

# Manganiophosphonium-Salze: Synthese, Eigenschaften und Struktur von Komplexen des Typs $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$ und $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{R}]\text{X}$ ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \{\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\}$ ); $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ )

Manganiophosphonium Salts: Synthesis, Properties and Structure of Complexes of the Type  $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$  and  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{R}]\text{X}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \{\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\}$ );  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ )

Stefan Rudolph<sup>a</sup>, Jan Geicke<sup>a</sup>, Ingo Peter Lorenz<sup>a</sup>, Thomas Seifert<sup>a</sup>, Kurt Polborn<sup>a</sup> und Manfredo Hörner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München, Germany. Fax: 0049(0)89/21 80-77867. E-mail: ipl@cup.uni-muenchen.de

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.111-900 Santa Maria (RS) Brasil. E-mail: hoerner@base.ufsm.br

Herrn Prof. Dr. J. Strähle, Tübingen, zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **58b**, 553–562 (2003); eingegangen am 6. März 2003

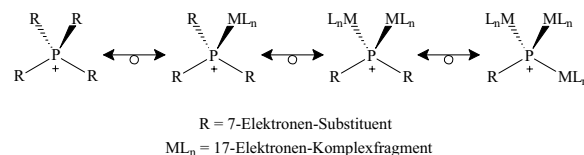
The reaction of  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{X}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me} = \text{Cp}'$ ;  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) with  $\text{PPh}_2\text{H}$  leads to the formation of the diphenylmanganiophosphonium salts  $[\{\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{H}]\text{X}$ , which can be deprotonated by DABCO to give the not isolable manganiophosphane  $\{\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2$ . This reactive intermediate, however, can be methylated by MeI and  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  or organometallated by  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  to yield the phosphonium salts  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{Me}]\text{PF}_6$  and  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\}]\text{PF}_6$ , respectively. The methyl derivative is deprotonated by  $n\text{BuLi}$  to give the unstable methylene phosphorane  $\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2=\text{CH}_2$ , an organometallated phosphorus ylide. The *in situ* from  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$  generated phosphane  $\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2$  is oxidized by epoxycyclohexane to give the intermediate oxophosphorane  $\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ , which reacts with the still available starting material to yield the first dimanganiodiphenylphosphonium salt  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}_2\text{PPh}_2]\text{BF}_4$ . The compounds have been characterized by spectroscopic (IR, NMR, MS), analytical (C, H, N) and X-ray diffraction investigations ( $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{H}]\text{BF}_4$ ,  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{Me}]\text{BF}_6$ ,  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}_2\text{PPh}_2]\text{BF}_4$ ).

**Key words:** Ferrio Substituent, Manganiophosphonium Salts, Organometallated Phosphorus

## Einleitung

Nach dem Isolobal-Konzept lassen sich die organischen Substituenten R von Phosphanen, Phosphonium-Salzen und Phosphoranen gegen metallorganische 17 VE-Komplexfragmente austauschen (vgl. Schema 1). Bisher ließen sich mit dem 17 VE-Komplexfragment  $\text{CpFe}(\text{CO})_2 =$  Ferrio-Substituent (= Fp) mono-, bis- und tris-ferriosubstituierte Phosphor-Verbindungen herstellen, die meisten des Phosphonium-Typs  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_n\text{PR}]\text{X}$  ( $n = 1-3$ ) [1–5], aber auch neutrale Mono- und Diferrionphosphane und -chalkogenophosphorane  $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_n\text{PR}_{3-n}$  bzw.  $\{\text{CpE}(\text{CO})_2\}_n\text{P}(\text{E})\text{R}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ) [6, 7]. Die Erweiterung dieses Konzepts gelang durch die Synthese analoger Arsen- und Antimonverbindungen wie z. B.

$[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_4\text{As}]\text{X}$  und  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{AsOH}]\text{BPh}_4$  [8] bzw.  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{SbPh}_2]\text{FeX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{SbR}]\text{FeCl}_4$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) [9]. Ähnlich organometallierte Antimonderivate haben auch andere Gruppen untersucht [10–15].



Schema 1. Isolobal-Analogie von Phosphonium- und Metallphosphonium-Salzen.

Die Synthese der ionischen ferriosubstituierten Pentelverbindungen erfolgt nach drei Methoden. Nach der Silylmethode werden die entsprechen-

den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -haltigen Pentel-Edukte  $\text{R}_{3-x}\text{E}(\text{SiMe}_3)_x$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  unter Dehalosilylierung [1–3] umgesetzt, nach der Insertionsmethode analoge Chloridivate  $\text{R}_{3-x}\text{PCl}_x$  mit dem Dimeren  $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2$  [4–6] und nach der Methode der Salzmetathese Alkyl- bzw. Arylpentelhalogenide mit dem Metallat  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  [9].

Wegen seiner stabilen Schutzgruppenfunktion und wegen seines amphoteren Charakters eignet sich der Ferriorest  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  in struktureller und synthetischer Hinsicht besonders gut. In diesem Zusammenhang interessierte, inwieweit die bisher auf den  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Substituenten beschränkten Untersuchungen auch auf andere 17 VE-Komplexfragmente ausgedehnt werden können. Die Wahl fiel zunächst auf die  $\text{CpNi}(\text{CO})$ -Gruppe; die analogen Umsetzungen verliefen jedoch nicht erfolgreich. Mit dem  $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ -Rest verhielt es sich ebenso. Offensichtlich ist der erstgenannte zu schlank und deshalb zu reaktiv, der zweite zu voluminös und reagiert deshalb nicht in gewünschter Weise.

Schließlich fiel die Wahl auf das 17 VE-Komplexfragment  $[\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}]$ , das aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  über  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) erhältlich ist. Besonders günstig schien die Iodverbindung  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{I}$  [16], die sich mit  $\text{PR}_3$  und auch mit  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ , allerdings nicht unter Halogeneliminierung, sondern unter CO-Substitution, zum neutralen Phosphan-Komplex  $\text{CpMn}(\text{PR}_3)(\text{NO})\text{I}$  umsetzt [17]; das  $\text{CpMn}(\text{NO})\text{I}$ -Fragment besitzt 16 VE und ist deshalb ungeeignet für die gewünschte Organometallierung. Erst die Verwendung des o.g. Salzes  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{X}$  führte zum Erfolg. Eine direkte Substitution eines CO-Liganden dieser Verbindung gegen ein Phosphan wurde schon 1969 beschrieben [18] und von uns kürzlich benutzt [19]. Im folgenden wird die Synthese und Deprotonierung der P-H-funktionellen Manganiophosphonium-Salze  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{H}]\text{X}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) beschrieben. Das resultierende,

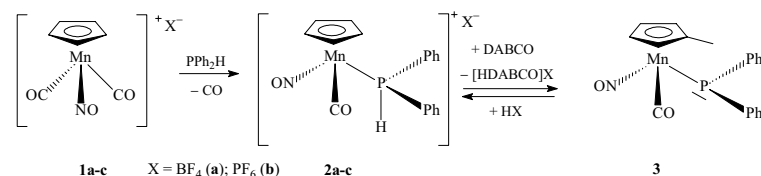
äußerst instabile Manganiophosphan läßt sich alkylieren, metallieren, oxidieren und schließlich zum gewünschten Dimanganiophosphonium-Salz  $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}_2\text{PPh}_2]\text{X}$  umsetzen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese und Spektren

Aus Kostengründen und wegen der zusätzlichen Sonde in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$  ausgegangen, das wie  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit den Nitronium-Salzen  $[\text{NO}_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) in die Edukte  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{X}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{H}_5$ ) (**1a–c**) überführt wird. Unter den von Brunner angegebenen Bedingungen [18] gelingt deren Umsetzung auch mit dem PH-funktionellen Phosphan  $\text{Ph}_2\text{PH}$  zu  $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_2\text{H}]\text{X}$  (**2a–c**) (vgl. Schema 2) in guter Ausbeute. Die rotbraunen Salze **2a–c** sind in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich, aber unlöslich in unpolaren wie Hexan. Sie sind im festen Zustand über Wochen luftstabil.

Die in Aceton mit rotbrauner Farbe gelösten Komplexe **2a,b** lassen sich gemäß Schema 2 mit DABCO zum Metallophosphan **3** deprotonieren. Sofort nach Zugabe der Base verändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach tiefrot. Eine Reprotonierung mit  $\text{HX}$  ist möglich und durch eine augenblickliche Farbänderung leicht zu erkennen (Schema 2). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verändert sich die chemische Verschiebung von 35 ppm (**2a,b**) nach 29.1 ppm (**3**), im IR-Spektrum (in Aceton) erkennt man zwei Valenzschwingungen bei 2010 ( $\text{C}=\text{O}$ ) und  $1762\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{O}$ ). Eine Isolierung von **3** als Festsubstanz war nicht möglich. Die nicht völlig auszuschließende Reprotonierung und/oder Oxidation sowie Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen führten stets zur Zersetzung. Um die Bildung von **3** dennoch indirekt nachzuweisen, wurden die folgenden Umsetzungen von *in situ* generiertem **3** als Eintopf-Reaktionen durchgeführt. Die protonierte Hilfsbase



Schema 2. Synthese des Manganiophosphans  $\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2$  (**3**).

konnte dabei fast immer durch mehrmaliges langwieriges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan entfernt werden.

Bei der Methylierung von **3** mit MeI bzw.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  in Aceton gemäß Schema 3 entsteht der kationische Methyldiphenylphosphan-Komplex  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})\text{PPh}_2\text{Me}]\text{PF}_6$  (**4**), der nach der o.g. isolobalen Terminologie einem Manganiomethyldiphenylphosphonium-Salz entspricht. Die Ausbeute an **4** ist bei der Methylierung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  deutlich höher (70%). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung verschiebt sich das Signal von 29.1 ppm (**3**) nach 52.7 ppm (**4**), typisch für organometallierte Phosphonium-Salze. Das Anion ist in beiden Fällen  $\text{PF}_6^-$ , das aus dem Edukt **2b** stammt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan blieb von den beiden konkurrierenden Anionen  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  bzw.  $\text{I}^-$  mit  $\text{PF}_6^-$  letzteres im Produkt **4**, wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigte. Das nur in polaren Solventien lösliche, rotbraune Salz **4** ist im festen Zustand ebenfalls luftstabil und unbegrenzt haltbar. Erwähnenswert ist, dass **4** aus **1b** und  $\text{PPh}_2\text{Me}$  durch direkte Substitution nicht darstellbar ist. Bei RT erfolgt keinerlei Reaktion, bei höheren Temperaturen in Ethanol dagegen Zersetzung des Eduktes **1b**. Eigenen Untersuchungen zufolge lässt sich ein zu **1a** analoges  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{BF}_4$  (**1c**) mit dem Benzylphosphan  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$  zum Phosphonium-Salz  $[\{\text{CpMn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$  umsetzen [19].

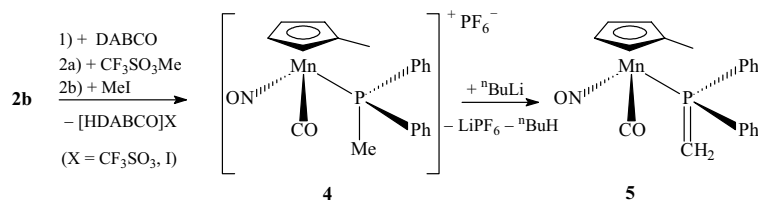
Die Deprotonierung der Methylgruppe von **4** zum metallierten Methylenphosphoran **5** wurde mit den Basen  $\text{LiN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $^t\text{BuLi}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Sofort nach Zugabe der Basen verfärbt sich die Lösung von rot-orange nach dunkelbraun. In allen drei Fällen zeigt die Reaktionslösung eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von 47.6 ppm. Ein vergleichbarer Wert wurde für die ersten ferriosubstituierten Alkylidenphosphorane gefunden [20]. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5**

tritt ein breites Signal der Methylenprotonen bei 2.74 ppm auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine ölige rotbraune, in Aceton lösliche Substanz zurück, die sich an der Luft nach einiger Zeit dunkel färbt, wobei dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zufolge Reprotonierung zu **4** erfolgt ist.

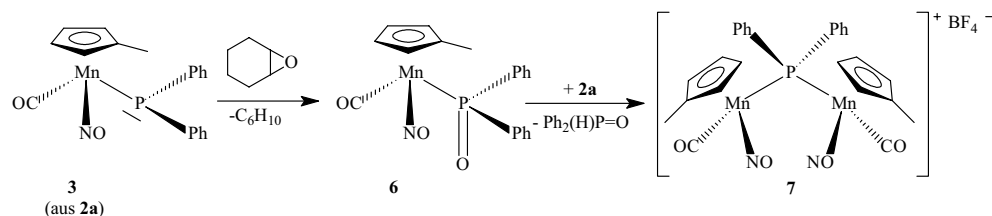
Nach der Methylierung des Manganiophosphans **3** interessierte auch dessen mögliche Oxidation am Phosphor-Zentrum zum Manganiooxophosphoran **6**. Als Oxidationsmittel für **3**, diesmal *in situ* aus dem  $\text{BF}_4$ -Salz **2a** hergestellt, wurde Epoxy-cyclohexan eingesetzt. Überraschenderweise bleibt die Reaktion nicht beim gewünschten Metallooxophosphoran **6** stehen. Unter Abspaltung von  $\text{Ph}_2\text{PO}^-$ , welches noch vorhandenes Edukt **2a** zum Manganiophosphan **3** deprotoniert und dabei das Phosphanoxid  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{PO}$  liefert, greift das verbliebene Komplexfragment  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})^+$  elektrophil am freien Elektronenpaar von **3** an unter Bildung des Dimanganiophosphonium-Salzes **7** (Schema 4). Damit ähnelt dieser ungewöhnliche Syntheseweg des Manganiophosphans **7** mechanistisch der o.g. Silylmethode für den Ferriosubstituenten; anstelle des dortigen Halogensilans  $\text{Me}_3\text{SiX}$  fungiert hier das Oxid  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{PO}$  als Abgangsgruppe. Die Bildung von  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{PO}$  in der Reaktionslösung konnte spektroskopisch bestätigt werden ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 35.5$  ppm, IR:  $\nu(\text{PO}) = 1190$   $\text{cm}^{-1}$ ).

In beiden Fällen entsteht intermediär ein Metallphosphan, das im Fall des Ferrirestes  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  noch vorhandenes Edukt  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  und im Falle des Manganiorestes  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}$  das instabile Oxidationsprodukt **6** nukleophil angreift. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan ließen sich orangerote Kristalle von **7** isolieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

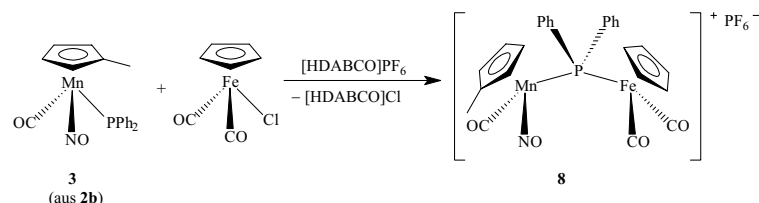
Es stellte sich nun die Frage, ob das *in situ* Manganiophosphan **3** mit dem bereits erprobten Elektrophil  $\text{FpCl}$  in ähnlicher Weise reagieren und das heterodimetallische Ferriomanganiophosphonium-



Schema 3. Synthese und Deprotonierung von **4**.



Schema 4. Oxidation von **3** zu **6** und Synthese von **7**.



Schema 5. Metallierung von **3** mit FpCl zu **8**.

Salz  $[\text{Fp}\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2]\text{Cl}$  liefern würde. Wird nach der üblichen Deprotonierung von **2b** in Aceton zu **3** zur Reaktionslösung sofort  $\text{FpCl}$  hinzugefügt, färbt sie sich braun. Nach Filtration und Einengen erhält man tatsächlich gemäß Schema 5 das gewünschte Salz  $[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}\}\text{PPh}_2]\text{PF}_6$  (**8**) als dunkelbraunes Pulver. Als Feststoff ist **8** wie **7** auch an der Luft stabil, in Lösung zersetzt sich **8** nach einigen Tagen, wobei den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zufolge Symmetrisierung in die homodimetallierten Phosphonium-Salze  $[\text{Fp}_2\text{PPh}_2]\text{PF}_6$  [**1**] und **7** erfolgt. Das Anion  $\text{PF}_6^-$  stammt von **2b**; offensichtlich kommt es wie in Schema 4 auch hier zum Anionenaustausch.

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Verbindungen **2a,b**, **3–5**, **7** und **8** sind im experimentellen Teil enthalten. Während sich die beiden Edukte **2a,b** in den NMR-Spektren kaum unterscheiden, zeigen ihre IR-Spektren eine Anion-Abhängigkeit der CO- bzw. NO-Valenzschwingungen. Im Vergleich zu **2b** zeigt **2a** eine niedrigere  $\nu(\text{CO})$ - (2033 bzw. 2045  $\text{cm}^{-1}$ ), aber eine höhere  $\nu(\text{NO})$ -Absorptionsbande (1784 bzw. 1770  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PH}}$  unterscheiden sich geringfügig (**2a**: 411, **2b**: 387 Hz); die dazugehörigen Dubletts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen bei 35.1 (**2a**) und 35.6 ppm (**2b**).

Trotz der Instabilität von **3** gelang eine IR- und  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung: Im Vergleich zu **2a,b** sinken sowohl die Frequenzen von  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{NO})$  (2010 bzw. 1760  $\text{cm}^{-1}$ ) als auch das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spek-

trum ( $\delta = 29.1$  ppm). Für das Methylierungsprodukt **4** liegen die entsprechenden IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten wieder bei höheren Werten (2025 und 1783  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 51.4 ppm) im Erwartungsbereich metallierter Phosphonium-Salze.

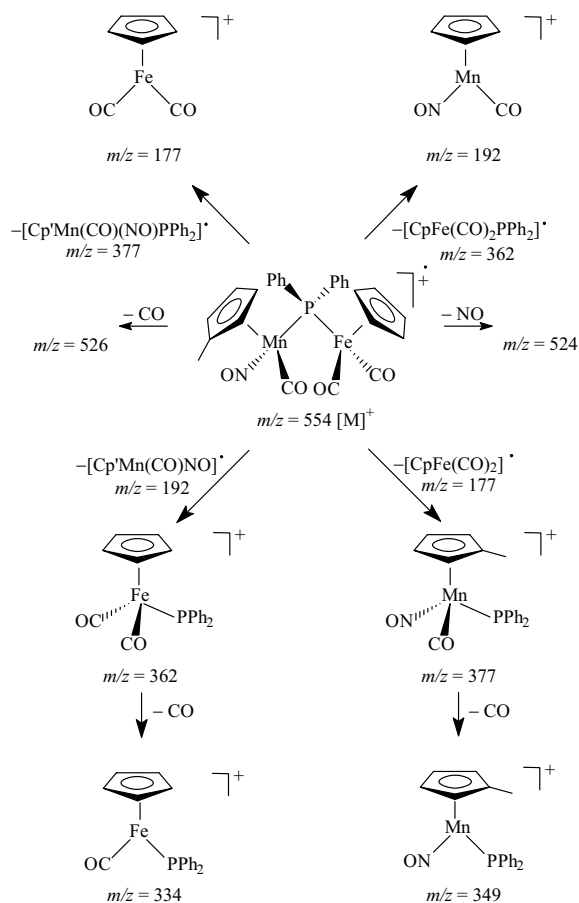
Das durch Deprotonierung aus **4** entstandene labile Phosphorylid **5** zeigt im IR-Spektrum eine auffällige Frequenzannäherung der beiden  $\pi$ -aciden Liganden:  $\nu(\text{CO})$  sinkt auf 1926  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO})$  steigt auf 1857  $\text{cm}^{-1}$  an. Offensichtlich wird die geringere Nucleophilie des P-Zentrums in **5** im Vergleich zu **4** zwischen beiden  $\pi$ -aciden Liganden gegenseitig ausgeglichen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **5** erscheint ein Dublett bei 47.6 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 35$  Hz); die Methylenprotonen erscheinen als breites Signal bei 2.74 ppm. Damit werden die Meßergebnisse für die ferri-substituierten Phosphorylide bestätigt [20].

Für das postulierte intermediäre Oxophosphoran **6** konnten keine verlässlichen spektroskopischen Daten ermittelt werden. Dagegen ließ sich das daraus (vgl. Schema 4) erhaltene Dimanganiodiphenylphosphonium-Salz **7** und das gemischte Ferriomanganiophosphonium-Salz **8** spektroskopisch vollständig charakterisieren. In den IR-Spektren von **7** bzw. **8** werden zwei Bandenpaare für  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{NO})$  (2028, 2013 und 1794, 1770  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. drei Absorptionen für  $\nu(\text{CO})$  (2045, 2028 und 1998  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine Absorption für  $\nu(\text{NO})$  bei 1769  $\text{cm}^{-1}$  registriert.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider dimetallierter Derivate liegen die Singuletts bei 74.5 (**7**)

bzw. 57.5 ppm (**8**), jeweils deutlich bei niedrigerem Feld als bei den monometallierten Salzen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** erscheinen zwei Singulets bei 5.61 und 5.18 ppm für die Ringprotonen der Cp- bzw. Cp'-Liganden im exakten 5:4-Intensitätsverhältnis.

Alle Salze zeigten in den Massenspektren die Molekülpeaks für die Kationen mit entsprechendem Fragmentierungsmuster (**2a**, **2b**, **4**, **7** und **8**). Speziell für **8**, für das keine Molekülstruktur ermittelt werden konnte, war diese Messung wichtig; das Ergebnis ist in Schema 6 wiedergegeben. Die neutralen Verbindungen **3** und **6** ließen sich nicht isolieren; **5** zeigte wegen der leichten Reprotonierung das gleiche Massenspektrum wie **4**.



Schema 6. Fragmentierung von **8** im Massenspektrum (ESI, 100  $\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 2.5 kV).

### Röntgenstrukturanalysen von **2c**, **4** und **7**

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **2c**, **4** und **7** ließen sich durch Übersichten ihrer Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*-Pentan gewinnen. Die Daten zur Strukturbestimmung und -verfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefasst und die Molekülstrukturen mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln in Abb. 1–3 wiedergegeben.

Die Konfiguration an den Mn(1)- und P(1)-Zentren in beiden Phosphonium-Salzen **2c** und **4** ist verzerrt tetraedrisch. Wegen der sterischen Beanspruchung durch  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}$  vergrößern sich die Winkel Mn(1)–P(1)–C<sub>Ph</sub> auf  $114.9(2)^\circ$  und  $119.1(2)^\circ$  (**2c**) bzw.  $115.1(1)^\circ$  und  $117.0(1)^\circ$  (**4**) und verringern sich die Winkel C<sub>Ph</sub>–P(1)–C<sub>Ph</sub> auf  $105.4(2)^\circ$  (**2c**) bzw.  $104.1(1)^\circ$  (**4**). Der Mn(1)–P(1)-Abstand in **2c** ( $2.256(2)$  Å) ist um *ca.* 4 pm kürzer als der in **4** ( $2.296(2)$  Å), welcher praktisch identisch ist zu jenem im analogen Benzyllderivat [19]. Die Abstände P(1)–C<sub>Ph</sub> in **2c** und **4** unterscheiden sich dagegen kaum ( $1.804(5)$  und  $1.823(5)$  Å bzw.  $1.819(6)$  und  $1.823(7)$  Å). Das H-Atom in **2c** ist um *ca.*  $10^\circ$  vom Komplexfragment in Richtung der Phenylgruppen geneigt (Mn(1)–P(1)–H =  $113(2)^\circ$  bzw. C<sub>Ph</sub>–Mn(1)–H  $\approx 102^\circ$ ). Die beiden Phenylebenen stehen in **2c** und **4** jeweils nahezu senkrecht zueinander. Innerhalb der Komplexrümpfe  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}$  von **2c** und **4** unterscheiden sich Bindungslängen und -winkel kaum. Der Mn(1)–N(1)-Abstand ist stets kürzer als der Mn(1)–C(1)-Abstand. Der durchschnittliche Abstand der C<sub>Cp</sub>-Atome zum Mn-Zentrum beträgt  $2.12$  Å (**2c**) bzw.  $2.15$  Å (**4**).

Das Molekülgerüst von **7** weist im Detail alle Merkmale der Strukturen von  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{X}$ -Komplexen [16] und von Diphenylphosphan-Komplexen auf (vgl. auch **2c** und **4**). **7** entspricht damit völlig dem von uns schon früher charakterisierten Diferriphosphonium-Salz  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PPh}_2]^+$  [1]. Das pseudotetraedrische P(1)-Atom ist über zwei gleich lange Bindungen von  $2.357(17)$  Å an die beiden Mn-Atome gebunden; die Abstände P(1)–C<sub>Ph</sub> betragen jeweils  $1.836(5)$  Å. Die Bindungslängen und -winkel der NO-, CO- und Cp-Liganden beider Molekülhälften entsprechen sich. Die pseudotetraedrischen Bindungswinkel am P-Zentrum sind dagegen stark verzerrt. Ausgehend von den Mn-Atomen betragen die Winkel zu den

Tab. 1. Kristall- und Messdaten der Komplexe **2c**, **4** und **7** [26].

	<b>2c</b>	<b>4</b>	<b>7</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> MnNO <sub>2</sub> P	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> MnNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> BF <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P
Molmasse	451.04	537.25	656.13
Farbe	rotes Plättchen	rotes Plättchen	orange Nadeln
Größe (mm <sup>3</sup> )	0.36 × 0.23 × 0.17	0.53 × 0.27 × 0.23	0.3 × 0.08 × 0.08
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> [Å]	12.622(3)	10.918(4)	13.769(4)
<i>b</i> [Å]	10.555(2)	17.379(6)	14.007(6)
<i>c</i> [Å]	15.245(3)	11.684(3)	14.020(5)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	110.24(3)	92.08(2)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1906.7(7)	2215.5(13)	2704.2(16)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>(calc.)</sub> (g/cm <sup>3</sup> )			
1.571	1.611	1.612	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.827	0.808	1.057
<i>F</i> (000)	912	1088	1328
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Siemens SMART
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)
Temperatur [K]	296(2)	293(2)	193(2)
2θ-Bereich [°]	4.80–50.26	4.20–47.94	13.70–1.36
Index-Bereich	– 14 ≤ <i>h</i> ≤ 0 – 12 ≤ <i>k</i> ≤ 0 – 17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	0 ≤ <i>h</i> ≤ 12 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 – 13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	– 13 ≤ <i>h</i> ≤ 16 – 17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 – 17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	3530	3643	14084
Unabhängige Reflexe	3364 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0179)	3442 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0792)	4627 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0876)
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von psi-scans	empirisch	SADABS
Max./min. Transmission	0.9218/0.7894	0.9997/0.9461	1.000/0.746
System	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Lösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehler-Quadrate	Volle Matrix, kleinste Fehler-Quadrate	Volle Matrix, kleinste Fehler-Quadrate
H-Atome	mixed	riding	mixed
Verfeinerte Parameter	271	347	347
<i>R</i> -Werte [ <i>F</i> > 4σ( <i>F</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0421 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0995	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0633 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2104	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0587 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0991
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.0978/0.1182	0.0813/0.2609	0.0844/0.1108
GOOF	0.846	1.076	1.205
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ <sup>-3</sup> ]	+ 0.307/– 0.250	+ 0.796/– 0.514	+ 0.430/– 0.410

Phenylgruppen jeweils 106° (Mn1–P1–C23 und Mn2–P1–C17) bzw. 111° (Mn1–P1–C17 und Mn2–P1–C23). Der Winkel C17–P1–C23 zwischen den Phenylliganden ist auf 102° verkleinert, während der zwischen beiden Mn-Zentren auf 118.6° aufgeweitet ist. In dem analogen Eisen-Salz beträgt dieser Winkel 120.6° [1]. Der große Mn···Mn-Abstand in **7** von ≥ 4.00 Å schließt eine bindende Mn-Mn-Wechselwirkung aus. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO- und NO-Li-

ganden bilden einen Diederwinkel von 114°. Die Cp-Ringebenen liegen zueinander parallel, die Methylsubstituenten stehen nahezu *trans* zueinander.

Beim strukturellen Vergleich der hier charakterisierten Diphenylphosphonium-Salze **2c**, **4** und **7** fällt auf, dass wegen der sterischen Beanspruchung der P-ständigen Substituenten in der Reihenfolge H (**2c**) < Me (**4**) < Cp'Mn(CO)NO (**7**) eine Verlängerung sowohl der Mn-P-Abstände (2.256(2),

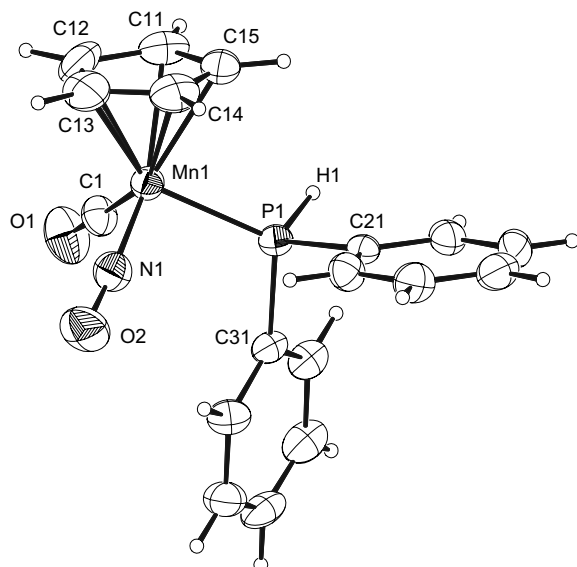


Abb. 1. Molekülstruktur von **2c**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Mn(1)–P(1) 2.256(2), Mn(1)–N(1) 1.698(5), Mn(1)–C(1) 1.791(5), P(1)–C(31) 1.804(5), P(1)–C(21) 1.823(5), P(1)–H(1) 1.29(4), Mn(1)–C<sub>Cp(Mittel)</sub> 2.12; C(31)–P(1)–Mn(1) 114.9(2), C(21)–P(1)–Mn(1) 119.1(2), H(1)–P(1)–Mn(1) 113(2), C(31)–P(1)–C(21) 105.4(2), N(1)–Mn(1)–P(1) 97.5(2), C(1)–Mn(1)–P(1) 90.5(2), N(1)–Mn(1)–C(1) 96.7(2), C(31)–P(1)–H(1) 103(2), C(21)–P(1)–H(1) 100(2).

2.296(2) und 2.360(17) Å) als auch der P–C<sub>Ph(Mittel)</sub>-Abstände (1.814, 1.821 und 1.836 Å) resultiert.

Mit diesen gezielten Untersuchungen wurde erstmals der Mangano-Rest Cp'Mn(CO)NO anstelle von CpFe(CO)<sub>2</sub> in mono- und dimetallierte Diphenylphosphonium-Salze eingeführt. Auch wenn sich die Synthesen wegen unterschiedlich verfügbarer Edukte unterscheiden, bilden beide 17 VE-Komplexfragmente entsprechend dem Isolobal-Konzept analoge Phosphonium-Salze. Unsere Untersuchungen wurden inzwischen auch auf andere isolobale Komplexfragmente wie z. B. CpNiCO oder CpM(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) ausgedehnt.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ar-Atmosphäre unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (Schlenk-Rohr-Technik) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet [21] und unter Argon und über Molekülsieb (3 oder 4 Å)

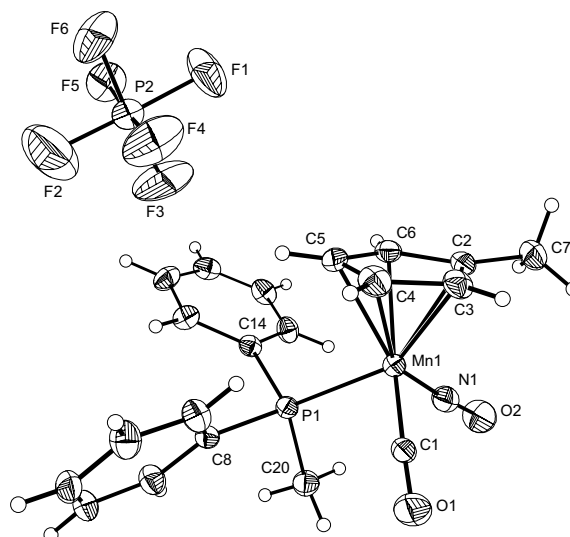


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Mn(1)–P(1) 2.296(2), Mn(1)–N(1) 1.705(7), Mn(1)–C(1) 1.762(7), P(1)–C(8) 1.823(7), P(1)–C(14) 1.819(6), P(1)–C(20) 1.824(7), Mn(1)–C<sub>Cp(Mittel)</sub> 2.14; C(20)–P(1)–Mn(1) 110.97(1), C(8)–P(1)–Mn(1) 116.96(1), C(14)–P(1)–Mn(1) 115.09(1), C(8)–P(1)–C(14) 104.07(2), N(1)–Mn(1)–P(1) 93.19(1), C(1)–Mn(1)–P(1) 91.81(1), N(1)–Mn(1)–C(1) 96.2(2).

aufbewahrt. Die Edukte [CpMn(CO)<sub>2</sub>NO]X [22], [Cp'Mn(CO)<sub>2</sub>NO]X (X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) [22] und CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl [23] bzw. Ph<sub>2</sub>PH [24] und Ph<sub>2</sub>PMe [25] wurden nach Literaturangaben hergestellt; MeI, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me, DABCO, <sup>n</sup>BuLi und C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O wurden käuflich erworben (Aldrich bzw. Fluka).

Spektroskopische Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: – IR: Nicolet 520 FT-IR (KBr). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR: Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. – MS: MAT 711 A Varian.

Zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte diente der Analysenautomat elementar vario EL der Firma W. C. Heraeus GmbH. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einem abgeschlossenen Glasröhrchen mit einem Büchi-510-Schmelzpunktblock; die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2a–c:* Zu 600 mg (1.29 mmol) **1a** bzw. 600 mg (1.10 mmol) **1b** bzw. 530 mg (1.81 mmol) **1c** in 10 ml Aceton werden 0.50 ml (2.50 mmol) Ph<sub>2</sub>PH mittels einer Pipette getropft. Nach 3 h Rühren wird abfiltriert, der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

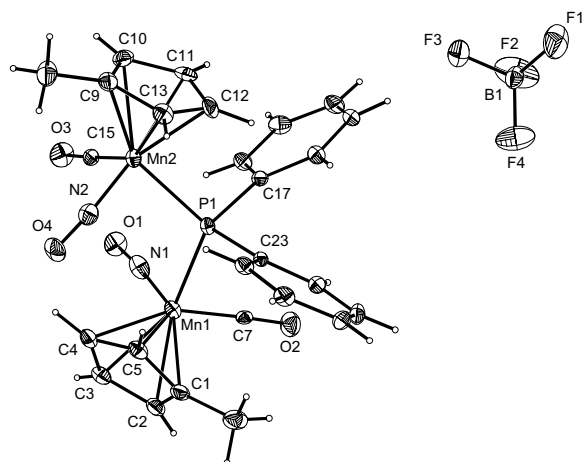


Abb. 3. Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]. P(1)–Mn(1) 2.360(17), P(1)–Mn(2) 2.354(18), P(1)–C(17) 1.838(5), P(1)–C(23) 1.835(5), Mn(1)–N(1) 1.727(6), Mn(1)–C(7) 1.746(6), Mn(2)–N(2) 1.718(5), Mn(2)–C(15) 1.767(5), Mn(1)–C<sub>Cp(Mittel)</sub> 2.15; Mn(2)–C<sub>Cp(Mittel)</sub> 2.15; Mn···Mn 4.05; Mn(1)–P(1)–Mn(2) 118.63(6), Mn(1)–P(1)–C(17) 109.76(18), Mn(1)–P(1)–C(23) 106.00(18), Mn(2)–P(1)–C(17) 106.90(19), Mn(2)–P(1)–C(23) 112.35(19), C(17)–P(1)–C(23) 101.9(2), N(1)–Mn(1)–P(1) 97.18(18), C(7)–Mn(1)–P(1) 91.35(17), N(1)–Mn(1)–C(7) 97.6(2).

gelöst und das Produkt durch rasche Zugabe von *n*-Hexan gefällt. Nach erneutem Filtrieren wird der orangefarbene Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Übersichten mit *n*-Hexan umkristallisiert.

*[[Carbonyl-η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio]diphenylphosphonium]tetrafluoroborat (2a)*: Ausbeute 65%, rotbraune Kristalle, Schmp. 118 °C. – IR (KBr):  $\nu = 2033$  (C≡O), 1784 (N≡O), 1437 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P-NMR (109.4 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 35.1$  (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 411 Hz). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 7.61$ – $7.83$  (m, 10H, Ph), 5.60–5.82 (m, 4H, Cp), 2.54 (s, 3H, Me). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 208$  (CO), 127.8–131.1 (m, Ph), 95.3 (s, Cp), 21.1 (s, Me). – FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z = 378$  [M<sup>+</sup>]. – C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>4</sub>MnNO<sub>2</sub>P (465.1): ber. C 49.0, H 3.9, N 3.0; gef. C 47.8, H 3.5, N 3.0.

*[[Carbonyl-η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio]diphenylphosphonium]hexafluorophosphat (2b)*: Ausbeute 60%, rotbrauner Feststoff, Schmp. 120 °C. – IR (KBr):  $\nu = 2045$  (C≡O), 1770 (N≡O), 1434 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P-NMR (109.4 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 35.6$  (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 387 Hz), –141.0 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 719 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 7.63$ – $7.83$  (m, 10H,

Ph), 5.59–5.81 (m, 4H, Cp), 2.54 (s, 3H, Me). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 208$  (CO), 128.0–131.3 (m, Ph), 94.8 (s, Cp), 21.1 (s, Me). – FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z = 378$  [M<sup>+</sup>]. – C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>MnNO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (523.2): ber. C 43.6, H 3.4, N 2.7; gef. C 44.6, H 3.5, N 3.0.

*[[Carbonyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl-nitrosyl-manganio]diphenylphosphonium]tetrafluoroborat (2c)*: Ausbeute: 65%, rote Kristalle, Schmp. 116 °C. – IR (KBr):  $\nu = 2049$  (C≡O), 1794 (N≡O), 1438 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 35.1$  (s). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.65$ – $7.84$  (m, 10H, Ph), 7.63 (d, 1H, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 408.2 Hz), 5.90 (s, 5H, Cp). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 207$  (CO), 130.6–133.6 (m, Ph), 96.1 (s, Cp). – FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z = 364$  [M<sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>MnNO<sub>2</sub>P (451.0): ber. C 47.6, H 3.5, N 3.0; gef. C 47.7, H 3.6, N 3.1.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4*: Das Salz **2b** in 5 ml Aceton wird in einer Kühlmantelfritte bei –30 °C mit DABCO in 10 ml Aceton versetzt. Nach Zugabe des Methylierungsmittels MeI bei –30 °C wird filtriert, die Lösung langsam auf R.T. erwärmt und bis zum öligen Rückstand eingengt. Die Zugabe von CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me erfolgt nach dem Filtrieren bei –78 °C, ansonsten wird analog aufgearbeitet. Zur Reinigung wird der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet, wobei sich orangebraune Kristalle abscheiden.

*[[Carbonyl-η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio]methylidiphenylphosphonium]hexafluorophosphat (4)*: 200 mg (0.38 mmol) **2b**, 3.39 mg (0.38 mmol) DABCO und 71 mg (0.5 mmol) MeI. – Ausbeute 55%, orangebraune Kristalle, Schmp. 120 °C. – IR (KBr):  $\nu = 2025$  (C≡O), 1783 (N≡O), 1438 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.4 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 51.4$  (s), –141.2 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 721 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 7.62$ – $7.83$  (m, 10H, Ph), 5.59–5.82 (m, 4H, Cp), 2.55 (s, 3H, CMe), 2.12 (s, 3H, PMe). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, D<sub>6</sub>-Aceton):  $\delta = 208$  (CO), 126.1–129.9 (m, Ph), 36.5 (s, PMe), 21.0 (s, CMe). – FAB-MS:  $m/z = 392$  [M<sup>+</sup>]. – C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>MnNO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (537.3): ber. C 44.7, H 3.8, N 2.6; gef. C 44.1, H 4.1, N 2.9.

*[[Carbonyl-η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio]methylidiphenylphosphonium]hexafluorophosphat (4)*: 1.37 g (2.62 mmol) **2b**, 294 mg (2.62 mmol) DABCO und 0.3 ml (2.62 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me. – Ausbeute 70%, orangebraune Kristalle, Schmp. 120 °C. – Spektroskopische Daten



wie o. g. –  $C_{20}H_{20}F_6MnNO_2P_2$  (537.3): ber. C 44.7, H 3.8, N 2.6; gef. C 44.3, H 3.8, N 2.6.

*{Carbonyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio}methylendiphenylphosphoran (5):*

268 mg (0.5 mmol) **4** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden mit 40 mg (0.6 mmol)  $nBuLi$  versetzt, wobei sich die orangefarbene Lösung rotbraun verfärbt. Nach dem Filtrieren wird sie eingeeengt, wobei ein rotbraunes zähes Öl zurückbleibt, das wegen seiner Zersetzlichkeit nur spektroskopisch untersucht werden konnte; die Werte der Elementaranalyse waren nicht reproduzierbar. – IR (KBr):  $\nu = 1966$  ( $C\equiv O$ ), 1752 ( $N\equiv O$ ), 1436 ( $C=C$ )  $cm^{-1}$ . –  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 47.6$  (d,  $^2J_{PH} = 35$  Hz). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 7.59 - 7.83$  (m, 10H, Ph), 5.58–5.81 (m, 4H, Cp), 2.74 (s, b, 2H,  $PCH_2$ ), 2.46 (s, 3H, *CMe*).

*[Bis{carbonyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio}diphenylphosphonium]tetrafluoroborat (7):* Zu 0.5 g (1.1 mmol) **2a** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man bei  $-30^\circ C$  130 mg (1.1 mmol) DABCO in 5 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach ca. 5 min Rühren wird über eine Kühlmantelfritte in einen auf  $-78^\circ C$  gekühlten Schlenk-Kolben filtriert; nach Zugabe von 0.15 ml Epoxycyclohexan wird 1 h gerührt und langsam auf R.T. erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan umkristallisiert, wobei sich orangebraune Kristalle bilden, Ausbeute 70%, Schmp.  $133^\circ C$ . – IR (KBr):  $\nu = 2028, 2013$  ( $C\equiv O$ ), 1794, 1770 ( $N\equiv O$ ), 1461 ( $C=C$ )  $cm^{-1}$ . –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (109.4 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 74.5$  (s). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 7.27 - 7.63$  (m, 10H, Ph), 5.32–5.59 (m, 8H, Cp), 2.54

(s, 6H, *CMe*). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.5 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 210$  (CO), 126.1–128.9 (m, Ph), 94.0 (s, Cp), 21.0 (*CMe*). – ESI-MS:  $m/z = 569$  [ $M^+$ ]. –  $C_{26}H_{24}BF_4Mn_2N_2O_4P$  (656.1): ber. C 47.6, H 3.7, N 4.3; gef. C 47.4, H 3.9, N 4.1.

*[[Dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylferrio]{carbonyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-nitrosyl-manganio}diphenylphosphonium]hexafluorophosphat (8):* In eine auf  $-78^\circ C$  gekühlte Lösung von 1.55 g (2.96 mmol) **2b** in 10 ml Aceton tropft man zunächst langsam 337 mg (3 mmol) DABCO und dann 637 mg (3 mmol)  $CpFe(CO)_2Cl$  in 10 ml Aceton. Nach 10 h Rühren wird langsam auf R.T. erwärmt, die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert und eingeeengt. Der Rückstand wird mit  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan umkristallisiert, wobei ein braunes Pulver entsteht, Ausbeute 53%, Schmp.  $127^\circ C$ . – IR (KBr):  $\nu = 2045, 2028, 1998$  ( $C\equiv O$ ), 1769 ( $N\equiv O$ ), 1435 ( $C=C$ )  $cm^{-1}$ . –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (109.4 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 57.5$  (s),  $-139.2$  (sept,  $^1J_{PF} = 722$  Hz,  $PF_6^-$ ) –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 7.54 - 7.75$  (m, 10H, Ph), 5.61 (s, 4H, *MnCp*), 5.18 (s, 5H, *FeCp*), 2.59 (s, 3H, *CMe*). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.5 MHz,  $D_6$ -Aceton):  $\delta = 210, 212$  (CO), 126.1–129.1 (m, Ph), 94.5 (s, *MnCp*), 88.6 (s, *FeCp*), 21.0 (s, *CMe*). – ESI-MS:  $m/z = 554$  [ $M^+$ ] (vgl. Schema 6). –  $C_{26}H_{22}F_6FeMnNO_4P_2$  (699.2): ber. C 44.6, H 3.2, N 2.0; gef. C 43.9, H 3.5, N 2.3.

#### Dank

Wir danken der Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) für die Gewährung einer Gastprofessur an der Universidade Federal in Santa Maria, Brasilien (I.-P. L.)

- [1] G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1315 (1987).
- [2] C. Klasen, I.-P. Lorenz, S. Schmid und G. Beuter, *J. Organomet. Chem.* **428**, 363 (1992).
- [3] C. Klasen, G. Effinger, S. Schmid und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **48b**, 705 (1992).
- [4] I.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **475**, 211 (1993).
- [5] W. Pohl, I.-P. Lorenz, H. Nöth und M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1485 (1995).
- [6] I.-P. Lorenz, P. Mürschel, W. Pohl und K. Polborn, *Chem. Ber.* **128**, 413 (1995).
- [7] I.-P. Lorenz, W. Pohl und K. Polborn, *Chem. Ber.* **129**, 11 (1996).
- [8] G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.* **123**, 251 (1990).
- [9] I.-P. Lorenz, R. Schneider, H. Nöth, K. Polborn und J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **56b**, 671 (2001).
- [10] Trinh-Toan und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2654 (1971).
- [11] W. R. Cullen, D. J. Patmore und J. R. Sams, *Inorg. Chem.* **12**, 867 (1973); W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams und J. C. Scott, *Inorg. Chem.* **13**, 649 (1974).
- [12] Y. Matsumura, M. Harakawa und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **71**, 403 (1974).
- [13] W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.* **88**, 680 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 618 (1976).
- [14] A. M. Barr, M. D. Kerlogue, N. C. Norman, P. M. Webster und L. J. Farrugia, *Polyhedron* **8**, 2495 (1989).
- [15] K. Vogel, G. Baum und M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 444 (2000).
- [16] B. W. S. Kolthammer und P. Legzdins, *Inorg. Chem.* **18**, 889 (1979).
- [17] B. W. Hames, B. W. S. Kolthammer und P. Legzdins, *Inorg. Chem.* **20**, 650 (1981).
- [18] H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **368**, 120 (1969); H. Brunner und H. D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **19**, 135 (1969).
- [19] J. Geicke, I.-P. Lorenz und K. Polborn, *Inorg. Chim. Acta* **272**, 101 (1998).
- [20] I.-P. Lorenz, P. Mürschel und W. Pohl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **109–110**, 177 (1996); P. Mürschel, Dissertation LMU München (1995).
- [21] *Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften*, Berlin (1988).
- [22] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 1982, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [23] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 1949, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [24] W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91**, 2871 (1958); L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).
- [25] V. D. Bianco und S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **16**, 155 (1976).
- [26] Weitere Informationen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Fax: int. code + 44(1223)336-033, E-mail: deposit@ccdc.ac.uk unter Angabe der Zeitschrift, der Autoren und der Hinterlegungsnummer CCDC 208605 (**2c**), 205975 (**4**) bzw. 205974 (**7**) angefordert werden.