

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) C9–C13
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22147PC

Preliminary communication

$[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$: Ein stabiler λ^4 -Phosphandiyl-Komplex mit Phosphor–Mangan-Mehrfachbindung

Heinrich Lang ^{*}, Michael Leise und Christiane Emmerich

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Juli 1991)

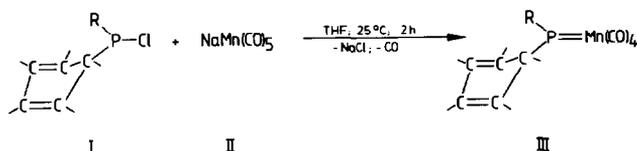
Abstract

The reaction of $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$, I, with $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, II, affords in 90% yield the terminal neutral phosphonium ion complex $[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$, III. III is an example of a stable λ^4 -phosphandiyl compound with a formal phosphorus manganese double bond. The synthesis and spectroscopic characterization of III are discussed.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung von funktionalisierten λ^4 -Phosphandiyl-Komplexen der Art $[(\text{R})(\text{R}')]\text{P}=\text{ML}_n$ [$\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_3$, $\text{MoCp}(\text{CO})_2$; $\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$; $\text{R}' = \text{C}\equiv\text{CPh}$, $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $\text{CH}=\text{CHPh}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, ...] berichtet [1,2]. Die multifunktionale Reaktivität dieser Komplexe (formale Phosphor–Metall-Doppelbindung; Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen) führte zu einer variationsreichen Folgechemie [3].

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von $[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$, einem stabilen neutralen Phosphonium-Ion-Komplex mit Phosphor–Mangan-Mehrfachbindung.

$(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$, I, [4] reagiert mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, II, [5] in THF bei 25°C in 90 proz. Ausbeute unter NaCl -Metathesereaktion und Decarbonylierung zu $[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^o\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$, III.



III stellt ein Beispiel eines neutralen Phosphonium-Ion-Komplexes des Typs $[(\text{R})(\text{R}')]\text{P}=\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = 15$ -Elektronen-Komplexfragment; R , $\text{R}' =$ einbindiger organischer Rest) [1–3,6,7] dar und ist der erste in Substanz isolierte terminale

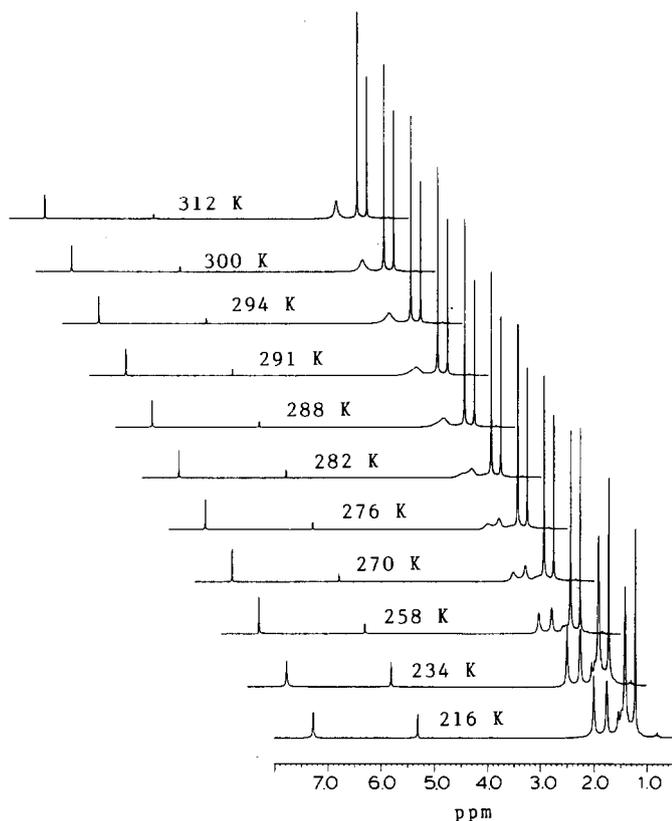


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektren von $[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^-\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$, III, in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich 215–315 K; Koaleszenztemperatur: 294 K.

λ^4 -Phosphandiyl-Komplex mit einer Phosphor–Mangan-Mehrfachbindung. Verbindungen vom Typ III wurden bislang nur durch ihr intermediäres Auftreten, z.B. bei der 1,2-Eliminierung von Me_3SiHal ($\text{Hal} = \text{Halogen}$) aus $(\text{Hal})(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{P}(\text{Ph})_2(\text{SiMe}_3)]$ -Komplexen, postuliert [8].

III wurde elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, MS, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{55}Mn -NMR) vollständig charakterisiert (Exp. Teil). Beachtenswert sind die ^{31}P -(^1H)- und ^{55}Mn -(^1H)-NMR-Spektren: So findet man für III das ^{31}P -Resonanzsignal bei $\delta = 390.4$, in einem Bereich, der typisch für trigonal-planar koordinierten Phosphor ist [1–3,6,7]; das ^{55}Mn -(^1H)-Signal wird bei $\delta = -1780$ beobachtet (Exp. Teil).

III zeigt eine fluktuierende Struktur: Sigmatrope Umlagerung [9] führt bei 294 K für III zur ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Äquivalenz (Fig. 1). Die Aktivierungsenergie für diese Umlagerung beträgt $60.5 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zum endgültigen Beweis der trigonal-planaren Koordination des Phosphoratoms in III wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 2 [10*]). Die Röntgenstrukturanalyse von III zeigt, daß das Phosphoratom mit seinen drei nächsten

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

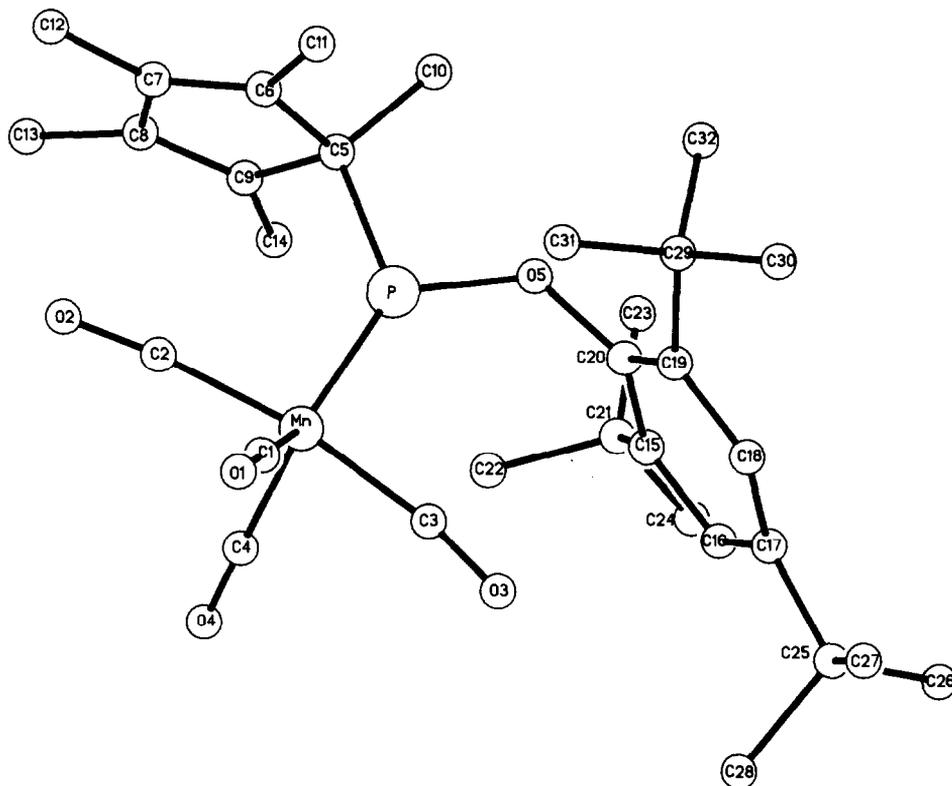


Fig. 2. Molekülstruktur von $[(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^{\circ}\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{P}=\text{Mn}(\text{CO})_4$, III, im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad): Mn–P 208.4(3), P–C(5) 187.9(8), P–O(5) 163.2(5), C(5)–C(6) 153(1), C(6)–C(7) 132(1), C(7)–C(8) 143(1), C(8)–C(9) 134(1), C(5)–C(9) 150(1); Mn–P–C(5) 130.3(3), Mn–P–O(5) 130.5(2), O(5)–P–C(5) 99.2(3).

Nachbaratomen eine trigonal-planare Umgebung aufweist (Winkelsumme: 360°). Der MnP-Abstand beträgt 208.4 pm (Fig. 2) und ist, selbst im Vergleich zu den Phosphiniden-Komplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{P}(\text{R})$ (R = einbindiger organischer Rest) [11], um ca. 10 pm verkürzt; in normalen Phosphan-substituierten Mangan-Komplexverbindungen werden dagegen Mn–P-Bindungslängen um 240 pm gefunden [8]. Der sehr kurze Phosphor–Mangan-Abstand (208.4 pm; Fig. 2) weist auf einen starken Mehrfachbindungsanteil in III hin und läßt eine vielseitige Folgechemie erwarten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

2.0 g (4.3 mmol) $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, II, (berechnet auf $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 2\text{THF}$) [5] werden in 80 ml THF bei -5°C vorgelegt und tropfenweise mit äquimolaren Mengen $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(^{\circ}\text{C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$, I, [4] in 100 ml THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25°C werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der

Rückstand wird in Petrolether aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Umkristallisation des roten Rückstandes aus n-Pentan wird III in Form orange-roter Nadeln erhalten. Ausbeute: 2.3 g (90% bezogen auf eingesetztes I).

Gef.: C, 65.10; H, 7.59; $C_{32}H_{44}MnO_5P$ (594.11) ber.: C, 64.64; H, 7.46%. Schmp.: 173 °C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO) = 2050$ s, 1975 m, 1962 s, 1944 s; $\nu(C=C) = 1595$ cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$; 300 K): $\delta = 1.34$ (s, 9H, p - 1Bu), 1.52 (s, 18H, o - 1Bu), 1.91 (br. s, 15H, Cp^*), 7.38 (s, 2H, C_6H_2). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 390.4$ (s). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 12.0 (q, 5C, $J(CH) = 128$ Hz, CH_3/Cp^*), 31.4 (q, 3C, $J(CH) = 127$ Hz, CH_3/p - 1Bu), 33.1 (q, 6C, $J(CH) = 127$ Hz, CH_3/o - 1Bu), 34.7 (s, 1C, $^1C/p$ - 1Bu), 36.3 (s, 2C, $^1C/o$ - 1Bu), 124.8 (d, 2C, $J(CH) = 155$ Hz, C_6H_2), 141.1 (br. s, 5C, $^1C/Cp^*$), 142.3 (d, 2C, $J(PC) = 2$ Hz, C_6H_2), 147.7 (d, 1C, $J(PC) = 2$ Hz, C_6H_2), 150.0 (d, 1C, $J(PC) = 5$ Hz, C_6H_2), 220.7 (br. s, 4C, CO). ^{55}Mn - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -1780$ (Halbwertsbreite $W_{1/2} = 3800 \pm 200$ Hz). EI-MS [m/e (rel. Int)]: $M^+ 594(6)$, $M^+ - 2CO 538(9)$, $M^+ - 4CO 482(26)$, $M^+ - Mn(CO)_4 427(65)$, $M^+ - 2CO - Cp^* 403(14)$, $M^+ - 4CO - Cp^* 347(20)$, $M^+ - 2CO - Bu_3C_6H_2O 277(46)$, $Bu_3C_6H_2OH^+ 262(12)$, $Bu_3C_6H_2OH^+ - Me 247(80)$, $M^+ - 4CO - Bu_3C_6H_2O 221(16)$, $Bu^+ 57(100)$.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- (a) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 349; (b) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *ibid.*, 389 (1990) 325; (c) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, eingereicht.
- (a) H. Lang und O. Orama; *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C48; (b) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *ibid.*, 410 (1991) 379.
- (a) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai; *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) C30; (b) H. Lang und M. Leise; *ibid.*, 393 (1990) C17; (c) H. Lang, M. Leise und W. Imhof, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- H. Lang und M. Leise, unveröffentlicht.
- R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 198.
- W. Malisch, M. Märkl, S. Amann, U. Hirth und M. Schmeusser, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 49 (1990) 441 und dort zit. Lit.
- R.T. Paine, W.F. McNamara, J. Fr. Janik und E.N. Duesler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 30 (1987) 241 und dort zit. Lit.
- G. Effinger, W. Hiller und I.P. Lorenz, *Z. Naturforsch. Teil B*, 42 (1987) 1315 und dort zit. Lit.
- (a) P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983 und dort zit. Lit; (b) P. Jutzi, H. Saleske und U. Meyer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 30 (1987) 161.
- Kristallstrukturdaten von III: Einkristalle von III wurden durch Abkühlen einer Et_2O -Lösung von III auf -30 °C erhalten. Raumgruppe: *Pbca*; $a = 1126.6(6)$, $b = 1862(1)$, $c = 3050(2)$ pm; $V = 6398.8 \times 10^6$ pm³; $Z = 8$.
Mit einem automatischem Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 213 K im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 50$ ° 2909 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [μ -($Mo-K_\alpha$) = 8.3 cm^{-1} , Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -scan mit $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ° min^{-1} und $\Delta\omega = 0.75$]. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [12]): Direkte Methode. Die Cyclopentadienyl- und Phenoxy-Gruppe wurden mit Wasserstoff-Atomen (C-H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2909 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.08$ und $R_w = 0.06$ (verfeinerte Parameter: 345).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55485, den Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 11 (a) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (b) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 12 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986.