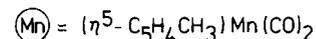
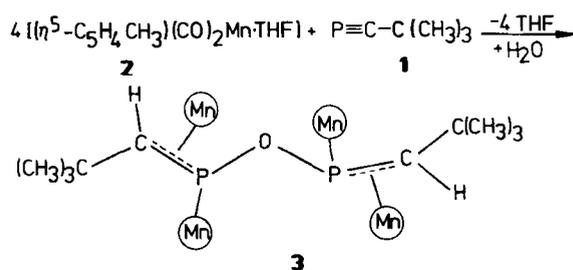


**(2,2,8,8-Tetramethyl-5-oxa-4,6-diphospha-3,6-nonadien)tetrakis(dicarbonyl-(methylcyclopentadienyl)mangan),
der erste komplexierte Bis(phosphavinyl)ether****

Von *Manfred L. Ziegler**, *Rainer Balles*, *Bernd Nuber*,
Gerd Becker, *Helmut Schmidt*, *Basil Kanellakopoulos* und
Bernhard Powietzka

Die reichhaltige Komplexchemie der Phosphaalkine, speziell des 2,2-Dimethylpropylidindiphosphans **1**^[1], wurde bereits mehrfach dokumentiert^[2]. Wir haben nun eine neuartige Reaktionsart feststellen können: Aus **1** und dem Mangankomplex **2** entsteht überraschenderweise der Komplex **3** (siehe Arbeitsvorschrift). In dieser Verbindung sind an den erstmals erhaltenen Bis(phosphavinyl)ether-Liganden vier (C₅H₄CH₃)Mn(CO)₂-Einheiten koordiniert.



Die Bildung des Liganden kann zumindest formal als Addition eines Moleküls H₂O an zwei Moleküle **1** verstanden werden. Obwohl unter Inertgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet wurde, ist die Herkunft des Wassers insofern bisher ungeklärt, als z. B. auch ein zunächst gebildeter und sicherlich sehr reaktiver Primärkomplex mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) reagiert haben könnte. Angesichts der variationsreichen Komplexchemie der Phosphaalkine sind derartige Sekundärreaktionen durchaus denkbar. Kontrollierte Zugabe von D₂O zur Reaktion ergab kein eindeutiges Ergebnis.

EI- und FD-Massenspektrum von **3** zeigen eindeutig Molekülionen-Peaks; **3** wurde außerdem über seine Elementaranalyse, durch die üblichen spektroskopischen Daten^[3] sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, fungiert der Bis(phosphavinyl)ether-Ligand als 8-Elektronendonator. Von den vier Mangankomplex-Einheiten sind zwei an die Phosphoratome, die beiden anderen η²-artig an die C=P-Doppelbindung des Liganden gebunden.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, R. Balles, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. H. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
Prof. Dr. B. Kanellakopoulos, B. Powietzka
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

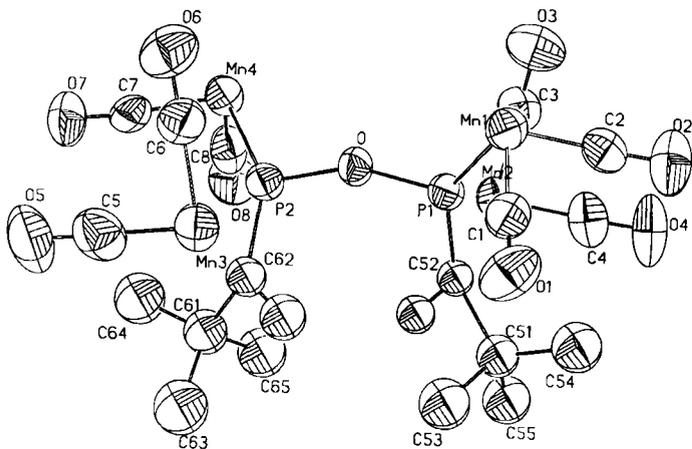


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; der besseren Übersicht halber sind die Methylcyclopentadienyl-Einheiten weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mn1-P1 223.6(4), Mn2-P1 240.2(3), P1-C52 171(1), Mn2-C52 215.7(9), Mn4-P2 222.6(3), Mn3-P2 243.8(3), Mn3-C62 215.6(10), P2-C62 170(1), P1-O 164.3(7), P2-O 166.5(7); O-P1-C52 107.7(7), O-P2-C62 107.2(7), P1-O-P2 154.8(7). Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1218.6(3)$, $b = 1808.2(6)$, $c = 2031.4(7)$ pm, $\beta = 96.66(2)^\circ$, $Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.072$, $R_w = 0.053$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 1960$. AED2 Siemens-Stoe, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; $h(0/17)$, $k(0/25)$, $l(-29/29)$, 3150 gemessene, 3070 unabhängige Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$, $R_{\text{merge}} = 0.056$. Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. H-Atome auf ideale Positionen berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[3] Spektroskopische Daten von **3**: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4D , TMS, 25°C): $\delta = 5.31$ (s, C_5H_4 (8 H)), 4.80 (s, C_5H_4 (8 H)), 4.26 (s, CH (2 H)), 2.11 (s, CH_3 (6 H)), 1.96 (s, CH_3 (6 H)), 1.36 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (18 H)); $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, H_3PO_4 ext., 25°C): $\delta = +414.89$ (s); IR (ν_{CO} [cm^{-1}], KBr): 1964 vs, 1935 vs, 1929 vs, 1903 s, 1866 vs; FD-MS (160°C , Toluol, Ether): m/z 978 (M^{\oplus}).

Die auffällige Verbreiterung der NMR-Signale veranlaßte uns, magnetische Messungen durchzuführen. Sie ergaben für **3** zwischen 50 K und Raumtemperatur einen feldunabhängigen Paramagnetismus. Das magnetische Moment steigt zwischen 77.6 K ($\mu_{\text{eff}} = 4.57 \mu_{\text{B}}$ pro Mn) und 293.8 K (5.44) monoton an. Die μ_{eff} -Werte entsprechen zwei ungepaarten Elektronen pro Mn-Atom. Zwischen 20 und 1.3 K ist der Paramagnetismus stark feldabhängig; zwischen 50 K und Raumtemperatur gehorcht der Verlauf der Suszeptibilität dem Curie-Weiß-Gesetz ($\theta = -53.5 \text{ K}$). Da in **3** für alle Manganatome formal die 18-Elektronenregel gilt, ist dieser Befund äußerst überraschend, tetragonal oder trigonal verzerrt koordiniertes Mn^{I} (d^6) könnte aber den Sachverhalt erklären, zumal die Mn-Mn-Abstände (Mn1-Mn2 410.6, Mn3-Mn4 416.0 pm) magnetische Wechselwirkungen ausschließen.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1 g (1.38 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 400 mL THF wird unter Wasserkühlung und Inertgas in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Nach 90 min ist die CO-Entwicklung beendet ($\approx 150 \text{ mL}$ bei 25°C). Die Lösung des so bereiteten Solvenskomplexes **2** wird auf 150 mL eingengt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1 g (1.10 mmol) **1** versetzt. Man läßt unter Druckausgleich 6 h bei Raumtemperatur rühren und zieht anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und auf eine Säule (Kieselgel 0.05–0.2, $40 \times 2 \text{ cm}$, *n*-Hexan) aufgetragen. Mit *n*-Hexan läßt sich zunächst nichtumgesetztes **2**, mit Hexan/Toluol (1 : 1) eine zweite unbeständige (nicht charakterisierbare) braune Fraktion und mit Toluol/Ether (1 : 1) das tieforange **3** eluieren. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol/ CH_2Cl_2 (1 : 1) umkristallisiert. Tieforange Kristalle: Ausbeute 480 mg (25% bezogen auf Gesamtmenge **2**), $F_p = 142\text{--}145^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2089]

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16.
 [2] Siehe beispielsweise: G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum, C. Pahl, T. C. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 501; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.