

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXXI [1]

### Synthese und Kristallstruktur eines Phospha-arsa-mangana-cyclopropane

Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, and Reactions, LXXXI [1]

Synthesis and Crystal Structure of a Phospha-arsa-mangana-cyclopropane

Ekkehard Lindner\*, Paul Fisahn, Riad Fawzi und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-W-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **47b**, 1798–1800 (1992); eingegangen am 28. Juli 1992

Phospha-arsa-mangana-cyclopropane, Crystal Structure

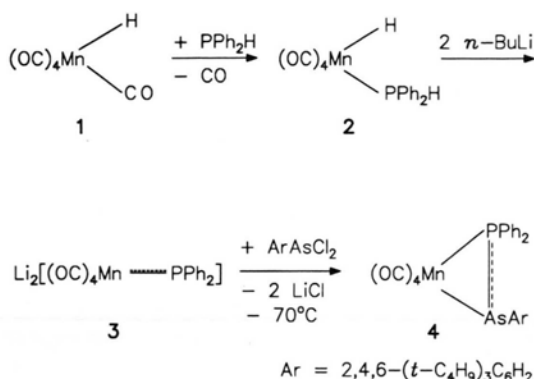
The phospha-arsa-mangana-cyclopropane  $(OC)_4Mn-PPH_2-AsAr$  (**4**) [Ar = 2,4,6-(*t*-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] is obtained in a one-pot reaction proceeding in the sequence  $Mn_2(CO)_{10} \rightarrow HMn(CO)_5$  (**1**)  $\rightarrow HMn(CO)_4PPh_2H$  (**2**)  $\rightarrow Li_2[(OC)_4Mn \equiv PPh_2]$  (**3**)  $\rightarrow$  **4**. According to an X-ray structural analysis **4** has a short P–As bond (229 pm) and a long Mn–As distance (262 pm).

Auf die regioselektive Synthese von Thiophenen und Furanen bei Cyclocotrimerisierungen der  $P \equiv S$ -Funktion mit Alkinen wurde bereits mehrfach hingewiesen [2, 3]. Wird der Schwefel in der  $[R_2P \equiv S]^-$ -Einheit durch eine isolobale ER-Gruppe ersetzt, so führt dies zu den neuartigen Liganden  $[R_2P \equiv ER]^-$ , deren Aufbau in der schützenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen gelingt [4]. Kürzlich wurde erstmals über das Verhalten der Heterocyclen  $(OC)_4Mn-PR_2-PR^2$  gegenüber elektronenarmen Alkinen berichtet [5]. Um diese Untersuchungen auch auf die homologen Arsen-Derivate ausdehnen zu können, wird in dieser Arbeit die Synthese und Kristallstruktur des homologen Phospha-arsa-mangana-cyclopropane

$(OC)_4Mn-PPH_2-As[C_6H_2(t-Bu)_3]$  (**4**) beschrieben.

Als Ausgangsverbindung für die Herstellung von **4** eignet sich das von unserer Arbeitsgruppe

bereits eingehend untersuchte Phosphidometallat  $Li_2[(OC)_4Mn \equiv PPh_2]$  (**3**) [4b]. Man erhält es aus dem Hydridomangan-Komplex  $HMn(CO)_5$  (**1**) beim Austausch von CO durch  $PPh_2H$  und doppelter Deprotonierung des dabei gebildeten Hydridophosphanmangan-Komplexes  $HMn(CO)_4PPh_2H$  (**2**) mit *n*-BuLi (vgl. Schema 1). Die Umsetzung von extrem reaktivem **3** mit 2,4,6-(*t*-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub> liefert bei  $-70^\circ C$  in THF die gelbe, thermisch und gegenüber Luftsauerstoff recht stabile Verbindung **4**, welche nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in reiner Form anfällt. Sie löst sich leicht in den üblichen polaren organischen Solventien, dagegen nur mäßig in unpolaren Mitteln. Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich aus dem IR-,  $^{31}P\{^1H\}$ NMR- und dem Felddesorptions-Massenspektrum sowie einer Elementaranalyse.



Schema 1.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** (vgl. Abb. 1) zeigt gegenüber der Summe der Einfachbindungsradien eine verkürzte P–As-Distanz [6]. Der gleiche Effekt wurde auch bei den Molybdän-haltigen Dreiringen mit  $R_2P \equiv PR^2$ -Einheit gefunden. Koordiniert man an den Phosphiniden-Phosphor ein  $Cr(CO)_5$ -Fragment, so wird röntgenographisch ein nur unwesentlich verlängerter P–P-Abstand gefunden [4a]. Dies deutet darauf hin, daß weniger  $\pi$ -Bindungsanteile, sondern eher geometrische Argumente verantwortlich sind. Im untersuchten Mo–P–P-Dreiring ist der endocyclische Winkel am Molybdän am kleinsten. Dies wirkt sich zwangsläufig auf eine Verkürzung der gegenüberliegenden Kante im Dreieck aus. Die hier diskutierten Argumente lassen sich ohne Einschränkung auf **4** übertragen. In Übereinstimmung mit der angenäherten  $sp^3$ -Hybridisierung am Arsen-Atom ist die As–C22(Supermesityl)-Bindung von der

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.



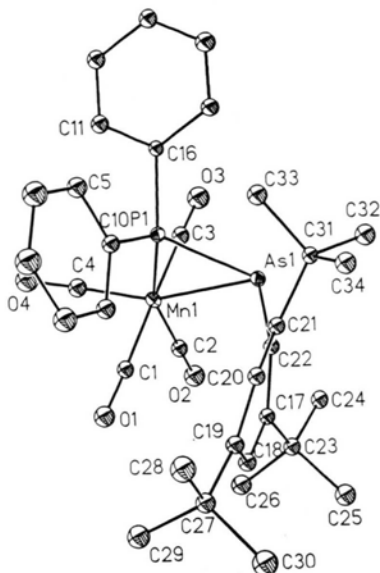


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **4**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: As(1)–Mn(1) 262,2(1), As(1)–P(1) 228,9(2), Mn(1)–P(1) 225,7(2), Mn(1)–As(1)–P(1) 54,2(1), As(1)–Mn(1)–P(1) 55,3(1), As(1)–P(1)–Mn(1) 70,5(1), Mn(1)–As(1)–C(22) 111,7(2), P(1)–As(1)–C(22) 103,0(2).

Mn–As–P-Ebene abgelenkt. Während der Mn–P-Abstand der Erwartung entspricht [5], ist die Mn–As-Distanz deutlich länger als eine Einfachbindung [7].

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in einer gereinigten Argonatmosphäre unter strengstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff durchgeführt. Argon wurde unter Verwendung eines BASF-Katalysators und  $P_4O_{10}$  gereinigt. Es wurden nur getrocknete und Argon-gesättigte Lösungsmittel verwendet. THF wurde jeweils frisch über Natriumbenzophenon destilliert. Säulen chromatographische Aufarbeitung (Normaldruck) erfolgte über basischem Aluminiumoxid ( $L = 20$  cm,  $\varnothing = 30$  mm), Elutionsmittel war Petrolether (60/90).

Felddesorptions-Massenspektrum: Finnigan MAT 711A (modifiziert von Fa. AMD, 8 kV, 60 °C). – IR-Spektrum: Bruker IFS 48. –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; ext. Standard 1-proz. Phosphorsäure/ $[D_6]$ Aceton). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 mit Datenstation CVT 960

und Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000.

### 3,3,3,3-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phospha-2-arsa-3-mangano-cyclopropan (**4**)

Eine frisch dargestellte Lösung von **3** in 150 ml THF wird bei  $-78$  °C innerhalb 1 h unter starkem Rühren zu einer Lösung von 2,4,6-(*t*-Bu) $_3$ C $_6$ H $_2$ AsCl $_2$  in ca. 150 ml THF getropft. Anschließend entfernt man bei  $-30$  °C das Solvens im Vakuum, eluiert den Rückstand mit 50 ml Petrolether (60/90), filtriert von Unlöslichem ab (P4) und reinigt das Filtrat säulen chromatographisch.

Einwaage 660 mg (1,65 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$ , 3,3 ml (3,3 mmol) einer 1 M K-Selektid-Lösung in THF, 610 mg (3,3 mmol) HPPH $_2$ , 1,290 g (3,3 mmol) 2,4,6-(*t*-Bu) $_3$ C $_6$ H $_2$ AsCl $_2$ . Bei der säulen chromatographischen Aufarbeitung erhält man **4** als erste Fraktion. Ausbeute 490 mg (22,1%). Schmp. 166 °C (Zers.). – IR (cm $^{-1}$ , *n*-Hexan):  $\nu = 2051, 1979, 1971, 1945$  (C≡O). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF,  $-30$  °C,  $\delta$  in ppm): 44,5 (s). – MS (FD):  $m/z = 672$  (M $^+$ ).

$C_{34}H_{39}AsMnO_4P$  (672,54)

Ber. C 60,72 H 5,85 Mn 8,17%,

Gef. C 60,49 H 6,86 Mn 8,20%.

Tab. I. Kristall- und Meßdaten von **4**.

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                               | $C_{34}H_{39}AsMnO_4P \cdot 0,5 C_6H_{12}$                  |
| Molgewicht [g/mol]                         | 714,5   |
| Raumgruppe                                 | $P2_1/c$ (Nr. 14)   |
| <i>a</i> [pm]                              | 1105,9(2)   |
| <i>b</i> [pm]                              | 1660,0(3)   |
| <i>c</i> [pm]                              | 1926,9(4)   |
| $\beta$ [°]                                | 99,85(3)  |
| <i>V</i> [pm $^3$ ]                        | $3485,5(11) \times 10^6$                                    |
| Dichte $\rho_{\text{ber}}$ [g/cm $^{-3}$ ] | 1,364   |
| Formeleinheiten <i>Z</i>                   | 4   |
| <i>F</i> (000)                             | 1492  |
| $\mu$ (Mo–K $\alpha$ ) [mm $^{-1}$ ]       | 1,38  |
| Strahlung                                  | Mo–K $\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å) |
| Meßbereich $2\theta$ [°]                   | 4–45  |
| Scan                                       | $\omega$  |
| Scan-Geschwindigkeit                       | variabel  |
| Scan-Breite [°]                            | 1,2   |
| <i>h, k, l</i>                             | –11 → 11, 0 → 17, –20 → 20                                  |
| Gesamtzahl der Reflexe                     | 9108  |
| Zahl der Reflexe mit $F \geq 4\sigma(F)$   | 3001  |
| verfeinerte Parameter                      | 183   |
| <i>S</i>                                   | 0,84  |
| $R_{\text{int}}$                           | 0,0414  |
| <i>R</i>                                   | 0,0499  |
| $R_w$                                      | 0,0497  |

Tab. II. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **4**.

| Atom  | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|
| As(1) | 1012(1)  | 2329(1)  | 2091(1)  | 24(1)           |
| Mn(1) | 2115(1)  | 2269(1)  | 991(1)   | 27(1)           |
| P(1)  | 2520(2)  | 3185(1)  | 1866(1)  | 24(1)           |
| C(1)  | 1046(6)  | 2935(4)  | 432(3)   | 31(2)           |
| O(1)  | 403(4)   | 3331(3)  | 33(3)    | 44(1)           |
| C(2)  | 1449(6)  | 1386(4)  | 517(3)   | 34(2)           |
| O(2)  | 1072(5)  | 813(3)   | 218(3)   | 52(1)           |
| C(3)  | 3160(7)  | 1565(4)  | 1532(4)  | 36(2)           |
| O(3)  | 3797(5)  | 1116(3)  | 1869(3)  | 55(1)           |
| C(4)  | 3240(7)  | 2524(4)  | 476(3)   | 38(2)           |
| O(4)  | 3982(5)  | 2711(4)  | 137(3)   | 59(1)           |
| C(5)  | 3247(3)  | 4789(3)  | 2094(2)  | 37(2)           |
| C(6)  | 3104     | 5620     | 2010     | 52(2)           |
| C(7)  | 2041     | 5932     | 1604     | 55(2)           |
| C(8)  | 1123     | 5412     | 1282     | 48(2)           |
| C(9)  | 1266     | 4581     | 1365     | 34(2)           |
| C(10) | 2329     | 4269     | 1771     | 29(2)           |
| C(11) | 5045(3)  | 3176(3)  | 2227(2)  | 34(2)           |
| C(12) | 6169     | 3080     | 2675     | 36(2)           |
| C(13) | 6200     | 2840     | 3371     | 36(2)           |
| C(14) | 5108     | 2695     | 3621     | 38(2)           |
| C(15) | 3984     | 2791     | 3174     | 30(1)           |
| C(16) | 3953     | 3031     | 2477     | 24(1)           |
| C(17) | -1431(6) | 2894(4)  | 1297(3)  | 25(1)           |
| C(18) | -2128(6) | 3547(4)  | 1029(3)  | 28(2)           |
| C(19) | -2044(6) | 4300(4)  | 1347(3)  | 27(1)           |
| C(20) | -1359(6) | 4345(4)  | 2017(3)  | 26(1)           |
| C(21) | -605(6)  | 3717(4)  | 2329(3)  | 25(1)           |
| C(22) | -508(6)  | 3022(4)  | 1909(3)  | 25(1)           |
| C(23) | -1864(6) | 2060(4)  | 982(3)   | 31(2)           |
| C(24) | -1214(7) | 1329(4)  | 1356(4)  | 34(2)           |
| C(25) | -3212(7) | 1974(5)  | 1060(4)  | 44(2)           |
| C(26) | -1795(7) | 1994(5)  | 199(4)   | 39(2)           |
| C(27) | -2804(6) | 5012(4)  | 995(3)   | 32(2)           |
| C(28) | -2442(8) | 5812(5)  | 1377(4)  | 51(2)           |
| C(29) | -2553(7) | 5098(5)  | 238(4)   | 43(2)           |

|       |          |           |         |         |
|-------|----------|-----------|---------|---------|
| C(30) | -4166(8) | 4863(5)   | 983(4)  | 53(2)   |
| C(31) | -61(6)   | 3793(4)   | 3126(3) | 24(1)   |
| C(32) | -49(7)   | 2985(4)   | 3491(4) | 40(2)   |
| C(33) | 1235(6)  | 4163(4)   | 3257(4) | 35(2)   |
| C(34) | -866(7)  | 4347(4)   | 3495(4) | 37(2)   |
| C(40) | 5789(18) | 9573(12)  | 277(10) | 141(8)  |
| C(41) | 4824(26) | 9824(10)  | 604(12) | 161(11) |
| C(42) | 4284(17) | 10437(17) | 374(13) | 161(12) |

Röntgenstrukturanalyse von **4** [8]

Einkristalle mit den Abmessungen  $0,1 \times 0,25 \times 0,4$  mm wurden aus THF erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens vermessen. Tab. I enthält die Meßbedingungen und die wichtigsten Kristalldaten, Tab. II die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von **4**. Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scan, max. und min. Transmission 0,479 bzw. 0,362. Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  ableiten. Die Lösung der Struktur gelang durch Patterson-Methode [9]. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein fehlgeordnetes Cyclohexan, dessen Abstände artifizial verkürzt sind. Die Atome As, Mn und P wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (riding model), die Phenylgruppen als starr angenommen. Max. und min. Restelektronendichte  $0,64$  bzw.  $0,37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

- [1] LXXX. Mitt.: E. Lindner, M. Darmuth, H. A. Mayer, R. Fawzi, C. Maichle und M. Steimann, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. Lindner, Adv. Heterocycl. Chem. **39**, 237 (1986).
- [3] a) E. Lindner, V. Käss, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **101**, 460 (1989); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **28**, 448 (1989);  
b) E. Lindner, V. Käss und H. A. Mayer, Chem. Ber. **123**, 783 (1990);  
c) E. Lindner, C. Haase und H. A. Mayer, Chem. Ber. **124**, 1985 (1991).
- [4] a) E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi und W. Hiller, Chem. Ber. **124**, 2171 (1991);  
b) E. Lindner, E. Ossig und M. Darmuth, J. Organomet. Chem. **379**, 107 (1989).
- [5] E. Lindner, M. Darmuth, R. Fawzi und M. Steimann, Chem. Ber. **125**, 2713 (1992).
- [6] L. Weber, D. Bungardt, U. Sonnenberg und R. Boese, Angew. Chem. **100**, 1595 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 1537 (1988);  
b) L. Weber, D. Bungardt und R. Boese, Chem. Ber. **121**, 1535 (1988).
- [7] E. Lindner, K. A. Starz und S. Hoehne, Z. Naturforsch. **37b**, 1301 (1982).
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56500, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXTL-PC, Version 4.2.