

Halogen-Metall-Austausch an komplex gebundenen Halogenphosphanen: Darstellung von „Phosphiniden“-Komplexen

Heinrich Lang, Gerhard Mohr, Olaf Scheidsteger und Gottfried Huttner*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 30. Januar 1984

Komplexe von Halogenphosphanen wie $(R)(Hal)_2P - ML_n$ ($ML_n = Cr(CO)_5$, **1**; $MnCp(CO)_2$, **2**; $Fe(CO)_4$, **4**) oder $(R)_2(Hal)P - ML_n$ ($ML_n = MnCp(CO)_2$, **3**) zeigen gegenüber lithiumorganischen Reagenzien eine Reihe verschiedenartiger Reaktionen: Die Umsetzung von **2** mit $R'Li$ ($R' = CH_3, n-C_4H_9$) führt zu den Substitutionsprodukten **5**, $(R)(R')_2P - MnCp(CO)_2$. **3** reagiert unter Lithium-Halogen-Austausch mit $t-C_4H_9Li/TMEDA$ zu $[(R)_2P - MnCp(CO)_2]^-Li^+$, **6**. Die Salze **6** werden anhand ihrer Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen charakterisiert, die zu **7**, $(R)_2(R')P - MnCp(CO)_2$ ($R' = H, D$, Alkyl, $(CH_3)_3Si, (CH_3)_2Sn$) führen. Die Salze **6** sind auch durch Deprotonierung von **7a** ($R' = H$) mit $n-C_4H_9Li$ zugänglich. – Die Verbindungen $(Aryl)(Hal)_2P - MnCp(CO)_2$, **2j–m**, reagieren mit $t-C_4H_9Li/TMEDA$ in Ausbeuten bis 80% zu intensiv farbigen „Phosphiniden“-Komplexen $R - P[MnCp(CO)_2]_2$, **10**. In analoger Reaktion entsteht aus $(Ph)(Cl)_2As - MnCp(CO)_2$ der „Arsiniden“-Komplex $Ph - As[MnCp(CO)_2]_2$ (**11**) in 90% Ausbeute. Während **11** bereits bekannt war, sind die Verbindungen **10** Beispiele für bisher kaum beschriebene „Phosphiniden“-Komplexe mit einem R – P-Brückenliganden zwischen zwei 16-Elektronen-Fragmenten $MnCp(CO)_2$. Der Phosphandiyl-Ligand wird durch Metall-d_π-Phosphor-p_π-Wechselwirkung bei trigonal-planarer Koordination stabilisiert. Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in **10** spiegeln sich sowohl in den Elektronenspektren als auch in den ³¹P-NMR-Verschiebungen, die bis zu 896 ppm reichen.

Halogen-Metal Exchange in Coordinated Halophosphanes:

Synthesis of “Phosphinidene” Complexes

Coordination compounds of halophosphanes such as $(R)(Hal)_2P - ML_n$ ($ML_n = Cr(CO)_5$, **1**; $MnCp(CO)_2$, **2**; $Fe(CO)_4$, **4**) or $(R)_2(Hal)P - ML_n$ ($ML_n = MnCp(CO)_2$, **3**) react with $R'Li$ species in various different ways: Reaction of **2** with $R'Li$ ($R' = CH_3, n-C_4H_9$) yields the substitution products **5**, $(R)(R')_2P - MnCp(CO)_2$. **3** reacts with $t-C_4H_9Li/TMEDA$ to give $[(R)_2P - MnCp(CO)_2]^-Li^+$, **6**, by lithium-halide exchange. The salts **6** are characterized by their reactions with various electrophiles leading to compounds **7**, $(R)_2(R')P - MnCp(CO)_2$ with $R' = H, D$, Alkyl, $(CH_3)_3Si, (CH_3)_2Sn$. The salts **6** are also obtained by deprotonation of **7a** ($R' = H$) with $n-C_4H_9Li$. – Compounds $(Aryl)(Hal)_2P - MnCp(CO)_2$, **2j–m**, react with $t-C_4H_9Li/TMEDA$ to produce deeply coloured “phosphinidene” complexes $R - P[MnCp(CO)_2]_2$, **10**, in yields up to 80%. Analogously, $(Ph)(Cl)_2As - MnCp(CO)_2$ gives the “arsinidene” compound $Ph - As[MnCp(CO)_2]_2$ (**11**) in 90% yield. Whereas **11** had already been known, the compounds **10** are rare examples of “phosphinidene” complexes containing an R – P ligand bridging the two 16-electron fragments $MnCp(CO)_2$. The phosphanediyl ligand is stabilized by metal-d_π-phosphorous-p_π interactions with the phosphorous atom in a trigonally planar environment. The unconventional bonding situation in **10** is evident from the electron spectra as well as from the ³¹P NMR shifts, which range up to 896 ppm.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Methoden, die für die Darstellung von Arsiniden-Komplexen $R - As(ML_n)_2$ (R = einbindiger Rest, ML_n = 16-Elektronen-Komplexfragment wie $Cr(CO)_5$ und $MnCp(CO)_2$) bekannt sind¹⁾, ist bisher nur ein einziger Phosphiniden-Komplex $Ph - P[MnCp(CO)_2]_2$ ²⁾ beschrieben, der durch Fragmentierung des Triphenylcyclotriphosphan-Komplexes $Ph_3P_3[MnCp(CO)_2]_3$ ³⁾ erhalten worden war. Wir sahen in der α -Eliminierung von $LiCl$ aus $(R)(Cl)(Li)P - ML_n$ einen möglichen Reaktionsweg für die Bildung einkerniger Fragmente $(R)\bar{P} - ML_n$, die sich unter ML_n -Übertragung zu den zweikernigen Komplexen $R - P(ML_n)_2$ stabilisieren sollten. Einen Zugang zu den Lithium-Halogen-Phosphid-Komplexen $(R)(Cl)(Li)P - ML_n$ schien uns der Halogen-Metall-Austausch zwischen Lithiumalkylen und Dihalogenphosphan-Komplexen $(R)(Cl)_2P - ML_n$ bieten zu können. Ein solches Reaktionsverhalten ist für freie Halogenphosphane mit sperrigen Resten R dokumentiert⁴⁾.

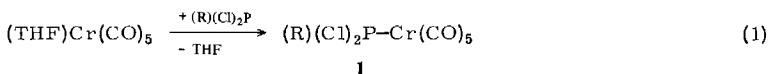
Wir berichten hier über die Umsetzung von Halogenphosphan-Komplexen mit verschiedenen lithiumorganischen Reagenzien, die je nach Bedingungen als einfache Substitutionsreaktionen oder als Halogen-Metall-Austauschreaktionen verlaufen. Für die durch Halogen-Metall-Austausch erhaltenen Phosphid-Metallkomplexe werden verschiedene Folgereaktionen beschrieben.

Eine bequeme Methode zur Darstellung von Phosphiniden-Komplexen $Ar - P - [MnCp(CO)_2]_2$ aus $(Ar)(Cl)_2P - MnCp(CO)_2$ und $t-C_4H_9Li/TMEDA$ sowie eine analoge Methode für die Synthese von Arsiniden-Komplexen werden eingehend diskutiert.

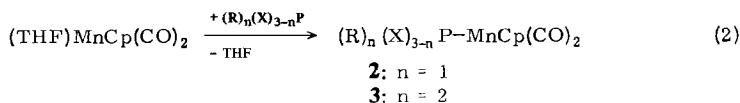
Synthese und Eigenschaften von Mono- und Dihalogenphosphan-Komplexen $(R)_m(X)_{3-m}P - ML_n$ ($m = 1, 2$; $X = Cl, Br$; $ML_n = Cr(CO)_5, MnCp(CO)_2$) 1 – 3

Um Möglichkeiten und Anwendungsbreite von Halogen-Metall-Austauschreaktionen an Halogenphosphan-Komplexen abzuklären, mußten Halogenphosphan-Komplexe $(R)_m(X)_{3-m}P - ML_n$ ($m = 1, 2$) mit einer möglichst breiten Palette verschiedener Substituenten R dargestellt werden. Als Metall-Komplexfragmente boten sich dabei insbesondere $ML_n = Cr(CO)_5$ und $MnCp(CO)_2$ an, da die Phosphan-Komplexe vom Prinzip her nach bekannten Methoden bequem dargestellt werden können und die Fragmente zugleich besonders für die elektronische und sterische Stabilisierung reaktiver Ligandsysteme geeignet sind.

Die Edukte 1 – 3 wurden jeweils durch Substitution des THF-Liganden aus den photochemisch hergestellten Vorstufen $(THF)ML_n$ erhalten^{5,6)}. Für die Verbindungen 2b – e⁷⁾ und 2j⁶⁾ war dies bereits explizit beschrieben.

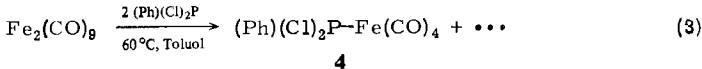


	R		R
1a	CH_3	1e	$(CH_3)_3SiCH_2$
b	C_2H_5	f	$C_6H_5CH_2$
c	$i-C_3H_7$	g	$3,5-(CH_3)_2C_6H_3CH_2$
d	$t-C_4H_9$		



	R	X		R	X		R	X
2a	CH ₃	C1	2h	C ₆ H ₅ CH ₂	C1	3a	C ₂ H ₅	C1
b ⁷⁾	C ₂ H ₅	C1	i	3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	C1	b	i-C ₃ H ₇	C1
c ⁷⁾	i-C ₃ H ₇	C1	j ⁸⁾	C ₆ H ₅	C1	c	t-C ₄ H ₉	C1
d ⁷⁾	n-C ₄ H ₉	C1	k ⁹⁾	C ₆ H ₅	Br	d	c-C ₆ H ₁₁	C1
e ⁷⁾	t-C ₄ H ₉	C1	l	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C1	e	i-C ₃ H ₇	C1
f	c-C ₆ H ₁₁	C1	m	4-BrC ₆ H ₄	C1			C ₆ H ₅
g	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	C1	*)Cp* (= η^5 -CH ₃ C ₅ H ₄) statt Cp.					

Die Verbindung (Ph)(Cl)₂P-Fe(CO)₄ (**4**) wurde nach (**3**) auf bekanntem Weg dargestellt⁸⁾.



Die Verbindungen **1** – **4** stellen hellgelbe bis orangefarbene kristalline Feststoffe dar.

Spektroskopische Eigenschaften

Die spektroskopischen Eigenschaften der neu dargestellten Vertreter von **1** – **3** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Von den Chromkomplexen **1** zeigt im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums nur **1a** die für eine lokale C_{4v} -Symmetrie des Cr(CO)₅-Fragments erwartete Bandenzahl, wobei die schwache Bande bei 2008 cm⁻¹ der symmetrieverbotenen Schwingung B_1 zuzuordnen ist^{6,9)}. Bei den anderen Verbindungen ist die E-Schwingung, die für **1a** bei 1964 cm⁻¹ gefunden wird, aufgespalten: Durch den sterischen und elektronischen Anspruch des Phosphan-Liganden wird die effektive Symmetrie des Cr(CO)₅-Restes erniedrigt, und man findet insgesamt für **1b** – **g** jeweils vier bis fünf ν_{CO} -Banden (Tab. 1).

Für die Mangankomplexe erwartet man im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums bei freier Rotation des Phosphan-Liganden um die Mangan-Phosphor-Bindungsachse zwei Banden⁶⁾, während bei ausreichend gehinderter Rotation je ein Bandenpaar für jedes der Rotameren auftreten sollte. Tab. 1 zeigt, daß bei sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor jeweils vier Banden sowohl für (R)(X)₂P-MnCp(CO)₂ (**2**) als auch für (R)₂(X)P-MnCp(CO)₂ (**3**) auftreten, d.h. daß bei allen neu dargestellten Komplexen außer **2a**, **2k** und **3e** wenigstens zwei Rotamere lange genug existieren, um IR-spektroskopisch nachgewiesen werden zu können.

Mit der „langsameren“ NMR-Methode wird dagegen nur ein gemitteltes Signal für die verschiedenen Rotameren beobachtet (Tab. 1)¹⁰⁾. Die ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3** weisen ausnahmslos eine schwache Phosphorkopplung auf für die Cyclopentadienylprotonen im Bereich von 2.0 Hz. Für **1** – **3** zeigen die Protonen am zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatom mit 1 – 9 Hz jeweils eine deutlich geringere Phosphorkopplung als die Wasserstoffatome an den β -Kohlenstoffatomen. So findet man etwa für die PH-Kopplung im *tert*-butylsubstituierten Komplex **1d** eine Kopplungskonstante

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–3

Verb.	IR ^{a)} ν_{CO} [cm ⁻¹ , <i>n</i> -Pentan]	³¹ P-NMR ^{b)}	¹ H-NMR ^{c)}
1a	2081 (m), 2008 (w), 1964 (vs)	213.0 (191.5)	2.0 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 0.2$ Hz) ^{d)}
1b	2081 (m), 2008 (w), 1972 (s), 1963 (vs)	229.4 (197.4)	2.7 (dq, 2H, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 1.5 (dt, 3H, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) ^{e)}
1c	2080 (m), 2006 (w), 1968 (vs), 1960 (vs), 1940 (vw)	242.1 (199.2)	1.6 (dd, 6H, $J_{\text{PH}} = 20.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz); 2.9 (sept, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz) ^{f)}
1d	2080 (m), 2006 (w), 1970 (vs), 1959 (vs), 1942 (vw)	252.0 (200.0)	1.1 (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 21.0$ Hz) ^{d)}
1e	2079 (m), 2005 (w), 1971 (s), 1961 (vs), 1945 (vw)	226.6 (204.8)	0.3 (s, 9H); 2.9 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz) ^{f)}
1f	2080 (m), 2004 (w), 1977 (s), 1960 (vs)	217.0 (178.7)	4.5 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz); 7.4 (m, 5H) ^{f)}
1g	2080 (m), 2007 (w), 1977 (vs), 1961 (vs)	217.7 (178.2)	2.3 (s, 6H); 4.4 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz); 7.1 (m, 3H) ^{f)}
2a	1970 (s), 1914 (s)	220.0 (191.5)	2.4 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz); 4.3 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz) ^{d)}
2f	1980 (s), 1971 (vs), 1925 (s), 1915 (vs)	256.3 (168.9)	1.8 (m, 11H); 4.3 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz) ^{d)}
2g	1975 (w), 1971 (vs), 1922 (w), 1914 (vs), 1896 (vw)	233.3 (204.8)	0.3 (s, 9H); 2.6 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz); 4.9 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz) ^{g)}
2h	1981 (vs), 1973 (m), 1934 (w), 1922 (vs), 1894 (vw)	231.5 (178.7)	4.2 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz); 4.6 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz); 7.3 (m, 5H) ^{f)}
2i	1978 (vw), 1970 (m), 1928 (w), 1918 (vs), 1896 (vw)	232.2 (178.2)	2.3 (s, 6H); 4.2 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz); 4.7 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz); 7.1 (m, 3H) ^{f)}
2k	1974 (s), 1922 (s)	174.2 (123.6)	2.0 (s, 3H); 4.6 (d, 4H, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz); 7.8 (m, 5H) ^{e)}
2l	1979 (s), 1973 (vs), 1924 (w), 1918 (vs), 1892 (vw)	221.3 (166.5)	3.9 (s, 3H); 4.9 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz); 7.1 (m, 2H); 7.9 (m, 2H) ^{f)}
2m	1983 (s), 1978 (vs), 1929 (s), 1924 (vs)	210.9 (131.7)	4.9 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz); 8.0 (m, 4H) ^{f)}
3a	1953 (sh), 1951 (s), 1895 (sh), 1891 (s), 1865 (vw)	213.6 (117.7)	1.5 (dt, 6H, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 2.7 (dq, 4H, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 4.5 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz) ^{e)}
3b	1963 (w), 1951 (vs), 1906 (w), 1893 (vs)	240.8 (132.6)	1.2 (dt, 12H, $J_{\text{PH}} = 20.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 2.4 (m, 2H); 4.6 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz) ^{e)}
3c	1956 (m), 1943 (vs), 1900 (m), 1884 (vs)	259.2 (145.7)	1.3 (d, 18H, $J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz); 4.3 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz) ^{d)}
3d	1960 (m), 1949 (vs), 1904 (m), 1889 (vs), 1859 (vw)	203.3 (99.6)	1.6 (m, 22H); 4.2 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz) ^{d)}
3e	1955 (s), 1894 (s)	216.9	1.2 (m, 6H); 2.4 (m, 1H); 4.4 (d, 5H, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz); 7.6 (m, 5H) ^{e)}

^{a)} vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. –
^{b)} δ, 273 K, rel. 85% H₃PO₄ mit δP(OMe)₃ = 139; in Toluol. Die in Klammern angegebenen δ-Werte entsprechen denen der freien Halogenphosphane (R)_n(Cl)_{3-n}P (n = 1, 2). – ^{c)} δ, TMS (ext.). – ^{d)} In [D₆]Benzol. – ^{e)} In CDCl₃. – ^{f)} In [D₆]Aceton. – ^{g)} In CD₂Cl₂.

von 21.0 Hz. In dem Ethylphosphan-Komplex **1b** liegt dementsprechend die Kopplungskonstante zu den Methylprotonen bei 22.0 Hz, während die Kopplungskonstante zu den α -ständigen Wasserstoffatomen nur 4.0 Hz beträgt. Gleches gilt für alle anderen Alkylphosphan-Komplexe **1 – 3** (Tab. 1).

Die Abfolge der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PH}} > ^2J_{\text{PH}}$ gilt als Regel auch für nicht komplexgebundene Phosphorverbindungen¹¹⁾. Für fast alle Komplexe **1 – 3** liegen die J_{PH} -Werte jeweils in dem Bereich, der auch für die freien Liganden typisch ist. Eine Ausnahme stellt $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{P}$ dar^{11b)}, das unkoordiniert mit $^2J_{\text{PH}} = 17.6$ Hz eine wesentlich größere Kopplungskonstante zeigt als in seinen Koordinationsverbindungen **1a** ($^2J_{\text{PH}} = 0.2$ Hz) und **2a** ($^2J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz).

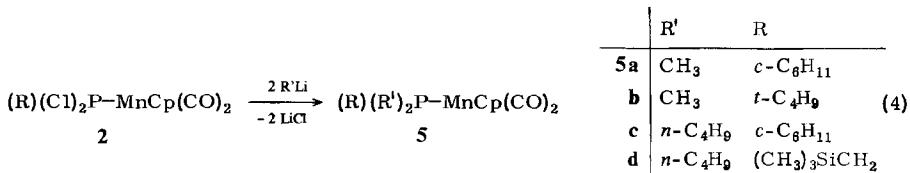
Die ^{31}P -NMR-Signale sind gegenüber den entsprechenden Resonanzen der freien Liganden bei den Komplexen **1 – 3** tieffeldverschoben (Tab. 1). Die Lage der Resonanzsignale zeigt einen systematischen Gang: Mit der Anzahl der zum Phosphor β -ständigen Methylgruppen steigt der Wert der Tieffeldverschiebung linear an. Diese Beobachtung, die für die Komplexe **1** und **2** in gleicher Weise gilt (Tab. 1), findet ihre Parallele im Verhalten der ^{31}P -NMR-Resonanz von Dialkylmonobromthioxophosphoranen $(\text{R})(\text{R}')(\text{Br})\text{PS}$ ¹²⁾. Als Erklärung für den systematischen Gang wurde der Einfluß der Methylgruppen auf den Kegelwinkel am Phosphor diskutiert¹²⁾.

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster weisen für die Verbindungen **1 – 3** eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. In allen Fällen lässt sich das Molekül-Ion beobachten, dem als alternative Zerfallswege jeweils die Abspaltung von CO-Gruppen oder die Abspaltung eines Halogen-Radikals offenstehen. Bei den Verbindungen **2** werden, wie bei anderen $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ -Phosphan-Komplexen¹³⁾, stets zwei CO-Gruppen zugleich abgespalten, das Signal $\text{M}^+ - \text{CO}$ wird nicht beobachtet. Nach der Abspaltung aller Carbonylgruppen und eines Halogens entsteht bei **1** das charakteristische Fragment $(\text{R})(\text{Cl})\text{PCr}^+$, bei **2** $(\text{R})(\text{Cl})\text{PMnCp}^+$ und bei **3** $(\text{R})_2\text{PMnCp}^+$. Weitere Abspaltung von Cl bei **1** und **2** bzw. R bei **3** führt zu den charakteristischen Ionen $(\text{R})\text{PCr}^+$ bzw. $(\text{R})\text{PMnCp}^+$. Als Ligandfragmente werden die Teilchen $(\text{R})_2\text{P}^+$, $(\text{R})(\text{Cl})\text{P}^+$, RP^+ sowie R^+ gefunden.

Reaktionen der Verbindungen **1 – 4** mit Lithiumalkylen

1. Substitutionsreaktionen

Mit sterisch wenig anspruchsvollen, nucleophilen lithiumorganischen Reagenzien reagieren die Dihalogenphosphan-Komplexe **2** unter Substitution, Gl. (4).



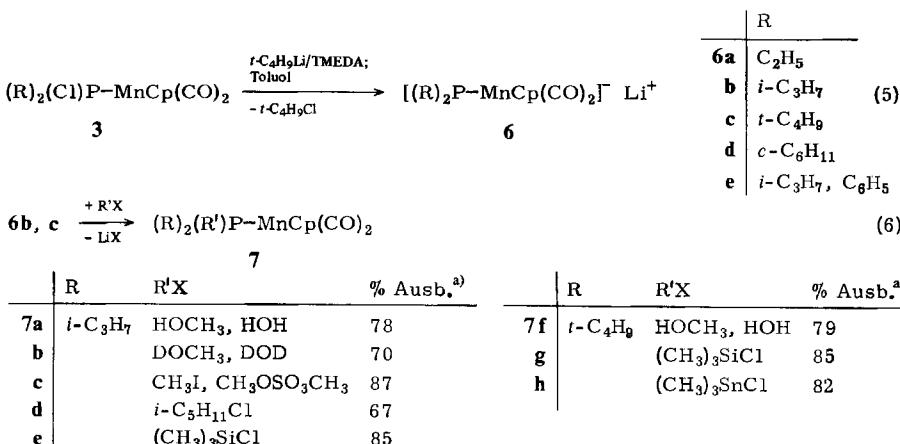
Die Reaktionen verlaufen in Tetrahydrofuran mit guten Ausbeuten. Die Verbindungen **5** erhält man nach Chromatographie über Kieselgel und Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Toluol als analysenreine, gelbe kristalline Produkte.

2. Halogen-Metall-Austauschreaktionen

Mit dem sterisch gehinderten, stark basischen, aber wenig nucleophilen Reagens *t*-C₄H₉Li/TMEDA beobachtet man dagegen Halogen-Metall-Austausch.

2.1. Darstellung und Charakterisierung der Phosphid-Komplexe [(R)₂P-MnCp(CO)₂]⁻ Li⁺, 6

Die Verbindungen 3 setzen sich mit *t*-C₄H₉Li/TMEDA in äquimolarem Verhältnis in Toluol als Lösungsmittel bei 20°C innerhalb von fünf Minuten nahezu quantitativ unter Halogen-Metall-Austausch zu den Phosphid-Komplexen 6 um. Niedrigere Temperaturen machen wesentlich längere Reaktionszeiten oder einen hohen Überschuß an lithiumorganischem Reagens erforderlich und bringen keine Vorteile.



^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes (R)₂(Cl)P-MnCp(CO)₂ (3).

Die Phosphide 6 wurden nicht isoliert. Ihre Identität ergibt sich aber zweifelsfrei aus ihrer Reaktion mit Elektrophilen.

Die Reaktionen verlaufen glatt und in guten Ausbeuten unter Bildung der Komplexe 7. Ein solches Reaktionsverhalten ist aus der Chemie von Phosphid-Komplexen gut bekannt¹⁴⁾.

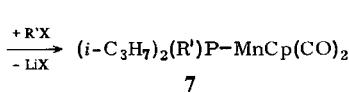
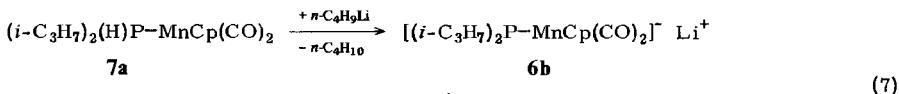
Einen noch direkteren Hinweis auf die Bildung der Phosphid-Komplexe 6 liefern die IR-Spektren (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Spektren der Verbindungen 6

		ν_{CO} [cm ⁻¹ , Toluol]	$[(\text{R})_2\text{P-MnCp(CO)}_2]^-\text{Li}^+ \text{ 6}$
3a	1935 (s), 1870 (s)		6a 1860 (s), 1770 (s)
3b	1940 (s), 1880 (s)		6b 1835 (s), 1759 (s)
3c	1930 (s), 1878 (s)		6c 1813 (s), 1736 (s)
3d	1928 (s), 1875 (s)		6d 1819 (s), 1738 (s)
3e	1942 (s), 1872 (s)		6e 1870 (s), 1770 (s)

Die ν_{CO} -Banden der Komplexe 6 sind wie erwartet¹⁵⁾ durch die negative Ladung des Phosphid-Liganden, der die Metall-CO-Rückbindung verstärkt, etwa 100 cm⁻¹ gegenüber denen der Edukte 3 langwellig verschoben (Tab. 1, 2).

Ein weiterer chemischer Nachweis kann auch durch Deprotonierung von **7a**, dem Protonierungsprodukt von **6b**, geführt werden, die wieder zu **6b** führt. Die Deprotonierung von **7a** lässt sich einfach mit *n*-C₄H₉Li in *n*-Hexan erreichen.



	R'X	% Ausb. ^{a)}
7b	DOCH ₃ , DOD	64
c	CH ₃ l, CH ₃ OSO ₃ CH ₃	65
e	(CH ₃) ₃ SiCl	53

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes **7a**.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen **5** und **7**

Verb.	IR ^{a)} ν _{CO} [cm ⁻¹ , <i>n</i> -Pentan]	³¹ P-NMR ^{b)}	¹ H-NMR ^{c)}
5a	1938 (vs), 1922 (vw), 1875 (vs), 1846 (vw)	65.8	1.6 (m, 17H); 4.46 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.4 Hz) ^{d)}
5b	1937 (vs), 1921 (w), 1873 (vs), 1846 (w)	75.5	0.89 (d, 9H, <i>J_{PH}</i> = 13.2 Hz); 1.0 (d, 6H, <i>J_{PH}</i> = 8.1 Hz); 4.2 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.5 Hz) ^{e)}
5c	1935 (vs), 1874 (vs)	79.5	1.4 (m, 29H); 4.46 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.5 Hz) ^{d)}
5d	1930 (vs), 1868 (vs)	76.0	0.12 (s, 9H); 1.3 (m, 20H); 4.3 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 2.0 Hz) ^{e)}
7a	1937 (vs), 1866 (vs), 1842 (w) ν _{PH} : 2262 (w)	86.0 (d, <i>J_{PH}</i> = 323 Hz)	1.2 (m, 12H); 2.25 (m, 2H); 4.56 (dt, 1H, <i>J_{PH}</i> = 4.4 Hz, <i>J_{PH}</i> = 323.6 Hz); 4.61 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 2.0 Hz) ^{e)}
7b	1940 (vs), 1875 (vs), 1850 (w) ν _{PD} : 1638 (w)	84.1	1.2 (m, 12H); 2.3 (m, 2H); 4.65 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 2.0 Hz) ^{f)}
7c	1937 (s), 1922 (sh), 1871 (s), 1867 (sh)	83.0	0.95 (m, 15H); 1.55 (m, 2H); 4.3 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.4 Hz) ^{e)}
7d	1934 (vs), 1917 (w), 1872 (vs), 1841 (w)	105.7	1.6 (m, 25H); 4.5 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.5 Hz) ^{d)}
7e	1940 (m), 1932 (vs), 1880 (m), 1869 (vs)	33.1	0.37 (d, 9H, <i>J_{PH}</i> = 4.4 Hz); 1.2 (m, 12H); 2.2 (m, 2H); 4.5 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.5 Hz) ^{d)}
7f	1942 (s), 1936 (vs), 1881 (s), 1876 (vs) ν _{PH} : 2275 (w)	115.0 (d, <i>J_{PH}</i> = 310 Hz)	1.33 (d, 18H, <i>J_{PH}</i> = 13.2 Hz); 4.48 (d, 1H, <i>J_{PH}</i> = 310.1 Hz); 4.5 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 2.2 Hz) ^{d)}
7g	1928 (s), 1867 (s)	64.4	0.5 (d, 9H, <i>J_{PH}</i> = 3.7 Hz); 1.4 (d, 18H, <i>J_{PH}</i> = 12.5 Hz); 4.6 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 0.8 Hz) ^{f)}
7h	1929 (s), 1868 (s)	92.7	0.45 (d, 9H, <i>J_{PH}</i> = 2.2 Hz); 1.36 (d, 18H, <i>J_{PH}</i> = 13.2 Hz); 4.2 (d, 5H, <i>J_{PH}</i> = 1.5 Hz) ^{d)}

^{a)} vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. —

^{b)} δ, 273 K, rel. 85% H₃PO₄ mit δP(OMe)₃ = 139; in Toluol. — ^{c)} δ, TMS (ext.). — ^{d)} In CDCl₃. —

^{e)} In [D₆]Benzol. — ^{f)} In [D₆]Aceton.

Das auf diese Weise hergestellte **6b** reagiert mit Elektrophilen in der gleichen Weise wie das aus der Halogen-Metall-Austauschreaktion erhaltene **6b**. Die Ausbeuten sind hierbei jedoch unter den angewendeten Bedingungen etwas geringer.

2.2. Spektroskopische Eigenschaften der Phosphan-Komplexe

$(R)(R)_2P - MnCp(CO)_2$ (5) und $(R)_2(R')P - MnCp(CO)_2$ (7)

Ein Vergleich der in Tab. 1 und 3 aufgeführten ν_{CO} -Frequenzen zeigt, daß mit zunehmender Anzahl von Alkylsubstituenten von $(R)_n(Cl)_{3-n}P - MnCp(CO)_2$ ($n = 1$: **2**; $n = 2$: **3**; $n = 3$: **5** und **7**) die ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen wie erwartet systematisch langwellig verschoben werden. Die Anzahl der ν_{CO} -Banden deutet bei den sperrig substituierten Verbindungen wieder auf eine gehinderte Rotation hin.

Der langwelligen Verschiebung im IR entspricht im ^{31}P -NMR-Spektrum eine zunehmende Hochfeldverschiebung in der gleichen Reihenfolge (Tab. 1, 3).

Die 1H -NMR-Spektren (Tab. 3) zeigen dieselben Charakteristika wie sie für die Verbindungen **2** und **3** diskutiert wurden. Der phosphorständige Wasserstoff der Verbindungen **7a** und **7f** gibt sich als Dublett mit $\delta = 4.5$ und Kopplungskonstanten J_{PH} um 300 Hz zu erkennen. Zusätzlich wird für die PH-Gruppierung eine charakteristische, wenngleich schwache Absorption im IR-Spektrum bei $\nu_{PH} = 2262$ (**7a**) bzw. 2275 cm^{-1} (**7f**) beobachtet. Deuterierung verschiebt diese Schwingung bei **7b** nach $\nu_{PD} = 1638\text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁾.

Alle Verbindungen **5** und **7** ergeben unter EI-Bedingungen gut interpretierbare Massenspektren. Charakteristisch ist wieder die Simultanabspaltung von zwei CO-Gruppen aus dem Molekül-Ion¹³⁾. Die weitere Fragmentierung erfolgt durch Abspaltung von R- oder R'-Resten aus $(R)(R)_2P - MnCp^+$ bzw. $(R)_2(R')P - MnCp^+$. Ein intensives Signal beobachtet man jeweils für $MnCp^+$, das in vielen Fällen den Basispeak darstellt.

Der Bau der Komplexe **5** bzw. **7** wurde am Beispiel **7c** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt:

$(i-C_3H_7)_2(CH_3)P - MnCp(CO)_2$, $C_{14}H_{22}MnO_2P$ (**7c**), $M = 308.24$; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 8$; $a = 1572.5(7)$, $b = 1385.9(4)$, $c = 1568.0(7)$ pm; $\beta = 116.28(3)^\circ$; $\mu\text{-Mo-}K_{\alpha} = 10.0\text{ cm}^{-1}$; $F_{000} = 1296$. Die Beugungsdaten wurden an einem aus *n*-Pentan bei $-30^\circ C$ erhaltenen Kristall (Abmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.3$ mm) auf einem Nicolet(Syntex)-P3-Diffraktometer unter folgenden weiteren Bedingungen erhalten: $T = 234\text{ K}$, ω -scan, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $2.5 \leq \omega \leq 29.3^\circ$ min^{-1} , $2 \leq 2\Theta \leq 42^\circ$, Mo- K_{α} -Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm. Die Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL¹⁶⁾ führte auf der Basis von 2479 unabhängigen Reflexen, $I \geq 2\sigma$, zu $R_1 = 0.057$, $R_2 = 0.059$.

Die unabhängige Einheit der Elementarzelle enthält zwei Moleküle **7c**. Die Geometrie der beiden unabhängigen Moleküle stimmt auch im Quantitativen gut überein. Selbst die Rotationsstellung des Phosphan-Liganden stimmt in beiden Molekülen überein. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur im Drehsinn der Rotationsstellung der Isopropylgruppen um die P-C-Bindung (Torsionswinkel).

Abb. 1 zeigt die Ansicht eines Moleküls **7c**. Ausgewählte Abstände und Winkel enthält Tab. 4*).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50750, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Ausgewählte Abstände und Winkel in 7c. (Die in eckigen Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf geometrisch äquivalente Parameter im zweiten unabhängigen Molekül im Kristall von 7c)

Mn(1) - P(1)	224.6(2)	[225.0(2)]
Mn(1) - C _{CO} (Mittelwert)	172.5	[173.6]
Mn(1) - C _{CP} (Mittelwert)	215	[215.5]
C - O (Mittelwert)	119.5	[118]
C - C _{CP} (Mittelwert)	140.8	[141.6]
P(1) - C _{CH₃}	183(1)	[184(1)]
P(1) - C _{iso-Prop} (Mittelwert)	186.3	[185.5]
C _{iso-Prop} - C _{iso-Prop} (Mittelwert)	152	[153.5]
Mn(1) - P(1) - C(8)	113.7(3)	[114.1(3)]
Mn(1) - P(1) - C(9)	115.2(3)	[115.5(2)]
Mn(1) - P(1) - C(12)	118.7(3)	[118.1(3)]
C(8) - P(1) - C(9)	103.0(4)	[102.3(4)]
C(8) - P(1) - C(12)	100.5(5)	[101.1(4)]
C(9) - P(1) - C(12)	103.7(4)	[103.5(4)]
C(1) - Mn(1) - P(1)	91.0(3)	[91.8(2)]
C(2) - Mn(1) - P(1)	90.1(3)	[91.0(2)]
C(1) - Mn(1) - C(2)	90.7(4)	[88.9(4)]
Cp - Mn - P - C(8)	-170.5	[-163.4]
Mn - P - C(9) - C(10)	-60.5	[63.0]
Mn - P - C(12) - C(14)	59.7	[-176.1]

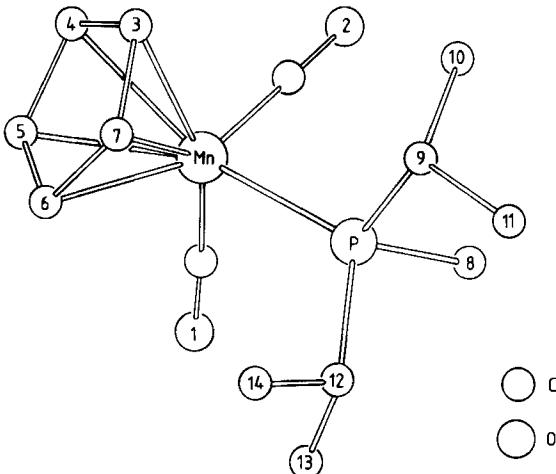


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls von 7c

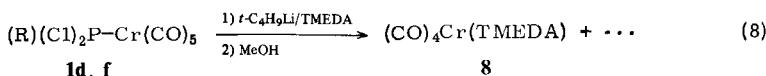
7c besitzt die für die Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{L}$ typische Geometrie (Abb. 1, Tab. 4). Es fällt auf, daß in beiden unabhängigen Molekülen **7c** die Isopropyl- und Methyl-Einheit so um die Phosphor-Mangan-Bindungssachse gedreht ist, daß die sterisch weniger anspruchsvolle Methylgruppe auf Lücke mit den beiden manganständigen Carbonylgruppen steht. Die sperrigen Isopropyl-Substituenten erfahren bei dieser Rotationsstellung die geringste intramolekulare sterische Wechselwirkung. Die gefundene Rotationsstellung entspricht damit einem der IR-spektroskopisch beobachteten Rotameren.

2.3. Reaktionen der Dichlorphosphan-Komplexe **1**, **2** und **4**

Nachdem für die Monohalogenphosphan-Komplexe **3** Halogen-Lithium-Austausch nachgewiesen worden war, sollte diese Austauschreaktion mit nachfolgender α -Eliminierung von Lithiumhalogenid für den Aufbau von Phosphiniden-Komplexen aus Dihalogenphosphan-Komplexen eingesetzt werden.

Für die Pentacarbonylchrom-Verbindungen **1** führt dieser Ansatz nicht zum Ziel: Auch bei breiter Variation der Reaktionsbedingungen werden aus der Umsetzung von **1d, f** mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li/TMEDA}$ nur braungefärbte, zersetzbare Produktgemische erhalten, aus denen sich keine reine Substanz isolieren läßt. Eine etwaige intermediäre Bildung von Phosphiniden-Komplexen kann ausgeschlossen werden, da zu keinem Zeitpunkt der Reaktion die für solche Verbindungen nachgewiesene intensive Färbung beobachtet wird.

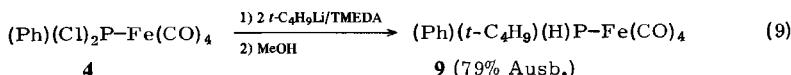
Zerstört man nach kurzen Reaktionszeiten die reaktiven Anionen durch Zugabe von MeOH, so isoliert man aus den Reaktionsmischungen $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{TMEDA})$ (**8**)³³⁾ in geringen Ausbeuten als das einzige kristalline Produkt.



Daneben wird chromatographisch ein Gemisch von gelb bis orange gefärbten Verbindungen erhalten, die nach IR- und ^{31}P -NMR-Spektren sowohl Chromcarbonylgruppen als auch phosphorhaltige Gruppierungen aufweisen, die jedoch nicht in reine Komponenten aufgetrennt werden können.

Die Isolierung von **8** belegt, daß der Halogen-Metall-Austausch an **1** außer durch die Folgereaktion komplexgebundener Phosphidsysteme zusätzlich durch den Bruch der Chrom-Phosphor-Bindung kompliziert wird. Demnach stellen die Verbindungen **1** kein geeignetes Modellsystem für eine gezielte präparative Nutzung von Halogen-Metall-Austauschreaktionen dar.

Einen anderen Reaktionsverlauf beobachtet man mit **4** als Edukt, Gl. (9).

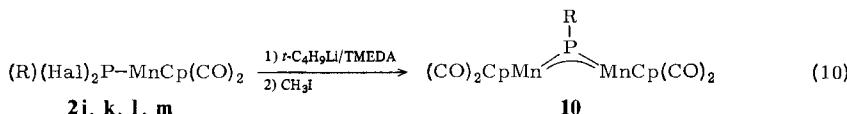


Die Bildung von **9** läßt sich mit der Annahme vereinbaren, daß in der ersten Stufe dieser Reaktion, entsprechend den an **2** beobachteten Substitutionsreaktionen, die nucleophile Substitution eines Halogenrestes durch die *tert*-Butylgruppe stattfindet.

Das damit erwartete Zwischenprodukt $(\text{Ph})(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}\text{P} - \text{Fe}(\text{CO})_4$ ist nun ausreichend sterisch gehindert, um mit einem weiteren Moläquivalent $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ nicht mehr unter Substitution, sondern unter Halogen-Metall-Austausch abzureagieren. Protonierung des Phosphids $[(\text{Ph})(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P} - \text{Fe}(\text{CO})_4]^- \text{Li}^+$ mit MeOH führt zum Produkt 9.

Mit **4** als Edukt überwiegt offenbar in der ersten Stufe der Reaktion die Substitution gegenüber dem Halogen-Metall-Austausch. Als geeignete Dihalogenphosphankomplexe $(R)(Cl)_2P - ML_n$, deren metallorganischer Rest ML_n sperrig genug ist, um eine Substitution entsprechend der Bildung von **9** aus **4** zu verhindern, und deren Metall-Phosphor-Bindung fest genug ist, um eine Zersetzung entsprechend den Reaktionen von **1** zu unterdrücken, erwiesen sich die Komplexe **2**.

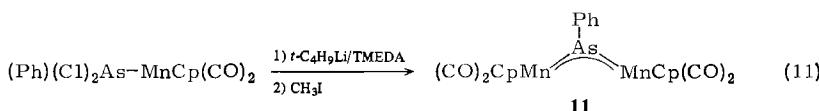
(Ph)(Cl)₂P – MnCp(CO)₂ (**2j**) bildet bei der Umsetzung mit *t*-C₄H₉Li/TMEDA Produkte, aus denen durch chromatographische Aufarbeitung in kleinen Mengen ein intensiv rot gefärbter Stoff isoliert werden kann, dessen UV-Spektrum das charakteristische Absorptionsmuster eines Phosphiniden-Komplexes zeigt¹⁷⁾. Beim Versuch, die Ausbeuten an diesem Produkt zu erhöhen, gingen wir von der Vorstellung aus, daß die Bildung des gewünschten Phosphiniden-Komplexes durch eine Adduktbildung mit dem Chelat-Liganden TMEDA unterdrückt sein könnte. In der Vorstellung, überschüssiges TMEDA durch Zugabe von MeI als Salz aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde die Reaktion von **2j** mit *t*-C₄H₉Li/TMEDA wiederholt und nach fünf Minuten durch Zugabe von MeI abgebrochen. Unter diesen Bedingungen färbte sich die Reaktionslösung zunehmend tiefrot. Chromatographische Aufarbeitung ergab **10a** in guten Ausbeuten.



	R	Hal	% Ausb. ^{a)}	R	Hal	% Ausb. ^{a)}
10a b^{*)}	C ₆ H ₅	Cl	80	10c d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C1 40
	C ₆ H ₅	Br	60		4-BrC ₆ H ₄	C1 30

$^{*}) \text{Cp}^*$ ($= \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) statt Cp .

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich bei **10a, c, d** auf eingesetztes $MnCp(CO)_2$ -Fragment, bei **10b** auf eingesetztes $Mn(\eta^5-CH_2C_5H_4)(CO)_2$ -Fragment.



Ähnlich gut verlaufen auch die Umsetzungen mit den anderen Aryldichlorphosphan-Komplexen **21, m**. Auch der Dibromphenyl-Komplex **2k** lässt sich als Edukt einsetzen.

Ebenso reagiert $(\text{Ph})(\text{Cl})_2\text{As} - \text{MnCp}(\text{CO})_2$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit 90% Ausbeute zum Arsiniden-Komplex 11, der früher schon auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden war^{17,18}.

Die Arbeitshypothese, die zum Zusatz von MeI zu den Reaktionsmischungen und damit zu einer außerordentlichen Steigerung der Ausbeuten von **10** geführt hatte, konnte bislang nicht bewiesen werden. Wenn MeI dazu dient, TMEDA als Ammoniumsalz zu entfernen, dann sicher aus einer Vorstufe der Komplexe **10**: Die Verbindungen **10** ergeben mit TMEDA zwar Addukte, doch sind diese nur bei tiefen Temperaturen beständig; bei 20°C liegen sie vollständig dissoziiert vor. Als Vorstufen können Komplexe der Zusammensetzung $[(Ar)\bar{P} - MnCp(CO)_2](TMEDA)$ in Frage kommen, deren Phosphor-Ligand im weiteren Sinne zu dem von Schmidpeter kürzlich beschriebenen Diphos-P⁺-Kation isoelektronisch wäre¹⁹⁾. Es gelang jedoch nicht, solche Komplexe zu isolieren. Da *t*-C₄H₉Li mit **10** zu noch nicht näher charakterisierten orangefarbenen Produkten reagiert, könnte man annehmen, daß der Zusatz von MeI dazu dient, aus diesen Verbindungen **10** wieder freizusetzen. Die Reaktion von **10** mit *t*-C₄H₉Li und die anschließende Behandlung der Reaktionsprodukte mit MeI führt jedoch nicht zu **10** zurück. Die plausibelste Hypothese für die Wirkung von MeI ist daher die Vorstellung, daß MeI aus einer Vorstufe von **10** TMEDA als Ammoniumsalz freisetzt. Die Bildungsweise von **10** ist schon auf Grund der aus der Stöchiometrie zu folgernden Notwendigkeit der Übertragung von ML_n-Fragmenten eine komplexe Reaktion. Nach den Erfahrungen mit den Halogen-Metall-Austauschreaktionen von **3** (s. o.) erscheint als erste Stufe auch hier ein Halogen-Metall-Austausch unter Bildung von (R)(Hal)(Li)P - MnCp(CO)₂ wahrscheinlich. Unter α -Eliminierung von LiCl könnte diese Vorstufe zu einem einkernigen Phosphiniden-Komplex reagieren, der in einer Reihe von Folgeschritten dann das Endprodukt **10** ergeben sollte. Mit der Annahme einer primären Halogen-Metall-Austauschreaktion ist auch die Beobachtung zu vereinbaren, daß aus (R)(Cl)₂P - MnCp(CO)₂ (**2**) für R = Alkyl bei der Umsetzung mit *t*-C₄H₉Li/TMEDA und nachfolgender Aufarbeitung mit MeOH Diphosphankomplexe [MnCp(CO)₂]₂(R)P(H) - (H)P(R) erhalten werden²⁰⁾. In diesem Fall läuft offenbar die Substitution eines Halogens in (R)(Cl)₂P - MnCp(CO)₂ durch das Phosphid-Ion (R)(Cl)(Li)P - MnCp(CO)₂ der α -Eliminierung von LiCl den Rang ab.

Auffälligste Eigenschaft der Phosphiniden-Komplexe **10** ist ihre intensive Farbe, die dem kristallinen Festkörper metallisch schimmernden Oberflächenglanz verleiht.

Tab. 5. UV-Daten der Verbindungen **10**^{a)}

Verb.	Farbe	ν_1 [cm ⁻¹]	ϵ_1 [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	ϵ_2 [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
10a	weinrot	19646	9200	24510	3000
b	weinrot	19763	10000	25000	3300
c	weinrot	19801	8700	25641	4300
d	weinrot	19685	8500	25380	4400

a) Gemessen in Toluol bei 20°C: Da sich die Lösungen während der Messung zersetzen, stellt der angegebene ϵ -Wert eine untere Grenze dar.

Als Ursache für die intensive langwellige Absorption der Komplexe R - E[ML_n]₂ (E = P, As, Sb, Bi; R = einbindiger Rest; ML_n = 16-Elektronen-Komplexfragment)¹⁷⁾ kann das 3-Zentren-4 π -Elektronensystem angesehen werden, das durch Wechselwirkung gefüllter Metall-d-Orbitale mit dem leeren p-Orbital des trigonal-planar koordinierten Zentralelements E aufgebaut wird. Abb. 2 zeigt am Beispiel von **10b** das für Komplexe R - E[ML_n]₂ typische Spektrenmuster¹⁷⁾. Der Vergleich mit den Spektren von Ar - E[MnCp(CO)₂]₂¹⁷⁾ macht deutlich, daß die zwei längерwelligen Banden im Spektrum von **10b** auf Übergänge im 3-Zentren-4 π -System zurückzuführen sind, wobei die längstwellige Absorption bei $\nu_1 = 19760$ cm⁻¹ dem HOMO-LUMO-Übergang

zuzuschreiben ist. In Abb. 2 ist zum weiteren Vergleich das Spektrum eines Phosphan-Komplexes am Beispiel von **2k** eingezeichnet: Phosphan-Komplexe absorbieren im langwelligeren Spektralbereich, in dem die charakteristischen Banden der Phosphiniden-Komplexe auftreten, nicht.

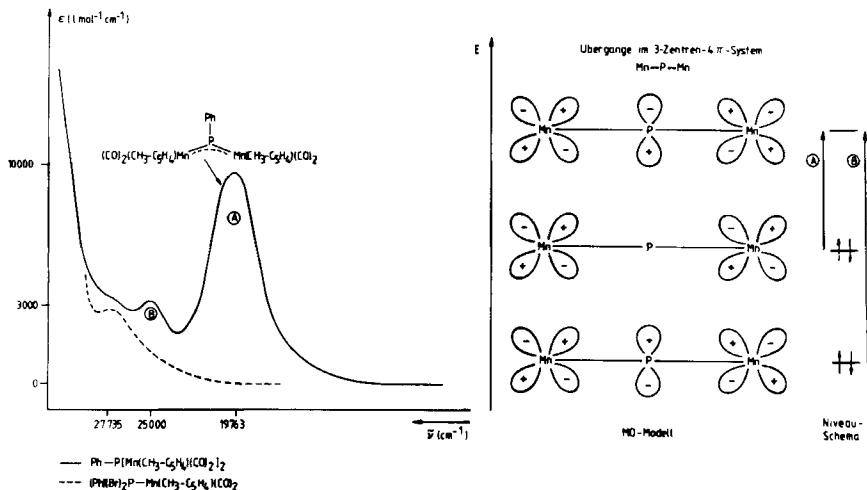


Abb. 2. UV-Spektren von **10b** (—) und **2k** (---)

Tab. 5 zeigt, daß die Lage der langwelligen Banden von der Art der Substituenten des Arylrestes kaum beeinflußt wird. Im Vergleich zu Arsiniden-Komplexen¹⁷⁾ sind die Absorptionen kurzwellig verschoben.

In den Massenspektren der Verbindungen **10** ist jeweils das Molekül-Ion M^+ zu erkennen. Typische Fragmente, die für alle Verbindungen **10** und auch für das Arsenanaloge **11** auftreten, zeigt Tab. 7 (siehe exp. Teil). Neben diesen für den Verbindungstyp $R-E[MnCp(CO)_2]_2$ charakteristischen Fragmenten beobachtet man bei den Molekülen, die am Arylrest (**10c**, **10d**) oder am Cyclopentadienylrest (**10b**) substituiert sind, weitere für die spezifischen Abspaltungsmuster der Substituenten charakteristische Fragment-Ionen (s. Fußnoten zu Tab. 7).

Die IR-Spektren von **10** weisen mit dem Auftreten von fünf ν_{CO} -Banden auf das Vorliegen mehrerer rotamerer Formen hin²¹⁾. Röntgenstrukturanalysen an verwandten Komplexen $R-E[MnCp(CO)_2]_2$ ²¹⁾ zeigen, daß die $MnCp(CO)_2$ -Gruppierungen relativ zur Koordinationsebene des trigonal-planar koordinierten Brückenelements E bevorzugt eine Stellung einnehmen, bei der ihr „bestes“ π -Donororbital²²⁾ mit dem leeren ρ -Akzeptororbital von E optimal überlappen kann. Die verschiedenen rotameren Formen sind allerdings nicht stabil genug, um im ¹H-NMR-Spektrum bei 20°C zu getrennten Signalen zu führen: Man beobachtet jeweils ein Signalmuster (Tab. 6), wie es bei einer auf der NMR Zeitskala raschen Rotation für die Verbindungen **10** erwartet wird.

Das ¹H-NMR-Spektrum des (Methylcyclopentadienyl)mangan-Komplexes **10b** zeigt beim Übergang von Chloroform als Lösungsmittel zu Aceton eine auffällige Änderung des Signal-

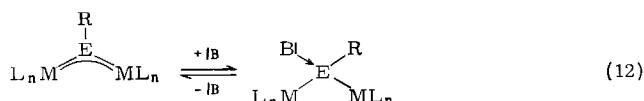
Tab. 6. Spektroskopische Daten der Verbindungen **10** und **11**

Verb.	IR ^{a)} ν_{CO} [cm ⁻¹ , <i>n</i> -Pantan]	³¹ P-NMR ^{b)}	¹ H-NMR ^{c)}
10a	1998 (w), 1980 (m), 1951 (vs), 1926 (s), 1909 (m)	884	4.15 (d, 10H, $J_{PH} = 2.0$ Hz); 6.9 (m, 5H) ^{e)}
10b	1995 (w), 1976 (m), 1946 (vs), 1921 (s), 1905 (w)	887	1.84 (s, 6H); 4.5; 4.7 (d, 8H, $J_{PH} =$ 1.8 Hz); 7.3 (m, 5H) ^{f)} ; 1.83 (s, 6H); 4.66; 4.69; 4.71 (s, 8H); 7.33 (m, 5H) ^{g)}
10c	1991 (w), 1972 (m), 1942 (vs), 1918 (s), 1902 (m)	896	3.8 (s, 3H); 4.63 (d, 10H, $J_{PH} = 1.5$ Hz); 6.94 (m, 4H) ^{h)}
10d	1998 (w), 1981 (m), 1951 (vs), 1926 (s), 1910 (m)	887	4.43 (d, 10H, $J_{PH} = 2.2$ Hz); 7.6 (m, 4H) ^{h)}
11	1982 (w), 1965 (m), 1931 (vs), 1907 (s), 1891 (m) ^{d)}	—	4.39 (s, 10H); 7.35 (m, 5H) ^{e)}

^{a)} vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. — ^{b)} δ , 273 K, rel. 85% H_3PO_4 mit δ $P(OMe)_3 = 139$; in Toluol. — ^{c)} δ , TMS (ext.). — ^{d)} In Toluol. — ^{e)} In $[D_6]Benzol$. — ^{f)} In $CDCl_3$. — ^{g)} In $[D_6]Aceton$. — ^{h)} In CD_2Cl_2 .

musters der Cyclopentadienyl-Ringprotonen (Tab. 6). Statt der in Chloroform als Lösungsmittel klar erkennbaren A_2B_2 -Struktur des Signalmusters findet man ein bei 80 MHz unaufgelöstes Signal mit drei Maxima.

Da die Lösung von **10b** in $[D_6]Aceton$ weniger intensiv gefärbt ist als eine entsprechend konzentrierte Lösung von **10b** in $CDCl_3$, liegt es nahe anzunehmen, daß Aceton-Lösungen von **10b** nur zum Teil unverändertes **10b** enthalten, das im Gleichgewicht mit dem Aceton-Addukt von **10b** vorliegt. Die Fähigkeit der Komplexe $R-E[ML_n]_2$ ($E = P, As, Sb, Bi$) zur Bildung von Adduktkomplexen mit Lewis-Basen im Sinne der Gleichung (12) wurde für $E = As^{1,23)}, Sb^{24)}$ und $Bi^{25)}$ auch durch Isolierung stabiler Adduktkomplexe nachgewiesen. Für **10a** findet man, daß mit den Basen THF , Aceton und NH_3 auch bei 20°C unter Gelbfärbung eine vollständige Adduktbildung stattfindet, die erst beim Entfernen der Base im Vakuum rückgängig ist. Mit NEt_3 oder TMEDA als Lewis-Basen erkennt man bei 20°C keine Farbaufhellung. Beim Abkühlen auf –70°C bilden sich dagegen auch hier die gelben Lösungen der Addukte. Die Reaktionen sind beim Erhöhen der Temperatur vollständig reversibel. Mit Pyridin als Base muß auf –120°C abgekühlt werden, um eine vollständige Aufhellung zu erreichen. Mit PPh_3 oder $SbPh_3$ findet man auch bei dieser Temperatur keine deutliche Farbaufhellung.



Charakteristisch für die Phosphiniden-Komplexe **10** ist das ³¹P-NMR-Spektrum. Die Phosphorresonanzen liegen zwischen 884 (**10a**) und 896 ppm (**10c**) (Tab. 6) in einem Bereich extremer Tieffeldverschiebung, wie er offenbar für trigonal-planar koordinierten komplexgebundenen Phosphor charakteristisch ist^{26,27)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Die Elementaranalysen wurden von Frau *R. Naserke* und Frau *M. Gottlieb* durchgeführt, die massenspektroskopischen Untersuchungen von den Herren *E. Pilz* und Dr. *J. Schneider*, denen wir hierfür danken.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (H_2O -Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS der Fa. BASF) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Korngröße 0.06–0.2 mm, Fa. Woelm Pharma) wurde über Nacht bei ca. 10^{-2} mbar vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-Bestrahlungsapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Typ Hanau TQ 150) bei 10°C durchgeführt.

IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich: Zeiss IR-Gerät Typ IMR 40; CaF_2 -Küvetten, *n*-Pentan, Toluol. – Massenspektren: Finnigan (Varian) MAT 112 S (50°C , Einkäß Ofenschiffchen). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80-FT und Bruker HX 90-FT (Standard: Intern durch Lösungsmittel; $[\text{D}_6]\text{Aceton} = 2.05$ ppm, $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan} = 5.32$ ppm, $[\text{D}]\text{Chloroform} = 7.24$ ppm und $[\text{D}_6]\text{Benzol} = 7.27$ ppm, rel. TMS (ext.)). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80-FT; 32.38 MHz, in Toluol bei 273 K (Standard: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta \text{P}(\text{OCH}_3)_3 = 139$, rel. 85% H_3PO_4). Für alle NMR-Spektren gilt: δ -Werte positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld. – CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. – UV-Spektren: Philips PYE Unicam Sp 8-500.

Ausgangssubstanzen: $(\text{R})(\text{R}')\text{Cl}\text{P}$: $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, *i*- C_3H_7 , *c*- C_6H_{11} ; $\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{Cl}^{28}$. $(\text{R})\text{Cl}_2\text{P}$: $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *i*- C_3H_7 , *c*- C_6H_{11} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $3,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2^{29}$; $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2^{30}$; $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4^{31}$. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$: Lit.³². $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, CH_3Li : Metallgesellschaft Frankfurt/M. GmbH. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylenthylendiamin.

Darstellung der Verbindungen 1

Allgemeine Vorschrift: 4.5 g (20.45 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 400 ml THF in einer Duranbestrahlungsapparatur gelöst und unter Rühren und Durchleiten von N_2 durch die Lösung 5.5 h bei 10°C bestrahlt. Die orange gefärbte (THF) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Lösung wird danach mit dem jeweiligen Dichlorphosphoran (Art und Mengenangaben vgl. Tab. 8) versetzt und je nach Art des Dihalogenphosphans zwischen 2–40 h (Tab. 8) bei 25°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der gelbe Rückstand in 80 ml *n*-Pentan aufgenommen und bei -78°C auskristallisiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und von dem Rückstand bei 30°C überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an einen wassergekühlten Sublimationsfinger sublimiert. Das so erhaltene Produkt kristallisiert man noch zweimal aus *n*-Pentan und wenig Toluol um.

Darstellung der Verbindungen 2 und 3

Allgemeine Vorschrift: 4.5 g (22.06 mmol) $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ werden in 400 ml THF gelöst und bei 10°C 3.5 h bestrahlt, wobei das freigesetzte CO in einer pneumatischen Wanne aufgefangen wird und bei Reaktionsende ein Volumen von 350 ml (= 71% Umsatz) aufweist. Anschließend wird mit je 15.4 mmol (Tab. 9) des jeweiligen Dihalogen- bzw. Halogenphosphans versetzt, wobei sich die intensiv rote Lösung des (THF) $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ -Komplexes allmählich gelb färbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der ölige Rückstand in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und aus dem gelben

Tab. 7. Massenspektren der Verbindungen 10 und 11

Ion	m/e	10a		m/e	10b ^{a)}		m/e	10c ^{b)}		m/e	10d ^{c)}		m/e	11	
		I	I		I	I		I	I		I	I		I	I
M ⁺	460	24	488	22	490	2	539	9	504	2					
M ⁺ - 2 CO	404	39	432	38	434	27	483	31	448	11					
M ⁺ - 4 CO	348	100	376	100	378	100	427	51	392	42					
M ⁺ - 4 CO - Cp(Cp ^{b)})	283	18	297	2	313	12	362	5	327	16					
M ⁺ - 4 CO - MnCp(Cp ^{b)*})	228	20	242	19	258	26	-	-	272	23					
MnCp ^{b)} (Cp ^{b)*})	120	71	134	18	120	60	120	81	120	100					
Mn ⁺	55	80	55	36	55	86	55	100	55	89					
ER ⁺	108	15	108	9	138	9	187	18	152	13					

I = relative Intensität in %; Cp^{b)} = CH₃C₅H₄.

Bei den Verbindungen 10b - d treten außerdem folgende Ionen auf: a) M⁺ - CH₃473 (28%); M⁺ - CH₃ - 2 CO 417 (4%); M⁺ - CH₃ - MnCp 243 (6%); - e) M⁺ - Br 459 (11%); M⁺ - Br - 4 CO 347 (91%); M⁺ - Br - 4 CO - Cp 282 (14%); M⁺ - Br - 4 CO - MnCp 227 (20%).

Tab. 8. Darstellung der Verbindungen 1, s. Gl. (1)

Verb.	Name ^{a)}	Ligand	Reakt.- Zeit [h]	Ausb. ^{c)} g (%)	Schmp. [°C] ^{d)}	Farbe	Summenformel [Molmasse: ber.; gef. (MS)] ^{b)}			Analyse		
							C	H	P			
1a	Dichlormethylphosphan	1.8 (15.48)	12	3.5 (55)	51	gelb	C ₆ H ₂ Cl ₂ CrO ₃ P (309,0; 308)			Ber. 23.32 0.97 Gef. 23.47 1.00		
b	Dichlorethylphosphan	2.1 (16.03)	40	2.4 (36)	Öl	hellgelb	C ₇ H ₆ Cl ₂ CrO ₃ P (323,0; 302)			Ber. 26.33 1.56 Gef. 25.95 1.53		
c	Dichlorisopropylphosphan	2.3 (15.86)	12	3.8 (55)	Öl	gelb	C ₈ H ₇ Cl ₂ CrO ₃ P (337,0; 336)			Ber. 28.51 2.09 Gef. 28.70 2.00		
d	tert-Butyl dichlorophosphan	2.5 (15.40)	5	4.6 (64)	Öl	hellgelb	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ CrO ₃ P (351,1; 350)			Ber. 30.79 2.58 Gef. 30.64 2.78		
e	Dichlor(trimethylsilyl)methylphosphan	3.0 (16.00)	12	5.0 (64)	Öl	gelb	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ SiO ₃ PSi (381,1; 380)			Ber. 28.36 2.88 Gef. 28.46 2.77		
f	Benzyl dichlorophosphan	3.45 (17.87)	3	4.8 (61)	84	blaugelb	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ CrO ₃ P (385,1; 384)			Ber. 37.43 1.83 8.04 Gef. 36.97 1.67 7.93		
g	Dichlor(3,5-dimethylbenzyl)phosphan	4.0 (18.09)	2	5.8 (69)	61	hellgelb	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ CrO ₃ P (413,1; 412)			Ber. 40.70 2.68 Gef. 40.30 2.51		

a) 16-Elektronen-Komplexfragment stets Pentaacetylchrom: Cr(CO)₅. - b) Massenspektroskopisch bezogen auf ³⁵Cl. - c) Bezogen auf eingesetztes Cr(CO)₆. - d) Unkorrigierte Werte.

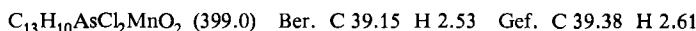
Tab. 9. Darstellung der Verbindungen 2 und 3, s. Gl. (2)

Verb.	Name ^{a)}	Ligand g (mmol)	Reakt.- Zeit [h]	Ausb. ^{c)} g (%)	Schmp. [°C] ^{d)}	Summenformel [Molmasse: ber.; gef. (MS)] ^{b)}	Analyse		
							C	H	P
2a	Dichlormethylphosphan	1.78 (15.4)	12 (41)	2.6	29	$C_8H_8Cl_2MnO_2P$ (293.9; 293)	Ber.	32.88	2.74
2f	Dichlorcyclohexylphosphan	4.1 (15.4)	20 (56)	4.5	64	$C_3H_{16}Cl_2MnO_2P$ (361.1; 360)	Ber.	43.21	4.43
2g	Dichlor[(trimethylsilyl)methyl]- phosphan	2.9 (15.4)	8 (48)	3.9	32	$C_1H_{16}Cl_2MnO_2PSi$ (362.2; 364)	Gef.	43.40	4.36
2h	Benzylchlorphosphan	2.96 (15.4)	4 (50)	4.1	80	$C_4H_{12}Cl_2MnO_2P$ (369.1; 368)	Ber.	45.56	3.20
2i	Dichlor(3,5-dimethylbenzyl)- phosphan	3.4 (15.4)	4 (46)	4.0	42	$C_6H_{16}Cl_2MnO_2P$ (391.1; 396)	Ber.	48.39	4.06
2k	Dibromphenylphosphan ^{e)}	4.1 (15.4)	15 (42)	4.2	82	$C_4H_{12}Br_2MnO_2P$ (458.0; 458)	Ber.	36.72	2.64
2l	Dichlor(4-methoxyphenyl)phos- phan	3.22 (15.4)	12 (51)	4.3	75	$C_4H_{12}Cl_2MnO_3P$ (385.1; 384)	Gef.	43.07	2.44
2m	(4-Bromphenyl)dichlorphosphan	4.00 (15.4)	12 (48)	4.6	48	$C_9H_9BrCl_2MnO_2P$ (433.9; 434)	Ber.	43.67	3.14
3a	Chlordiethylphosphan	1.92 (15.4)	14 (45)	3.0	Öl	$C_1H_{15}ClIMnO_2P$ (300.6; 300)	Gef.	43.83	3.23
3b	Chlordiisopropylphosphan	2.35 (15.4)	20 (59)	4.3	56	$C_3H_{19}ClIMnO_2P$ (328.7; 328)	Ber.	47.51	5.83
3c	Di- <i>tert</i> -butylchlorphosphan	2.78 (15.4)	12 (62)	4.9	124	$C_5H_{23}ClIMnO_2P$ (356.7; 356)	Gef.	47.48	6.07
3d	Chlорdicyclohexylphosphan	3.64 (15.4)	14 (68)	6.1	155	$C_{19}H_{27}ClIMnO_2P$ (408.8; 408)	Ber.	50.49	6.45
3e	Chlorisopropylphenylphosphan	2.87 (15.4)	12 (49)	3.9	63	$C_{16}H_{17}ClIMnO_2P$ (362.7; 362)	Gef.	53.31	4.82

a) 16-Elektronen-Komplexfragment stets Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan: $MnCp(CO)_2$. – b) Massenspektroskopisch bezogen auf ^{35}Cl . – c) Bezogen auf eingesetztes $MnCp(CO)_3$. – d) Unkorrigierte Werte. – e) 16-Elektronen-Komplexfragment Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan: $Mn(\eta^5\text{-CH}_3C_5H_4)(CO)_2$.

kristallinen Rückstand das ununigesetzte $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ an einen wassergekühlten Sublimationsfinger sublimiert. Das verbleibende gelbe Rohprodukt, das noch einen farblosen unlöslichen Feststoff enthält, wird in 20 ml Toluol aufgenommen und über eine mit Silicagel beschichtete Fritte (10 × 2.5 cm) filtriert. Anschließend engt man das Filtrat ein, überschichtet mit 10 ml *n*-Pentan und kühlt auf –78 °C ab. Nach Dekantieren werden die gelben Kristalle bei 20 °C i. Hochvak. einige Stunden getrocknet.

$(\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{As} - \text{MnCp}(\text{CO})_2)$: Die Darstellung von $(\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{As} - \text{MnCp}(\text{CO})_2$ erfolgt analog der Synthesevorschrift zur Darstellung der Verbindungen **2** und **3**. Die Umsetzung von 4.0 g (19.6 mmol) $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ und 3.6 g (16.0 mmol) $(\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{As}$ ergibt 2.1 g (27%, bezogen auf $\text{MnCp}(\text{CO})_3$) analysenreines $(\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{As} - \text{MnCp}(\text{CO})_2$. Schmp. 128 °C (Zers.). – IR (cm^{–1}, *n*-Pentan): $\nu_{\text{CO}} = 1976$ (s), 1923 cm^{–1} (s). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 4.4 (s, 5H), 7.45 (m, 5H). – MS [m/e (I in %)]: M⁺ 398(5), M⁺ – 2 CO 342(10), M⁺ – Cl 363(6), M⁺ – 2 CO – Cl 307(12), M⁺ – 2 CO – 2 Cl 272(3), CpAsPh⁺ 217(89), ClAsPh⁺ 187(100), AsPh⁺ 152(58), CpMn⁺ 120(43), Ph⁺ 77(58), Mn⁺ 55(63).



Darstellung der Verbindungen 5

Allgemeine Vorschrift: 300 mg (R)(Cl)₂P – MnCp(CO)₂ (**2e**: 0.9 mmol, **2f**: 0.83 mmol, **2g**: 0.82 mmol) werden wahlweise in 50 ml Toluol oder THF gelöst und bei –74 °C in Gegenwart von zwei Moläquivv. TMEDA mit zwei Moläquivv. einer 1.5 N *n*-C₄H₉Li- bzw. 1.5 N CH₃Li-Lösung in *n*-Pentan versetzt. Beim Aufwärmern auf 25 °C tritt eine schwache Farbintensivierung ein. Das Lösungsmittel wird bei 10^{–3} mbar abgezogen und der jeweils verbleibende braune viskose Rückstand an Silicagel mit *n*-Pentan/Toluol-Mischungsverhältnissen (vgl. Tab. 10) bei –25 °C chromatographiert (Säulendimension 10 × 2.5 cm). Alle Produkte fallen zunächst als gelbe Öle an, die durch mehrmaliges Verreiben mit *n*-Pentan als gelbgefärbte Festkörper erhalten werden können. Anschließend kristallisiert man aus *n*-Pentan um.

Tab. 10. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **5**, s. Gl. (4)

Verb.	Name ^{a)}	ml R'Li (ml TMEDA)	Lauf- mittel ^{b)}	Ausb. ^{c)} [%]	Schmp. ^{d)} [°C]	Summenformel [Molmasse: ber.; gef. (MS)]	Analyse C H
5a	Cyclohexyl- dimethyl- phosphan	1.11 (0.25)	1:3	80	72	C ₁₅ H ₂₂ MnO ₂ P (320.3; 320)	Ber. 56.26 6.92 Gef. 56.47 6.67
b	<i>tert</i> -Butyl- dimethyl- phosphan	1.20 (0.27)	1:2	74	38	C ₁₃ H ₂₀ MnO ₂ P (294.2; 294)	Ber. 53.07 6.85 Gef. 53.28 6.99
c	Di- <i>n</i> -butyl- cyclohexyl- phosphan	1.11 (0.25)	1:2	66	61	C ₂₁ H ₃₄ MnO ₂ P (404.4; 404)	Ber. 62.36 8.47 Gef. 62.37 8.55
d	Di- <i>n</i> -butyl- [(trimethyl- silyl)methyl]- phosphan	1.10 (0.25)	1:1	78	68	C ₁₉ H ₃₄ MnO ₂ PSi (408.5; 408)	Ber. 55.87 8.33 Gef. 55.90 9.00

a) 16-Elektronen-Komplexfragment stets Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan: $\text{MnCp}(\text{CO})_2$. – b) *n*-Pentan/Toluol. – c) Bezogen auf eingesetztes (R)(Cl)₂P – MnCp(CO)₂ (**2e, f, g**). – d) Unkorrigierte Werte.

Darstellung der Verbindungen 7

Allgemeine Vorschrift: Je 400 mg (R)₂(Cl)P – MnCp(CO)₂ (**3b**: 1.22 mmol, **3c**: 1.12 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit einer äquimolaren Menge an TMEDA (**3b**: 0.18 ml, **3c**:

Tab. 11. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 7, s. Gl. (6)

Verb.	Name ^{a)}	RX mg (mmol)	Reakt.- Zeit [min] Laumittel ^{b)}	Aust. c) [%]	Schmp. d) [°C]	Summenformel [Molmasse: ber.; gef. (MS)]	Analyse C H
7 a	Diisopropylphosphan	HOCH ₃ 80 (2.5) HOH 45 (2.5)	2 1:1 5	78 62	Öl	C ₁₃ H ₂₀ MnO ₂ P (294.2; 294)	Ber. 53.07 6.85 Gef. 52.66 7.15
b	Deuteriodiisopropylphos- phan	DOCH ₃ 80 (2.42) DOD 45 (2.25)	2 1:2 5	70 58	Öl	C ₁₃ H ₁₉ DMnO ₂ P (295.2; 295)	Ber. 52.89 7.11 Gef. 52.96 7.01
c	Diisopropylmethyl- phosphan	CH ₃ 350 (2.47) CH ₃ OSO ₃ CH ₃ 300 (2.38)	1:4 1:4 1:4	87 81	72 72	C ₁₄ H ₂₂ MnO ₂ P (308.2; 308)	Ber. 54.55 7.19 Gef. 54.62 7.40
d	Isopentyl(diisopropyl- phosphan	<i>t</i> -C ₅ H ₁₁ Cl 260 (2.44)	40 1:1	67	33	C ₁₈ H ₃₀ MnO ₂ P (364.4; 364)	Ber. 59.18 8.29 Gef. 59.04 7.94
e	Diisopropyl(trimethyl- silyl)phosphan	(CH ₃) ₃ SiCl 270 (2.49)	10 3:1	85 15	44 79	C ₁₆ H ₂₈ MnO ₂ PSi (366.4; 366)	Ber. 52.46 7.65 Gef. 52.69 7.65
f	Di- <i>tert</i> -butylphosphan	HOCH ₃ 72 (2.25)	2:1	56	97	C ₁₅ H ₂₄ MnO ₂ P (322.4; 322)	Ber. 55.91 7.51 Gef. 56.01 7.75
g	Di- <i>tert</i> -butyl(trimethyl- silyl)phosphan	HOH 40 (2.22)	2:1	56	97		
h	Di- <i>tert</i> -butyl(trimethyl- stannylyl)phosphan	(CH ₃) ₃ SiCl 450 (2.26)	30 3:1	85 82	>95 150	C ₁₈ H ₃₂ MnO ₂ PSn (485.1; 485)	Ber. 54.81 8.18 Gef. 54.43 8.29

a) 16-Elektronen-Komplexfragment stets Dicarbonyl(*n*⁵-cyclopentadienyl)mangan: MnCp(CO)₂. – b) *n*-Pentan/Toluol. – c) Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes (R)₂Cl)P – MnCp(CO)₂ (3b bzw. 3c). – d) Unkorrigierte Werte.

0.17 ml) und einer 1.5 N *t*-C₄H₉Li-Lösung (**3b**: 0.81 ml, **3c**: 0.75 ml) in *n*-Hexan bei 25 °C versetzt. Die zunächst hellgelbe Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten weinrot. Nach Zugabe des entsprechenden Abfangreagens R'X (Tab. 11) färbt sich die Lösung innerhalb 2–60 min orange (Tab. 11). Nach Einengen der Lösung i. Hochvak. auf 10 ml werden 8 ml Silicagel zugegeben und das restliche Lösungsmittel bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels entfernt. Das mit Substanz beladene Kieselgel wird bei –25 °C auf eine Chromatographiersäule (10 × 2.5 cm) aufgebracht. Mit *n*-Pentan/Toluol-Mischungsverhältnissen (Tab. 11) eluiert man jeweils eine langgestreckte gelbe Zone. Nach Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan fallen die Produkte **7** in Form gelb-oranger Kristalle an.

Darstellung der Verbindungen 7b, c, e, ausgehend von 7a

Allgemeine Vorschrift: Zu 200 mg (0.68 mmol) **7a** in 30 ml *n*-Hexan werden 0.45 ml einer 1.5 N *n*-C₄H₉Li-Lösung in 5 ml *n*-Hexan bei 25 °C hinzutropft. Das unlösliche Monolithiumsalz [(*i*-C₃H₇)₂P – MnCp(CO)₂]Li (**6b**) fällt sofort als hellgelber pyrophorer Niederschlag aus. Anschließend wird das betreffende Abfangreagens (Art und Menge vgl. Tab. 12) hinzugefügt. Der Niederschlag geht in Lösung. Bei der Umsetzung mit D₂O wird das Gemisch über eine 2 cm hohe Silicagelschicht filtriert, um überschüssiges D₂O zu beseitigen. Nach Einengen der Lösung i. Hochvak. wird bei –25 °C an Kieselgel mit *n*-Pentan/Toluol-Mischungsverhältnissen von 1:2 bzw. 1:4 chromatographiert (Säulendimension: 15 × 2.5 cm). Nach Entfernen der Lösungsmittel fallen die Produkte **7b, c, e** nach dem Trocknen i. Hochvak. analysenrein an.

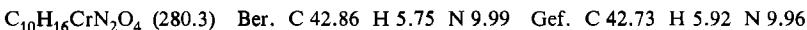
Tab. 12. Darstellung der Verbindungen **7b, c, e, s. Gl. (7)**

Produkt	Abfangreagens	mg/mmol	Ausb. ^{a)} [%]
7b	DOCH ₃	33.0/1.0	64
b	DOD	20.0/1.0	56
c	CH ₃ I	142.0/1.0	65
e	(CH ₃) ₃ SiCl	108.5/1.0	53

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes (*i*-C₃H₇)₂(H)P – MnCp(CO)₂ (**7a**).

*Umsetzung von 1d und 1f mit *t*-C₄H₉Li/TMEDA; Darstellung von (CO)₄Cr(TMEDA) (**8**)³³:* Zu je 600 mg **1d** (1.71 mmol) oder **1f** (1.56 mmol), gelöst in 50 ml Toluol, werden je zwei Moläquiv. TMEDA und zwei Moläquiv. einer 1.5 N *t*-C₄H₉Li-Lösung wahlweise bei 0 bzw. 20 °C hinzugegeben. Bei der anschließenden Zugabe von drei Moläquiv. CH₃OH wird eine Aufhellung der Lösung beobachtet. Nach Aufziehen auf Silicagel wird bei –30 °C an Kieselgel/*n*-Pentan (Säulendimension: 20 × 2.5 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) eluiert man einen schwach gelben Vorlauf (enthält nach IR- und ³¹P-NMR-Spektren sowohl Chromcarbonylgruppen als auch phosphorhaltige Gruppierungen). Mit CH₂Cl₂ erhält man **8** als langgestreckte intensiv gelb gefärbte Zone. Durch Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan wird **8** analysenrein erhalten.

Ausb. aus **1d** = 60 mg (13%, bezogen auf **1d**). Ausb. aus **1f** = 90 mg (21%, bezogen auf **1f**). Schmp. ≈ 250 °C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): 2005 (m), 1924 (vw), 1968 (vs), 1922 cm^{–1} (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.56 (s, 4H), 2.8 (s, 12H).



(*Ph*)(*t*-C₄H₉)(H)P – Fe(CO)₄ (**9**): 500 mg (1.44 mmol) (*Ph*)(Cl)₂P – Fe(CO)₄ (**4**) werden in 50 ml Toluol gelöst und bei 25 °C 335 mg (0.44 ml, 2.88 mmol) TMEDA und anschließend 1.92 ml 1.5 N *t*-C₄H₉Li-Lösung zugesetzt. Unter Farbveränderung nach Orange mit nachfolgender Aufhellung und erneuter Farbintensivierung (Weinrot) entsteht der entsprechende Phosphidkomplex. Nach 5 min pipettiert man 0.12 ml MeOH hinzu, wobei die Farbe erneut nach Gelb wechselt. Diese

Tab. 13. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **10** und **11**, s. Gl. (10) und (11)

Verb.	Name	Reakt.-Zeit [min]	Ausb. ^{b)} [%]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Mn	P
		Lauf- mittel ^{a)}	Schmp. ^{c)} [°C]					
10 a	Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]-phenylphosphiniden	120	80	$C_{20}H_{15}Mn_2O_4P$ (486.2)	Ber.	52.20	3.29	
	Bis[dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan]-phenylphosphiniden	15:1	125	$C_{22}H_{19}Mn_2O_4P$ (488.2)	Gef.	52.43	3.21	
10 b	Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]-phenylphosphiniden	30	60	$C_{22}H_{19}Mn_2O_4P$ (488.2)	Ber.	54.12	3.92	
10 c	Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]-(4 -methoxyphenyl)phosphiniden	10:1	99	$C_{21}H_{17}Mn_2O_3P$ (490.2)	Gef.	53.91	2.81	
10 d	Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]-(4 -bromphenyl)phosphiniden	30	40	$C_{20}H_{14}BrMn_2O_4P$ (539.1)	Ber.	51.45	3.50	22.41
11	Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]-phenylarsiniden	5:1	162	$C_{20}H_{15}AsMn_2O_4$ (504.2)	Gef.	51.10	3.20	22.78
		20	30	$C_{20}H_{14}BrMn_2O_4P$ (539.1)	Ber.	44.56	2.62	20.38
		1:1	112	$C_{20}H_{15}AsMn_2O_4$ (504.2)	Gef.	44.34	2.97	20.52
		90	90	$C_{20}H_{15}AsMn_2O_4$ (504.2)	Ber.	47.65	2.99	
		1:1	145		Gef.	48.16	2.78	

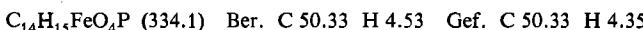
a) Mischungsverhältnis *n*-Pentan/Toluol. – b) Bezogen auf eingesetztes $MnCp(CO)_2$ -Fragment. – c) Unkorrigierte Werte; Zersetzungspunkte.

Tab. 14. Umsetzung von **10a** und **11** mit Lewis-Basen^{a)}

	B	-70 °C	20 °C	B	-70 °C	20 °C
THF	+			TMEDA	+	
Aceton	+		+	Pyridin	+	–
NH_3	+		+	PPh_3	–	–
NEt_3	+		–	$SbPh_3$	–	–

a) + = Adduktbildung; – = keine Adduktbildung. – b) Bei –120 °C.

Reaktionsmischung wird 30 min weiter gerührt und anschließend auf Kieselgel aufgezogen und bei -30°C chromatographiert (Säulendimension: $15 \times 2.5 \text{ cm}$). Mit dem Lösungsmittelverhältnis *n*-Pantan/Toluol (5:1) eluiert man **9** als schwach gelb gefärbte langgestreckte Zone. Umkristallisation aus *n*-Pantan ergibt 380 mg (79%, bezogen auf eingesetztes **4**) analysenreines **9**. Schmp. 61°C . – IR (*n*-Pantan): $\nu_{\text{CO}} = 2060$ (sh), 2054 (vs), 2025 (vw), 1982 (s), 1952 (vs), 1939 cm^{-1} (vs). – $^1\text{H-NMR}$ (D_6 Aceton): $\delta = 1.3$ (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 16.5 \text{ Hz}$), 5.9 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 372.0 \text{ Hz}$), 7.6 (m, 5H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (273 K, Toluol): $\delta = 74.4$ (d, $J_{\text{PH}} = 372.0 \text{ Hz}$). – MS [*m/e* (*I*)]: $\text{M}^+ 334$ (13), $\text{M}^+ - \text{CO} 306$ (12), $\text{M}^+ - 2 \text{CO} 278$ (17), $\text{M}^+ - 3 \text{CO} 250$ (54), $\text{M}^+ - 4 \text{CO} 222$ (75), $\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{Fe} 166$ (100), $\text{FeP}^+ 87$ (14), $\text{Fe}^+ 56$ (15).



Darstellung der Verbindungen **10** und **11**

Allgemeine Vorschrift: Zu je 800 mg **2j** (2.25 mmol), **2k** (1.80 mmol), **2l** (2.08 mmol), **2m** (1.84 mmol) und $(\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{As} - \text{MnCp}(\text{CO})_2$ (2.0 mmol), gelöst in 100 ml Toluol, werden bei 20°C je ein Moläquiv. TMEDA und ein Moläquiv. einer 1.5 N *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung hinzupipettiert. Es tritt ein spontaner Farbwechsel der gelben Lösung nach Rot ein. Bei der folgenden Zugabe von vier Moläquiv. MeI ist eine Farbintensivierung zu beobachten. Diese Reaktionsmischung wird 20–120 min (vgl. Tab. 13) bei 20°C weitergeführt; danach wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen, der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und auf Kieselgel aufgezogen. Chromatographisch (-30°C , Säulendimension: $20 \times 2.5 \text{ cm}$) wird der entsprechende Phosphiniden- bzw. Arsiniden-Komplex mit unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnissen eluiert (vgl. Tab. 13). Nach Umkristallisation aus *n*-Pantan und wenig Toluol fallen die Produkte analysenrein an. Bei der chromatographischen Aufarbeitung fällt als weitere Fraktion mit reinem Toluol ein gelber Nachlauf an, der nach IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren jeweils die Diphosphan-Komplexe $(\text{L}_n\text{M})_2(\text{R})\text{P}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_3)\text{P}(\text{R})$ enthält. Es gelang jedoch bislang nicht, sie aus diesen Fraktionen rein zu erhalten.

*Umsetzung von **10a** und **11** mit Lewis-Basen:* Je 20 mg **10a** (0.04 mmol) oder **11** (0.04 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren mit je 0.1 ml Base B (B = NH_3 , NEt_3 , TMEDA, Pyridin, PPh_3 bzw. SbPh_3) versetzt. Mit NH_3 als Lewis-Base tritt bereits bei 20°C eine Gelbfärbung der zuvor weinroten bzw. violetten Lösung ein. Verwendet man THF oder Aceton als Lewis-Basen, so müssen die Verbindungen **10a** und **11** darin gelöst werden, damit bei 20°C eine Adduktbildung beobachtet wird. Mit NEt_3 und TMEDA erkennt man bei 20°C keine Farbaufhellung, sondern erst beim langsamem Abkühlen auf -70°C bilden sich die gelben Lösungen der Addukte aus. Mit Pyridin wird die Adduktbildung sogar erst bei -120°C beobachtet, die bei $\leq -95^{\circ}\text{C}$ wieder reversibel auf die Eduktseite verschoben wird. Analoges gilt für NEt_3 bzw. TMEDA beim Aufwärmen auf 20°C . Mit PPh_3 und SbPh_3 findet man bei dieser Temperatur keine deutliche Farbaufhellung, auch nicht bei einem 10fachen Molüberschuss an Base.

- ¹⁾ B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **235**, 43 (1982), und zit. Lit.
- ²⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. **87**, 714 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 705 (1975).
- ³⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. **87**, 597 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 572 (1975).
- ^{4a)} C. Couret, J. Escudie und J. Satge, Tetrahedron Lett. **23**, 4941 (1982). – ^{4b)} J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J. G. Wolf, Tetrahedron Lett. **24**, 3625 (1983).
- ⁵⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, Experientia Suppl. **9**, 259 (1964).
- ⁶⁾ W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).
- ⁷⁾ J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber. **115**, 989 (1982).
- ⁸⁾ R. Lal De, J. von Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **243**, 331 (1983); **250**, 647 (1983); **250**, 718 (1983).

9) Z. B. F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962), und zit. Lit.

10) W. Malisch und R. Alsmann, Angew. Chem. **88**, 809 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 769 (1976).

11a) M. Field, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth., Vol. XIV, 4 (1973). – 11b) J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta **22**, 566 (1966). – 11c) K. Moedritzer, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 183 (1979).

12) W. Peters und G. Hägele, Phosphorus Sulfur **4**, 149 (1978).

13) 13a) J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. **13**, 399 (1968). – 13b) J. Müller und K. Fenderl, J. Organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

14) 14a) O. Stelzer und N. Weferling, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 74 (1980), und zit. Lit. – 14b) P. M. Treichel, W. M. Douglas und W. K. Dean, Inorg. Chem. **11**, 1615 (1972).

15) G. Huttner und H.-D. Müller, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 235 (1975).

16) Prof. Dr. G. Sheldrick, Univ. Göttingen, Revision 3, July 1981.

17) J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber. **114**, 1392 (1981), und zit. Lit.

18) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, Angew. Chem. **90**, 912 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 844 (1978).

19) A. Schmidpeter, S. Lochschmid und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **94**, 72 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 63 (1982).

20) H. Lang und G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.

21) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **260**, 281 (1984).

22) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc. **101**, 585 (1979).

23) J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, Chem. Ber. **114**, 727 (1981), und zit. Lit.

24) G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber und L. Zsolnai, Chem. Ber., in Vorbereitung.

25) J. von Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **193**, 207 (1980).

26) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem. **95**, 1016 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 976 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1451.

27) J. Born, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., im Druck.

28) W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1983).

29) 29a) Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **36**, 1314 (1953), und zit. Lit. – 29b) Dichlor(3,5-dimethylbenzyl)phosphan wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Erlenmeyer et al. ^{29a} wie folgt synthetisiert: Ansatz: 0,25 molar. Nach Umsetzung der Zinkorganylverbindung 3,5-Dimethylbenzylzinkbromid mit PCl_3 in der Siedehitze wird das Rohprodukt über 5 cm Kieselgur abfiltriert und das vom Ether befreite Filtrat im N_2 -Strom über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert, wobei das Produkt bei 85–88°C und 0,35 mbar als Hauptfraktion übergeht. Ausb. 25 g (45%), bezogen auf eingesetztes 3,5-Dimethylbenzylbromid. Dichlor(3,5-dimethylbenzyl)phosphan ist eine an Luft stark rauchende farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Es zersetzt sich rasch an Luft, ist aber unter Inertgas (N_2) stabil. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 2.4 (s, 6H), 4.1 (d, 2H, J_{PH} = 15.0 Hz), 7.2 (m, 3H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (273 K, Toluol): δ = 178 (s). – MS [m/e (I in %)]: M^+ 220 (7), $\text{M}^+ - \text{Cl}$ 185 (3), $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$ 150 (15), $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$ 119 (100), C_8H_9^+ 105 (19), C_7H_6^+ 90 (50).

30) D. Seyfert und W. Freyer, J. Org. Chem. **26**, 2604 (1961).

31) W. C. Davies und F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1944**, 276.

32) A. Hinke und W. Kuchen, Phosphorus Sulfur **15**, 93 (1983), und zit. Lit.

33) 33a) G. J. Kruger und G. Gafner, J. Organomet. Chem. **187**, 333 (1980). – 33b) J. Grobe und G. Heyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 247 (1975).

[25/84]