PF}_6$ :* Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

120 mg (0.23 mmol)  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PH}$  (**2**) [4] werden mit 89 mg (0.23 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6$  in einem Schlenkgefäß vorgelegt und unter Rühren mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  versetzt. Es wird ein schneller Farbwechsel von braun nach grün beobachtet. Nach 10 min wird die Reaktionslösung bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar zur Trockne eingengt und der grüne Rückstand mehrfach mit n-Pentan gewaschen.

Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  ergibt analysenreines **3**. Ausbeute: 46 mg (30% bezogen auf eingesetztes  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PH}$  (**2**) [4]). Schmp.:  $\geq 65^\circ\text{C}$  (Zers., unkorrigiert). IR:  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2003(w), 1971(m), 1949(sh), 1926(vs), 1859(vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1.85 ppm (s, 30 H). Analyse: Gef.: C, 42.13; H, 4.72; P, 9.20.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{O}_4\text{P}_2$ , Molmasse 668.31. Ber.: C, 43.13; H, 4.52; P, 9.27%.

**Dank:** Herrn Dipl. Chem. F. Ettl sind wir für die Durchführung der UV-Messungen dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.
- W.A. Herrman, B. Koumbouris, A. Schäfer, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2472.

- 3  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsH}$  ist auch aus  $\text{AsCl}_3$  und  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}^-$  zugänglich, K. Plöb1, A. Strube und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 4 W.A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M.L. Ziegler und P. Weber, Chem. Ber. 120 (1987) 931.
- 5 Vermutlich entsteht hierbei  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{POH}$  oder  $[[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{P}]_2\text{O}$ ; vgl. J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber., 114 (1981) 1392.
- 6  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$   $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ ,  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$   $\lambda_{\text{max}} 380 \text{ nm}$ , l.c. [1].
- 7 N.M. Kostić und R.F. Fenske, J. Organomet. Chem., 233 (1982) 337.
- 8 G. Huttner und K. Evertz, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 406.
- 9 G. Huttner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) C11.