

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXX *. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konformation und chemischer Verschiebung in Phosphametallacycloalkanen

Ekkehard Lindner *, Riad Fawzi, Hermann August Mayer, Klaus Eichele und Klaus Pohmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 19. Oktober 1989)

Abstract

To investigate the well known dependence of ^{31}P NMR chemical shift values on the ring size of phosphametallacycloalkanes, we compared the series of cyclic and acyclic complexes, $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**1a–1d**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**2a–2c**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**3a–3c**), $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ (**4b–4d**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ (**5b, 5c**) ($n = 2$ (**a**), 3 (**b**), 4 (**c**), 5 (**d**)). Different conformations have an obvious influence on the ^{31}P and ^{13}C chemical shift of metal adjacent ring atoms. The structure of phosphawolframacyclopentane (**5b**) in solution differs from the crystalline state.

Zusammenfassung

Um die Ursachen für die bekannte Abhängigkeit von $\delta(^{31}\text{P})$ von der Ringgröße in Phosphametallacycloalkanen zu untersuchen, wurden vergleichende Studien an homologen Reihen cyclischer und acyclischer Komplexe $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**1a–1d**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**2a–2c**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (**3a–3c**), $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ (**4b–4d**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{WPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ (**5b, 5c**) ($n = 2$ (**a**), 3 (**b**), 4 (**c**), 5 (**d**)) durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Konformationen einen deutlichen Einfluss nicht nur auf $\delta(^{31}\text{P})$, sondern auch auf $\delta(^{13}\text{C})$ des metallbenachbarten Ringatoms haben. Das Phosphawolframacyclopentane **5b** besitzt im kristallinen und gelösten Zustand unterschiedliche Konformationen.

* Für LXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

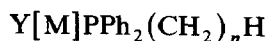
In den letzten Jahren wurde über Phosphametallacycloalkane verschiedener Ringgrösse berichtet, die sich zum Studium spezieller katalytischer Teilschritte eignen [2]. Bei der Bindung eines Phosphans an einen Metallkomplex verschiebt sich die Lage des ^{31}P -Signales zu tiefem Feld, wobei die Grösse dieser Koordinationsverschiebung $\Delta\delta$ für ein bestimmtes Komplexfragment ziemlich konstant ist [3]. Schon in einer frühen Arbeit über ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metallkomplexen wird über eine unerwartet grosse Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals berichtet, wenn der Phosphor in einem fünfgliedrigen Chelatring eingebaut ist [4]. Untersuchungen in den folgenden Jahren [5,6] zeigten, dass die Lage von $\delta(^{31}\text{P})$ eindeutig von der Ringgrösse abhängt, wobei das Signal fünfgliedriger Ringsysteme gegenüber vergleichbaren offenkettigen Verbindungen stark tieffeldverschoben ist, während dasjenige in den Spektren der Sechsringe bei höherem Feld erscheint. Diese Beobachtung veranlasste Garrou [7,8] zur Einführung eines Ringbeitrages Δ_R zur Koordinationsverschiebung als Differenz der chemischen Verschiebung im Chelatkomplex und in einer geeigneten offenkettigen Verbindung. Dieser Ringeffekt ermöglicht die spektroskopische Entscheidung, ob ein Ringschluss stattgefunden hat [9]. Eine Erklärung dieses Effektes steht noch aus.

Theoretische Arbeiten über die chemische Verschiebung von schweren Kernen, z.B. ^{13}C [10], ^{29}Si [11] und ^{31}P [12] beschränken sich auf einfache, kleine Moleküle. Als wichtige Faktoren, welche die chemische Verschiebung beeinflussen, werden die Bindungswinkel zwischen den Substituenten und deren Elektronegativität, ihre sterischen Ansprüche, gemessen als Tolman-Winkel [13], und schliesslich die Population an π -Elektronen in p - oder d -Orbitalen angesehen. Vergleichende Studien an einer homologen Reihe von Phosphamanganacycloalkanen des Typs $(\text{OC})_4\text{-MnPPh}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3-5$) [14] zeigten, dass Elektronegativitäten, Bindungs- und Tolman-Winkel den beobachteten Ringeffekt nicht erklären können. Dagegen lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Konformation des Ringes in Form des Torsionswinkels (C-Mn-P-C) und der chemischen Verschiebung des Phosphors erkennen. Ein ähnlicher Sachverhalt wurde für $\delta(^{17}\text{O})$ [15,16] bzw. $\delta(^{13}\text{C})$ [17,18] in organischen Ringsystemen und für $\delta(^{31}\text{P})$ [19,20] in offenkettigen Phosphan-komplexen gefunden.

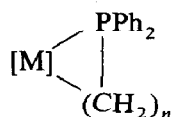
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die aus den empirischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Konformation und chemischer Verschiebung zu vertiefen und auf andere Kerne auszudehnen. Zu diesem Zweck werden Befunde aus ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren in Lösung sowie ^{31}P -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren mit Strukturdaten aus Kristallstrukturanalysen der Mangan- und Wolframkomplexe 1–5 verglichen.

Resultate und Diskussion

Um den Einfluss der Konformation von offenkettigen und cyclischen Phosphor-enthaltenden Verbindungen auf die chemische Verschiebung untersuchen zu können, wurden die zum Teil schon beschriebenen [21–24] homologen Reihen offenkettiger und cyclischer Mangan- und Wolframkomplexe 1–5 dargestellt. Diese Verbindungen 1–5 bilden aufgrund unterschiedlicher Koordinationszahlen der Zentralatome und dadurch voneinander abweichender Komplexgeometrien eine



(1a–1d, 2a–2c, 3a–3c)



(4b–4d, 5b, 5c)

([M] = Mn(CO)₄, Y = Br (1);

[M] = (η⁵-C₅H₅)W(CO)₂, Y = Cl (2);

[M] = (η⁵-C₅H₅)W(CO)₂, Y = CH₃, (3))

([M] = Mn(CO)₄ (4) [21–23];

[M] = (η⁵-C₅H₅)W(CO)₂ (5) [24])

n = 2(a), 3(b), 4(c), 5(d)

Basis für vergleichende Betrachtungen. Nachstehend werden die Strukturen der Mangan- und Wolframkomplexe **1b**, **1d**, **4b–4d** [21–23], **5b**, **5c** mit Mangan und Wolfram in oktaedrischer bzw. quadratisch-pyramidalen Umgebung mit den chemischen Verschiebungen der ³¹P- und ¹³C-Kerne verglichen.

Nach Arbeiten von Bushweller [19,20] kann die die Konformation beeinflussende Rotation um die Metall–Phosphor-Bindung in quadratisch-planaren phosphan-substituierten Rhodium- und Iridiumkomplexen bei 200 K eingefroren werden. Dabei lassen sich die einzelnen Konformationen mit Hilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Experimenten unterscheiden, da im Einzelfall Differenzen bei δ(³¹P) bis zu 40 ppm auftreten. Fehlende Kristallstrukturanalysen und CP/MAS-Spektren erlauben jedoch keine eindeutige Zuordnung einzelner Signale zu den entsprechenden Konformeren. Bei den offenkettigen Verbindungen **1–3** wird dieses dynamische Verhalten in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bis 183 K nicht beobachtet, da die Substituenten am Phosphoratom nicht sperrig genug sind. Ebenso erkennt man keine Abhängigkeit der Lage des ³¹P-Signals von der Anzahl der Methylengruppen in der Alkylkette. Gleiches gilt für δ(¹³C) des α-Kohlenstoffatoms in **1–3**. Trotz unterschiedlicher Komplexgeometrie sprechen diese Fakten für eine gleiche Konformation der Verbindungen **a–d** innerhalb einer homologen Reihe **1–3**. Zur Bestätigung dieser Befunde wurden exemplarisch die Kristallstrukturen von **1b**, **1d** bestimmt (vgl. Fig. 1). Mit 20° unterscheiden sich die Torsionswinkel (Br–Mn–P–C5) deutlich (vgl. Tab. 1). Dass solche Torsionswinkeländerungen auch die Bindungswinkel beeinflussen, geht aus Berechnungen von Gorenstein [25] hervor. Dies macht sich bei **1b**, **1d** bei den drei Bindungswinkeln Mn–P–C mit bis zu 9° bemerkbar, wobei deren Summe konstant bleibt. Wahrscheinlich ist aus diesem Grund nur eine geringe Differenz von δ(³¹P) in den Festkörper-NMR-Spektren von **1b**, **1d** zu beobachten.

In einer früheren Arbeit untersuchten wir den Einfluss der Struktur der Heterocyclen **4b–4d** auf die chemische Verschiebung der Phosphoratome. Dafür wurde in erster Näherung die Änderung der Bindungswinkel am Phosphor vernachlässigt. Bekannt ist aber, dass solche Bindungswinkeländerungen den *p*-Charakter der Orbitale am Phosphor beeinflussen [26]. Dies wiederum wirkt sich auf dessen chemische Verschiebung aus [27]. Diese Näherung ist deshalb berechtigt, weil andernfalls für den Siebenring **4d** [23] ein ähnlicher Wert für δ(³¹P) wie für den Sechsring **4c** zu erwarten wäre. Als einziger Strukturparameter, der den gleichen Gang wie die Lage des ³¹P-Signals zeigt, verblieb damit der Torsionswinkel (C–Mn–P–C).

Ein Vergleich der Kristallstrukturen der offenkettigen Komplexe **1b**, **1d** mit den

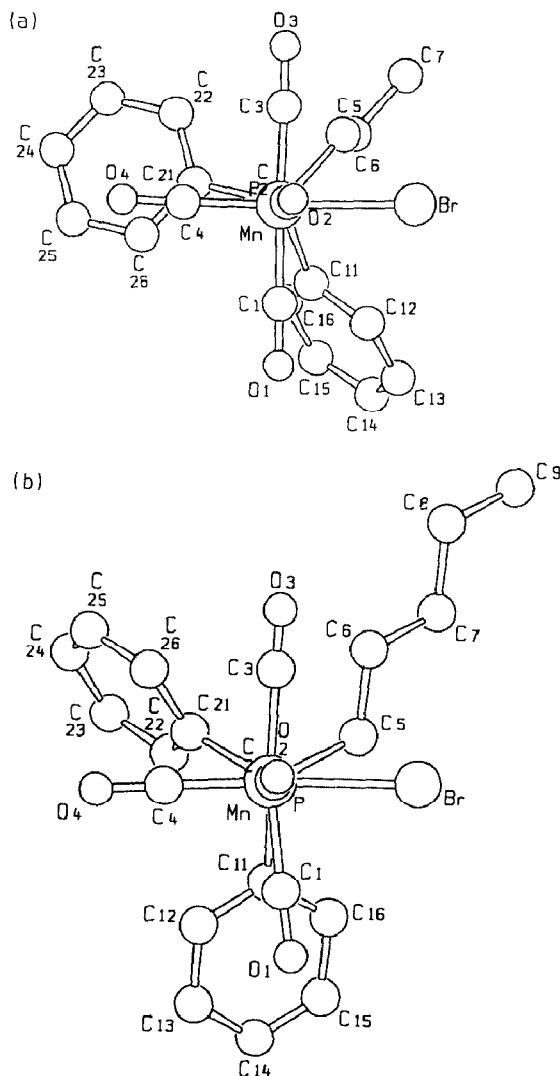


Fig. 1. (a) SCHAKAL-Darstellung von **1b**; (b) SCHAKAL-Darstellung von **1d**.

Phosphametalacycloalkanen **4b–4d** zeigt, dass **1b**, **1d** ebenso wie der Sechsring **4c** eine gestaffelte Anordnung der P–C(Alkyl)-Bindungen in bezug auf die Mn–CO- bzw. Mn–Br-Bindungen aufweisen. Die Stellung der Phenylreste ist in **1b**, **1d** und **4c**, bedingt durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung mit den Carbonylgruppen, sehr ähnlich (vgl. Fig. 1 und 2), wobei einer der Phenylringe ekliptisch zu einer der Carbonylgruppen steht. Im Fünf- und Siebenring **4b**, **4d** dagegen sind die P–C(Alkyl)-Einheiten ekliptisch zu den Mn–CH₂-Bindungen angeordnet (vgl. Fig. 2). Beide Phenylsubstituenten stehen gestaffelt zu den CO-Liganden. Wie dieser Vergleich verdeutlicht, bewirken die Konformationen von **1b**, **1d** und **4c** eine Hochfeldverschiebung der ³¹P-Signale, während diejenigen von **4b**, **4d** eine Tieffeldverschiebung zur Folge haben.

Wir konnten somit zeigen, dass unterschiedliche Konformationen die chemische Verschiebung des Phosphors beeinflussen. Um den gleichen Sachverhalt auch an der

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) von **1b** und **1d** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	1b	1d		1b	1d
Mn–Br	252.77(7)	250.34(8)	Mn–C4	181.1(4)	179.8(5)
Mn–P	235.3(1)	235.8(1)	P–C5	184.1(4)	182.8(4)
Mn–C1	184.1(5)	185.5(5)	P–C11	182.2(4)	182.5(4)
Mn–C2	181.3(5)	183.8(5)	P–C21	181.5(4)	183.1(4)
Mn–C3	183.4(4)	189.6(5)			
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	1b	1d		1b	1d
Br–Mn–P	89.35(3)	90.18(4)	C1–Mn–C4	91.3(2)	93.8(3)
Br–Mn–C1	90.3(1)	83.3(1)	C2–Mn–C3	89.9(2)	86.4(2)
Br–Mn–C2	85.3(1)	86.7(1)	C2–Mn–C4	92.9(2)	92.7(3)
Br–Mn–C3	87.7(1)	88.1(1)	C3–Mn–C4	90.9(2)	94.9(3)
Br–Mn–C4	177.6(1)	176.9(1)	Mn–P–C5	112.4(1)	117.8(1)
P–Mn–C1	91.9(1)	90.6(2)	Mn–P–C11	119.3(1)	110.6(2)
P–Mn–C2	174.2(1)	176.8(1)	Mn–P–C21	111.7(1)	116.6(1)
P–Mn–C3	87.7(1)	92.7(1)	C5–P–C11	101.8(2)	105.2(3)
P–Mn–C4	92.4(1)	90.6(2)	C5–P–C21	105.8(2)	102.5(2)
C1–Mn–C2	90.4(2)	89.8(2)	C11–P–C21	104.6(2)	102.6(2)
C1–Mn–C3	177.8(2)	170.8(2)			
Atome	Torsionswinkel		Atome	Torsionswinkel	
	1b	1d		1b	1d
Br–Mn–P–C5	–48.40(23)	–28.41(21)	Br–Mn–P–C11	+70.56(24)	+92.51(19)
Br–Mn–P–C21	–167.21(22)	–150.81(20)			

chemischen Verschiebung des Kohlenstoffs zu untersuchen, wurden die bereits bekannten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Heterocyclen **4b**, **4c** [14,21–23] nochmals vermessen und deren Zuordnung teilweise berichtigt. Bemerkenswerterweise zeigt das metallbenachbarte Kohlenstoffatom in den Ringen eine ähnliche Abhängigkeit der Lage des ^{13}C -Signals von der Ringgröße wie $\delta(^{31}\text{P})$. So beträgt der Unterschied zwischen dem Fünf- (**4b**) und Sechsring (**4c**) 20 ppm.

Aufgrund anderer Komplexgeometrie wurden auch die W-haltigen Verbindungen **2**, **3** und **5** untersucht. Gegenüber den offenkettigen *cis*- bzw. *trans*-substituierten Verbindungen **2**, **3** ist auch beim Wolfram $\delta(^{31}\text{P})$ des fünfgliedrigen Heterocyclus **5b** tieffeldverschoben, das entsprechende Signal des Sechsrings **5c** liegt bei höherem Feld. Die Kristallstrukturanalyse von **5b** zeigt, dass der Fünfring eine Briefumschlagkonformation mit Atom C3 an der Spitze besitzt (vgl. Fig. 3). Im entsprechenden Phosphamanganacyclopentan **4b** nimmt C4 diese Position ein. Der Unterschied erklärt sich vermutlich durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Cyclopentadienylgruppe und den Phenylliganden im Festkörper [28,29]. In Lösung liegt eine andere Konformation von **5b** vor; dies belegt ein 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum. Durch zweidimensionale ^{13}C - ^1H -Korrelation gelang die Zuordnung der verschiedenen Protonen zu den entsprechenden C-Atomen. Das computersimulierte ^1H -Spektrum weist gute Übereinstimmung mit dem gemessenen auf und liefert die nicht direkt aus dem gemessenen Protonenspektrum erhältlichen

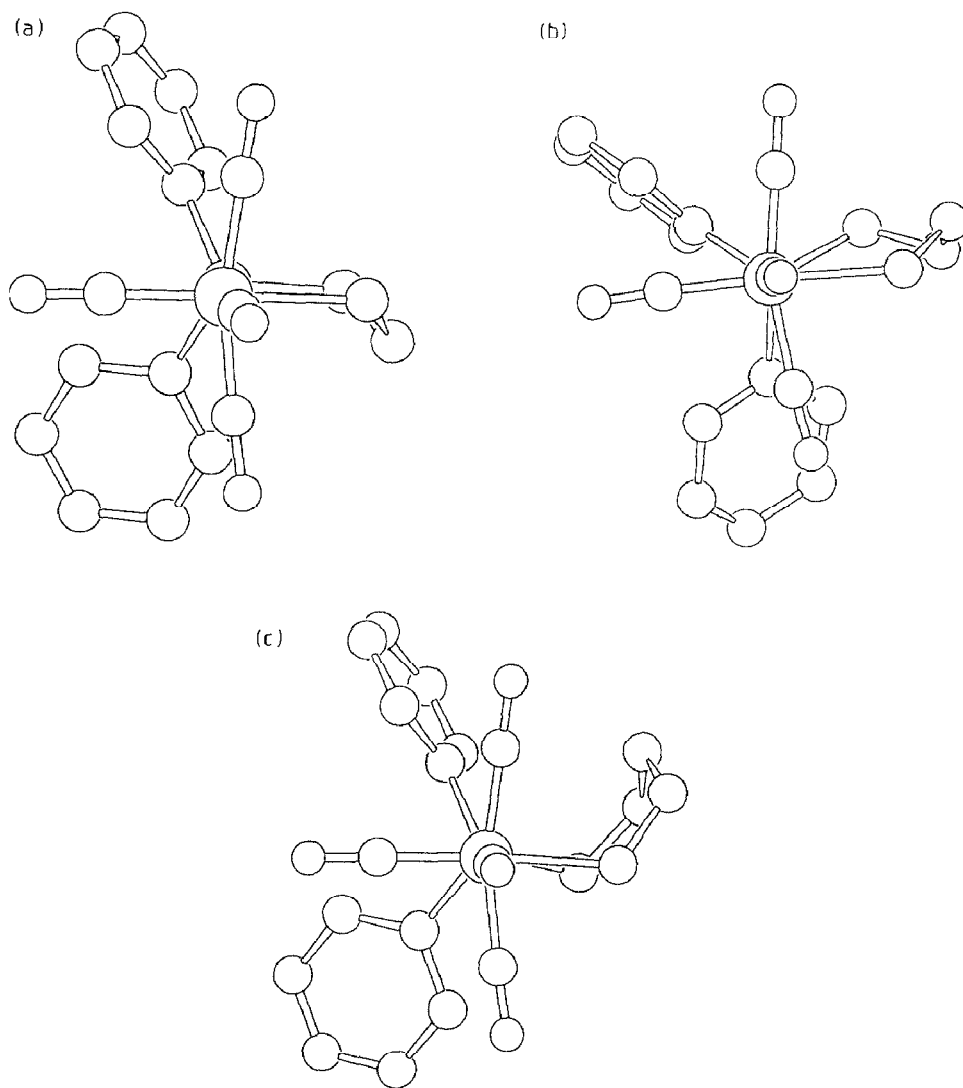


Fig. 2. (a) SCHAKAL-Darstellung von **4b**; (b) SCHAKAL-Darstellung von **4c**; (c) SCHAKAL-Darstellung von **4d**.

Kopplungskonstanten (vgl. Fig. 4). Mit Hilfe der Karplus-Gleichung [30] gewinnt man aus den vicinalen Kopplungskonstanten Konformationsaussagen für **5b**, dem auch in Lösung die Struktur eines Briefumschlags zukommt. Wie bei **4b**, aber im Gegensatz zur Festkörperstruktur befindet sich das Atom C4 an dessen Spitze. In Lösung beträgt der Torsionswinkel (C3–W–P–C5) ca. 3° . Für diese Unterschiede sprechen ausserdem temperaturabhängige ^1H - (80 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. $\delta(^{31}\text{P})$ weist mit 8 ppm Differenz einen deutlichen Unterschied zwischen gelöstem und festem Zustand auf. Bei allen anderen vermessenen Verbindungen **1a–1d**, **2c**, **3a–3c**, **4b**, **4c** und **5c** beträgt diese Differenz maximal 3 ppm, was auf unterschiedliche Messbedingungen zurückzuführen ist. Die mit 8 ppm deutliche, aber dennoch relativ kleine Änderung von $\delta(^{31}\text{P})$ beim Wechsel der Konformation von **5b** zwischen fester und gelöster Phase ist darauf zurückzuführen, dass der

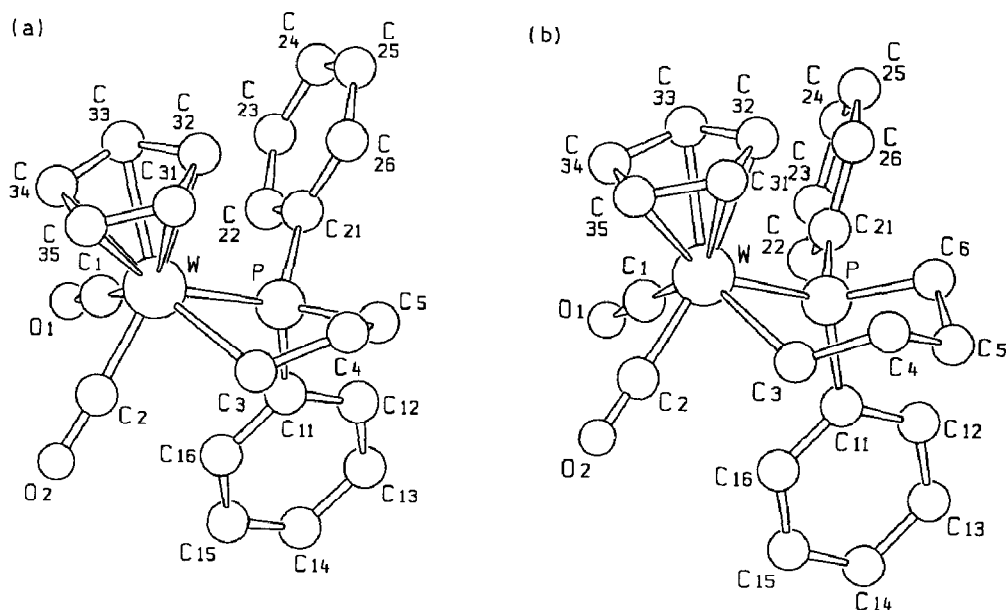


Fig. 3. (a) SCHAKAL-Darstellung von **5b**; (b) SCHAKAL-Darstellung von **5c**.

Phosphor in beiden Fällen eine der Spitze des Briefumschlages gegenüberliegende Position in der durch Wolfram, Phosphor und zwei Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene besetzt (vgl. Fig. 3 und 4). Auf die Weise konnten zwei diskrete Konformere aus dem Pseudorotationscyclus von Cyclopentanen [31,32] nachgewiesen werden.

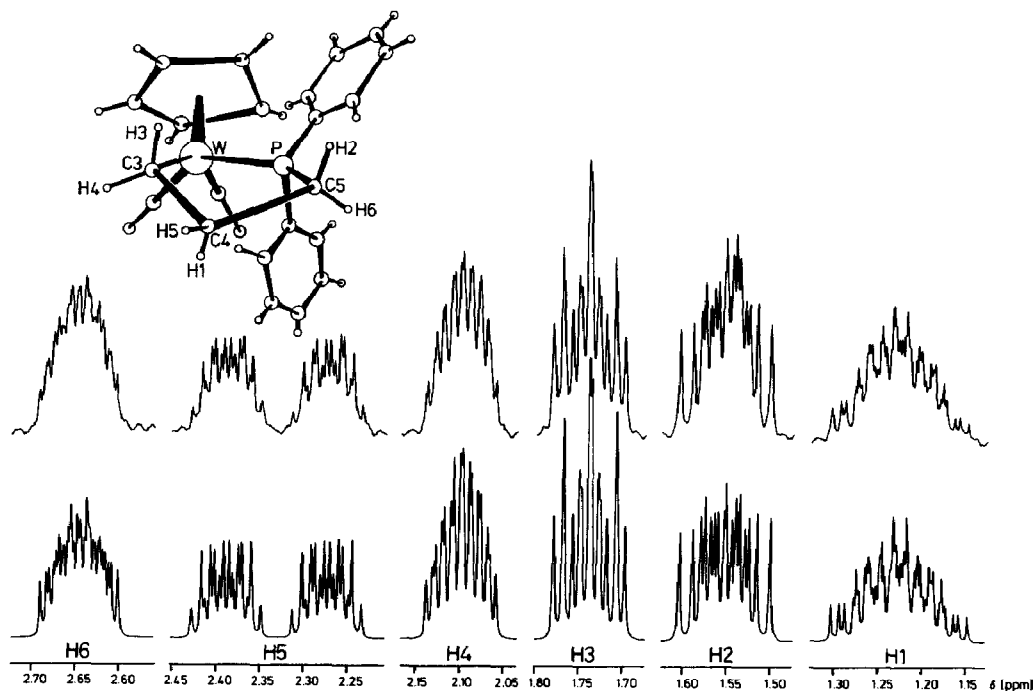


Fig. 4. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Ringprotonen H1–H6 und Strukturmodell (in Lösung) von **5b**.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) von **5b** und **5c** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	5b	5c		5b	5c
W–P	242.7(1)	242.9(2)	W–C35	233.7(6)	234.8(5)
W–C1	194.3(5)	193.9(4)	P–C5	184.5(5)	–
W–C2	188.8(5)	194.7(6)	P–C6	–	182.1(4)
W–C3	228.1(6)	232.8(5)	P–C11	183.3(5)	182.9(4)
W–C31	238.4(6)	238.0(5)	P–C21	183.2(5)	184.1(4)
W–C32	235.7(6)	236.3(5)	C3–C4	153.2(9)	152.1(7)
W–C33	231.2(6)	231.3(4)	C4–C5	150.2(9)	154.5(8)
W–C34	228.0(6)	231.0(5)	C5–C6	–	156.5(7)
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	5b	5c		5b	5c
P–W–C1	77.7(1)	78.9(1)	W–P–C21	114.3(2)	114.2(1)
P–W–C2	108.5(2)	114.2(1)	C5–P–C11	102.3(3)	–
P–W–C3	70.9(2)	75.8(1)	C6–P–C11	–	101.8(2)
W–P–C5	109.2(2)	–	C5–P–C21	107.5(2)	–
W–P–C6	–	115.4(2)	C6–P–C21	–	100.8(3)
W–P–C11	120.7(2)	120.2(1)	C11–P–C21	101.7(2)	101.9(2)
Atome	Torsionswinkel		Atome	Torsionswinkel	
	5b	5c		5b	5c
C3–W–P–C11	+ 90.69(38)	+ 72.13(34)	C3–W–P–C5	– 27.30(43)	–
P–W–C3–C4	+ 48.12(55)	+ 60.42(60)	C3–W–P–C6	–	– 50.38(36)
W–P–C5–C4	+ 6.91(76)	–	C3–W–P–C21	– 147.74(39)	– 166.56(33)
W–P–C6–C5	–	+ 65.47(59)	W–C3–C4–C5	– 60.74(91)	– 78.84(85)
C3–C4–C5–P	+ 29.93(98)	–	C4–C5–C6–P	–	– 64.44(78)
C3–C4–C5–C6	–	+ 65.99(94)			

Das Phosphawolframacyclohexan **5c** besitzt eine Sesselkonformation (vgl. Fig. 3). Wie bei den Phosphamanganacycloalkanen **4b**, **4c** tritt auch bei **5b**, **5c** eine Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor und Wolfram auf (vgl. Tab. 2). Im Einklang mit der Konformationsänderung der W-haltigen Heterocyclen **5b**, **5c** unterscheiden sich die Torsionswinkel (C–W–P–C) erheblich. Die aus den Mn-Heterocyclen **4b**, **4c** gewonnenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{31}P und ^{13}C von der Ringgröße werden auch am Beispiel des Wolframs bestätigt. Die Differenz von $\delta(^{13}\text{C})$ des metallbenachbarten Kohlenstoffatoms von **5b**, **5c** beträgt annähernd 20 ppm.

Es konnte somit an mehreren unterschiedlichen homologen Reihen P-haltiger Metallkomplexe mit verschiedener Geometrie um das Metallatom gezeigt werden, dass unterschiedliche Konformationen deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ zur Folge haben. Dieses Phänomen ist nicht auf phosphansubstituierte Metallkomplexe beschränkt. Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis [33] an Osmacycloalkanen $(\text{OC})_4\text{Os}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 4, 5$) bestätigen die Abhängigkeit von $\delta(^{13}\text{C})$ des metallbenachbarten Kohlenstoffatoms von der Ringgröße. Typischerweise tritt auch hier eine Differenz von 20 ppm zwischen Fünf- und Sechsring auf. Somit kann als Ursache für den Ringeffect eine Veränderung der

Phosphor- d_π -Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Einflüsse der Konformation auf die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ wirken sich somit nur auf die metallbenachbarten Positionen im Ring deutlich aus, während in metallfreien Phosphorheterocyclen wie $\text{ClPO}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ ($n = 2, 3$) der Unterschied zwischen Fünf- und Sechsring von $\delta(^{31}\text{P})$ nur 15 ppm beträgt [34] und damit die Abhängigkeit von der Ringgröße deutlich geringer ist.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argonatmosphäre. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, P_4O_{10} , Molekularsieb 400 pm) und Argon-gesättigt. Diethylether und THF wurden frisch über LiAlH_4 destilliert.

Die Darstellung von **1a–1d** [21–23], **2a–2c** [24], **3a–3c** [35], **4b–4d** [21–23] und **5b, 5c** [24] erfolgte nach literaturbeschriebenen Verfahren.

Bromo(tetracarbonyl)(ethyldiphenylphosphan)mangan(I) (1a). Einwaage 1.19 g (5.55 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{H}$ und 1.50 g (5.55 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 2.05 g (81.5%). Schmp. 83°C . IR (CCl_4 , cm^{-1}): 2090 m, 2024 st, 2006 sst, 1954 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 1.05 (dt, $^3J(\text{P-H})$ 16.7, $^3J(\text{H-H})$ 7.2 Hz; CH_3); 2.63 (m; CH_2); 7.50–7.64 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ (ppm) 38.7 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 7.91 (d, $^2J(\text{P-C})$ 4.0 Hz; CH_3); 22.25 (d, $^1J(\text{P-C})$ 26.2 Hz; PC). ^{31}P -CP/MAS: $\bar{\sigma}$ (ppm) 40.8 (m, $^1J(\text{Mn-P})$ 190 Hz). (Gef.: C, 46.99; H, 3.41; Br, 17.44; Mn, 11.79; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{81}Br) 460. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrMnO}_4\text{P}$ ber.: C, 46.88; H, 3.28; Br, 17.33; Mn, 11.91%; Molmasse 461.13).

Bromo(tetracarbonyl)(diphenylpropylphosphan)mangan(I) (1b). Einwaage 1.66 g (7.28 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{H}$ und 2.00 g (7.28 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 3.08 g (89.1%). Schmp. 118°C . IR (CCl_4 , cm^{-1}): 2089 m, 2024 st, 2006 sst, 1954 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 0.88–1.02 (m; CH_3); 1.11–1.39 (m; PCH_2CH_2); 2.50–2.79 (m; PCH_2); 7.49–7.76 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ (ppm) 35.8 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 15.41 (d, $^3J(\text{P-C})$ 14.7 Hz; CH_3); 17.25 (d, $^2J(\text{P-C})$ 3.6 Hz; PCC); 30.75 (d, $^1J(\text{P-C})$ 24.6 Hz; PC). ^{31}P -CP/MAS: $\bar{\sigma}$ (ppm) 34.6 (m, $^1J(\text{Mn-P})$ 210 Hz). (Gef.: C, 47.86; H, 3.78; Br, 16.53; Mn, 11.96; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{81}Br) 474. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrMnO}_4\text{P}$ ber.: C, 48.03; H, 3.60; Br, 16.82; Mn, 11.56%; Molmasse 475.17).

Bromo(butyldiphenylphosphan)(tetracarbonyl)mangan(I) (1c). Einwaage 1.76 g (7.28 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{H}$ und 2.00 g (7.28 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 3.24 g (91.0%). Schmp. 86°C . IR (CCl_4 , cm^{-1}): 2089 m, 2024 st, 2007 sst, 1954 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 0.48–1.02 (m; CH_3); 1.04–1.88 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.45–2.95 (m; PCH_2); 7.32–7.97 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ (ppm) 37.0 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 13.24 (s; CH_3); 23.75 (d; $^3J(\text{P-C})$ 14.3 Hz; PCCC); 25.42 (d, $^2J(\text{P-C})$ 3.4 Hz; PCC); 28.33 (d, $^1J(\text{P-C})$ 25.4 Hz; PC). ^{31}P -CP/MAS: $\bar{\sigma}$ (ppm) 34.5 (m, $^1J(\text{Mn-P})$ 210 Hz). (Gef.: C, 48.63; H, 3.87; Br, 16.66; Mn, 11.01; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{81}Br) 488. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrMnO}_4\text{P}$ ber.: C, 49.11; H, 3.92; Br, 16.33; Mn, 11.23%; Molmasse 489.18).

Bromo(tetracarbonyl)(pentyldiphenylphosphan)mangan(I) (1d). Einwaage 1.87 g (7.28 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{H}$ und 2.00 g (7.28 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$. Ausbeute 3.57 g (97.5%). Schmp. 65°C . IR (CCl_4 , cm^{-1}): 2089 m, 2024 st, 2006 sst, 1954 st ($\text{C}\equiv\text{O}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.78–0.85 (m; CH_3); 1.05–1.79 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.40–2.87 (m; PCH_2); 7.49–7.76 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 36.8 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 13.61 (s; CH_3); 21.88 (s; PCCCC); 23.04 (d; $^2J(\text{P-C})$ 3.2 Hz; PCC); 28.60 (d, $^1J(\text{P-C})$ 25.2 Hz; PC); 32.78 (d, $^3J(\text{P-C})$ 13.3 Hz; PCCC). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 37.4 (m, $^1J(\text{Mn-P})$ 210 Hz). (Gef.: C, 50.24; H, 4.28; Br, 16.07; Mn, 11.10; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{81}Br) 502. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrMnO}_4\text{P}$ ber.: C, 50.12; H, 4.20; Br, 15.88; Mn, 10.92%; Molmasse 503.22).

cis-Dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)(ethyldiphenylphosphan)wolfram(II) (2a). Einwaage 1.70 g (4.60 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 1.07 g (5.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{H}$. Ausbeute 1.92 g (75.1%). Schmp. 180°C (Zers.). IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1957 sst, 1864 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.08 (dt, $^3J(\text{P-H})$ 16.9, $^3J(\text{H-H})$ 7.4 Hz; CH_3); 2.55 (m; CH_2); 5.46 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.35–7.66 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 15.8 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 264.4 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 9.50 (d, $^2J(\text{P-C})$ 3.2 Hz; CH_3); 21.79 (d, $^1J(\text{P-C})$ 30.2; PC); 92.99 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). (Gef.: C, 45.66; H, 3.52; Cl, 6.57; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl) 554. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClO}_2\text{PW}$ ber.: C, 45.47; H, 3.63; Cl, 6.39%; Molmasse 554.7).

cis-Dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)(diphenylpropylphosphan)wolfram(II) (2b). Einwaage 2.10 g (5.70 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 1.40 g (6.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{H}$. Ausbeute 2.68 (82.6%). Schmp. 168°C . IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1957 sst, 1863 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.98 (m; CH_3); 1.2–1.7 (m; PCH_2CH_2); 2.2–2.9 (m; PCH_2); 5.46 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.30–7.62 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 12.2 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 268.3 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 15.59 (d, $^3J(\text{P-C})$ 14.7 Hz; CH_3); 18.74 (d, $^2J(\text{P-C})$ 2.6; PCC); 30.57 (d, $^1J(\text{P-C})$ 28.8; PC); 92.99 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). (Gef.: C, 46.42; H, 3.86 Cl, 6.09; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl) 568. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClO}_2\text{PW}$ ber.: C, 46.47; H, 3.90; Cl, 6.23%; Molmasse 568.7).

cis-(Butyldiphenylphosphan)dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram(II) (2c). Einwaage 3.10 g (8.38 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 2.20 g (9.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{H}$. Ausbeute 4.28 g (87.6%). Schmp. 160°C . IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1957 sst, 1864 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.88 (m; CH_3); 1.3–1.7 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.3–2.9 (m; PCH_2); 5.45 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.30–7.70 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 12.7 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 264.4 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 16.63 (s; CH_3); 23.99 (d, $^3J(\text{P-C})$ 13.9 Hz; PCCCC); 27.07 (d, $^2J(\text{P-C})$ 2.6, PCC); 28.06 (d, $^1J(\text{P-C})$ 29.2; PC); 93.00 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 12.2 (Gef.: C, 47.32; H, 4.07; Cl, 5.99; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl) 582. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{PW}$ ber.: C, 47.41; H, 4.15; Cl, 6.08%; Molmasse 582.7).

trans-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethyldiphenylphosphan)methylwolfram(II) (3a). Einwaage 0.80 g (1.44 mmol) **2a**, 132 g 1-proz. Natriumamalgam und 1 ml (1.60 mmol) Methyljodid. Ausbeute 0.40 g (52.0%). Schmp. 122°C . IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1923 st, 1831 sst ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.50 (d, $^3J(\text{P-H})$ 2.8 Hz; WCH_3); 1.01 (dt, $^3J(\text{P-H})$ 17.7, $^3J(\text{H-H})$ 7.5; PCH_2CH_3) 2.5–3.1 (m; PCH_2); 4.71 (d, $^3J(\text{P-H})$ 2.3 Hz; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.25–7.64 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 30.3 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 247.8 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) –31.12 (d, $^2J(\text{P-C})$ 9.7 Hz; WC); 9.00 (d, $^2J(\text{P-C})$ 1.6 Hz; PCC); 27.92 (d, $^1J(\text{P-C})$ 36.7; PC); 90.44 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 32.7. (Gef.: C, 49.30; H,

4.34; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W) 534. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{PW}$ ber.: C, 49.46; H, 4.34%; Molmasse 534.3).

trans-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(diphenylpropylphosphan)wolfram(II) (3b). Einwaage 0.77 g (1.35 mmol) **2b**, 125 g 1-proz. Natriumamalgam und 0.95 ml (1.53 mmol) Methyljodid. Ausbeute 0.45 g (60.8%). Schmp. 142°C . IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1923 st, 1832 sst ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.47 (d, $^3J(\text{P-H})$ 2.6 Hz; WCH_3); 0.95 (m; CH_3); 1.36 (m; PCH_2CH_2); 2.66 (m; PCH_2); 4.69 (d; $^3J(\text{P-H})$ 1.1 Hz; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.34–7.51 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 26.2 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 246.5 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) –31.11 (d, $^2J(\text{P-C})$ 9.7 Hz; WC); 15.73 (d, $^3J(\text{P-C})$ 15.9 Hz; PCCC); 18.36 (s; PCC); 36.84 (d, $^1J(\text{P-C})$ 35.5 Hz; PC); 90.47 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 29.7. (Gef.: C, 50.43; H, 4.71; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W) 548. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PW}$ ber.: C, 50.39; H, 4.60%; Molmasse 548.3).

trans-(Butyldiphenylphosphan)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylwolfram(II) (3c). Einwaage 2.00 g (3.43 mmol) **2c**, 315 g 1-proz. Natriumamalgam und 2.35 ml (3.77 mmol) Methyljodid. Ausbeute 0.80 g (41.5%). Schmp. 93°C . IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1923 st, 1832 sst ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.48 (d, $^3J(\text{P-H})$ 2.8 Hz; WCH_3); 0.84 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.2–1.4 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 2.70 (m; PCH_2); 4.70 (d; $^3J(\text{P-H})$ 1.8 Hz; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.38–7.52 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 27.0 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 247.8 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) –31.11 (d, $^2J(\text{P-C})$ 9.9 Hz; WC); 13.57 (s; PCCCC); 23.99 (d, 14.7 Hz; PCCC); 24.35 (s; PCC); 34.16 (d, $^1J(\text{P-C})$ 35.7; PC); 90.46 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 26.7. (Gef.: C, 51.34; H, 5.09; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W) 562. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PW}$ ber.: C, 51.26; H, 4.84%; Molmasse 562.3).

2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan (4b) [21]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 16.9 (d, $^2J(\text{P-C})$ 6.0 Hz; MnCC); 30.4 (d, $^2J(\text{P-C})$ 14.5 Hz; CCC); 34.4 (d, $^1J(\text{P-C})$ 28.8 Hz; PCC). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 83.1.

2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan (4c) [21]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 1.7 (d, $^2J(\text{P-C})$ 15.1 Hz; MnCC); 26.5 (s; PCC); 27.6 (d, $^1J(\text{P-C})$ 24.8 Hz; PCC); 29.1 (d, $^3J(\text{P-C})$ 7.3 Hz; MnCC). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 40.3.

2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopentan (5b) [24]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.23 (m, $^2J(\text{H1-H5})$ –12.80, $^3J(\text{H1-H2})$ 11.47, $^3J(\text{H1-H3})$ 11.57, $^3J(\text{H1-H4})$ 3.89, $^3J(\text{H1-H6})$ 6.17, $^3J(\text{P-H1})$ 16.35 Hz); 1.55 (m, $^2J(\text{H2-H6})$ –14.04, $^3J(\text{H2-H5})$ 6.06, $^2J(\text{P-H2})$ –9.71 Hz); 1.74 (m, $^2J(\text{H3-H4})$ –12.45, $^3J(\text{H3-H5})$ 4.30, $^3J(\text{P-H3})$ 4.24 Hz); 2.10 (m, $^3J(\text{H5-H6})$ 4.29, $^3J(\text{P-H5})$ 45.93 Hz); 2.65 (m, $^2J(\text{P-H6})$ 4.29 Hz); 4.87 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.2–7.6 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 63.9 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 312.9 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.57 (d, $^2J(\text{P-C})$ 9.7 Hz; WCC); 33.42 (d, $^2J(\text{P-C})$ 17.1 Hz; CCC); 37.26 (d, $^1J(\text{P-C})$ 30.2 Hz; PCC); 90.47 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). $^{31}\text{P-CP/MAS}$: $\bar{\sigma}$ (ppm) 72.8.

2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclohexan (5c). Einwaage 1.06 g (1.7 mmol) $\text{Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{WPPH}_2(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ in 200 ml THF, 221.8 g 1-proz. Natriumamalgam. Ausbeute 0.68 g (72%). Schmp. 188°C (Zers.). IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 1920 sst, 1830 st ($\text{C}\equiv\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.8–3.0 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 5.18 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 7.0–7.7 (m; C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ (ppm) 12.4 (s und d, $^1J(^{183}\text{W-P})$ 286.3 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}$

Tabelle 3

Kristall- und Messdaten von **1b**, **1d** und **5b**, **5c**

	1b	1d	5b	5c
Formel	C ₁₉ H ₁₇ BrMnO ₄ P	C ₂₁ H ₂₁ BrMnO ₄ P	C ₂₂ H ₂₁ O ₂ PW	C ₂₃ H ₂₃ O ₂ PW
Molmasse	475.17	503.22	532.24	546.26
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Gitterkonstanten:				
<i>a</i>	983.4(2) pm	959.3(4) pm	824.6(3) pm	837.1(2) pm
<i>b</i>	1645.8(5) pm	874.6(4) pm	1434.7(4) pm	1471.9(3) pm
<i>c</i>	2454.2(5) pm	2715.7(5) pm	1631.3(4) pm	1634.2(3) pm
α	90°	90°	90°	90°
β	90°	98.11(3)°	91.16(4)°	91.25(3)°
γ	90°	90°	90°	90°
Zellvolumen	3972.0 × 10 ⁶ pm ³	2255.7 × 10 ⁶ pm ³	1929.6 × 10 ⁶ pm ³	2013.2 × 10 ⁶ pm ³
Dichte $d_{\text{ber.}}$	1.589 g/cm ³	1.482 g/cm ³	1.832 g/cm ³	1.802 g/cm ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	8	4	4	4
<i>F</i> (000)	1904	1016	1032	1064
μ (Mo- <i>Kα</i>)	27.3 cm ⁻¹	24.1 cm ⁻¹	62.1 cm ⁻¹	59.5 cm ⁻¹
Strahlung(Graphit-monochromator)	Mo- <i>Kα</i>	Mo- <i>Kα</i>	Mo- <i>Kα</i>	Mo- <i>Kα</i>
Messbereich $\theta_{\text{max.}}$	24°	25°	24°	24°
Scan	ω/θ	ω/θ	ω/θ	ω/θ
Gesamtzahl der Reflexe	3514	3913	3155	3289
Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	1718	2186	2380	2660
Verfeinerte Parameter	235	253	235	244
<i>R</i>	0.035	0.037	0.029	0.026
<i>R_w</i>	0.038	0.039	0.032	0.033

NMR (CDCl₃): δ (ppm) – 16.79 (d, ²*J*(P–C) 23.0 Hz; WCC); 26.49 (s; PCC); 29.41 (d, ¹*J*(P–C) 27.0; PCC); 32.11 (d, ²*J*(P–C) 8.1 Hz; WCC); 91.11 (s; η^5 -C₅H₅). ³¹P-CP/MAS: $\bar{\sigma}$ (ppm) 15.2 (Gef.: C, 50.36; H, 4.31; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200°C), 546 (bez. auf ¹⁸⁴W). C₂₃H₂₃O₂PW ber.: C, 50.57; H, 4.24%; Molmasse, 546.3).

Kristallstrukturen von **1b**, **1d** und **5b**, **5c** *

Kristalle von **1b** und **1d** wurden aus n-Pentan bei Raumtemperatur erhalten, diejenigen von **5b** und **5c** aus n-Hexan/Diethylether 1/1 bei 7°C, und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf–Nonius vermessen. Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden [36] und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen [37] vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (ausser H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [38] durchgeführt. Die berechneten H-Atompositionen wurden nur in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Tab. 3 enthält die wichtigsten Kristalldaten,

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum für Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54154, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 4

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} ($\text{\AA}^2$) der Atome von **1b** und **1d**;
 $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom Verbindung 1b					Verbindung 1d				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Br	−0.01425(7)	0.31283(4)	0.43413(3)	0.046(1)		0.08696(7)	−0.00238(8)	0.17268(2)	0.058(1)
Mn	−0.2577(1)	0.34382(6)	0.45979(4)	0.032(1)		0.19439(8)	0.0262(1)	0.09436(3)	0.038(1)
P	−0.2918(2)	0.4004(1)	0.37278(6)	0.030(1)		0.2941(1)	0.2620(2)	0.12304(5)	0.036(1)
O1	−0.3441(6)	0.1792(3)	0.4219(2)	0.071(4)		0.4283(5)	−0.1460(5)	0.1532(2)	0.074(3)
O2	−0.1835(5)	0.2770(3)	0.5675(2)	0.059(3)		0.0540(5)	−0.2654(5)	0.0624(2)	0.074(3)
O3	−0.1653(6)	0.5068(4)	0.4964(3)	0.074(4)	−	0.0711(4)	0.1616(5)	0.0494(2)	0.062(3)
O4	−0.5362(5)	0.3829(3)	0.4950(2)	0.061(4)		0.3335(5)	0.0441(5)	0.0047(2)	0.071(3)
C1	−0.3103(7)	0.2424(4)	0.4362(3)	0.042(4)		0.3433(6)	−0.0785(7)	0.1304(2)	0.049(3)
C2	−0.2133(7)	0.3023(4)	0.5259(3)	0.046(4)		0.1104(6)	−0.1569(7)	0.0747(2)	0.051(3)
C3	−0.1990(7)	0.4442(4)	0.4821(3)	0.042(4)		0.0243(6)	0.1194(7)	0.0650(2)	0.046(3)
C4	−0.4297(7)	0.3675(4)	0.4809(3)	0.038(4)		0.2788(6)	0.0394(7)	0.0394(2)	0.049(3)
C5	−0.1564(7)	0.4723(4)	0.3539(3)	0.036(4)		0.2028(6)	0.3732(7)	0.1657(2)	0.044(3)
C6	−0.1614(7)	0.5058(5)	0.2959(3)	0.047(4)		0.0557(6)	0.4222(7)	0.1436(2)	0.047(3)
C7	−0.0435(8)	0.5633(5)	0.2859(3)	0.059(5)	−	0.0122(6)	0.5286(7)	0.1787(2)	0.053(4)
C8	−	−	−	−	−	0.1596(7)	0.5810(8)	0.1561(3)	0.065(5)
C9	−	−	−	−	−	0.2292(7)	0.678(1)	0.1914(3)	0.086(6)
C11	−0.2965(6)	0.3336(4)	0.3136(3)	0.035(3)		0.4719(5)	0.2340(7)	0.1557(2)	0.041(3)
C12	−0.2090(7)	0.2687(4)	0.3106(3)	0.046(4)		0.5738(6)	0.1778(8)	0.1289(2)	0.050(4)
C13	−0.1948(8)	0.2234(5)	0.2639(3)	0.063(5)		0.7070(6)	0.1442(9)	0.1526(3)	0.066(5)
C14	−0.2699(9)	0.2424(5)	0.2189(3)	0.064(5)		0.7398(7)	0.169(1)	0.2021(3)	0.079(6)
C15	−0.3600(8)	0.3042(5)	0.2203(3)	0.061(6)		0.6438(7)	0.226(1)	0.2286(3)	0.085(7)
C16	−0.3734(8)	0.3512(5)	0.2673(3)	0.048(4)		0.5064(6)	0.2587(9)	0.2060(2)	0.065(5)
C21	−0.4494(6)	0.4574(4)	0.3692(3)	0.041(3)		0.3209(6)	0.4033(7)	0.0755(2)	0.042(3)
C22	−0.4514(7)	0.5409(4)	0.3761(3)	0.042(4)		0.4233(6)	0.5156(7)	0.0862(2)	0.052(3)
C23	−0.5746(8)	0.5817(4)	0.3780(3)	0.053(4)		0.4397(7)	0.6298(7)	0.0514(3)	0.066(5)
C24	−0.6934(7)	0.5413(5)	0.3742(3)	0.057(5)		0.3535(7)	0.6307(8)	0.0064(2)	0.067(4)
C25	−0.6935(7)	0.4576(5)	0.3682(3)	0.057(5)		0.2528(7)	0.5215(8)	−0.0044(2)	0.065(4)
C26	−0.5717(7)	0.4172(4)	0.3657(3)	0.047(4)		0.2353(6)	0.4077(7)	0.0300(2)	0.049(4)

Messbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Die Lageparameter der Verbindungen **1b**, **1d** finden sich in Tab. 4, diejenigen von **5b**, **5c** in Tab. 5.

IR-, NMR-*, Massenspektren und Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: Bruker IFS 48. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.13 und 20.15 MHz) und Bruker Cryospec WM 400 (400 MHz); int. Standard CDCl_3 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.391 MHz); ext. Standard 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$; Messtemperatur 243 K. ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektren (CP/MAS): Bruker MSL 200 (81 MHz), Multikernspektrometer mit wide-bore-Magnet 4.7 T, Aspect 3000 Computer; Rotoren aus Al_2O_3 (Rotationsgeschwindigkeit 0.7–4.0 kHz); ext. Standard $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; der Fehler in den Kopplungskonstanten beträgt ca. 20 Hz. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Elementaranalysator Carlo Erba, Modell 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000 (Metallbestimmungen).

* Weitere Einzelheiten zu den Festkörper-NMR-Spektren können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 5

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ der Atome von **5b** und **5c**;

$$U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Atom	Verbindung 5b				Verbindung 5c			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
W	0.92077(4)	0.82466(2)	0.81069(2)	0.050(1)	0.86736(3)	0.35982(2)	0.15292(2)	0.025(1)
P	0.8241(2)	0.8125(2)	0.6696(1)	0.041(1)	0.8172(2)	0.3814(1)	0.2974(1)	0.025(1)
O1	0.5454(6)	0.8170(5)	0.8306(4)	0.064(4)	0.4965(6)	0.3715(5)	0.1488(4)	0.058(4)
O2	0.8765(8)	0.6347(4)	0.8973(4)	0.065(4)	0.8029(8)	0.5284(4)	0.0428(4)	0.066(4)
C1	0.6870(9)	0.8200(6)	0.8229(5)	0.046(4)	0.6360(9)	0.3661(5)	0.1520(4)	0.035(4)
C2	0.8948(9)	0.7076(6)	0.8617(4)	0.042(5)	0.8223(9)	0.4663(6)	0.0855(5)	0.038(4)
C3	1.094(1)	0.7325(7)	0.7396(5)	0.059(6)	1.0516(9)	0.4701(6)	0.1941(5)	0.045(5)
C4	1.143(1)	0.7754(7)	0.6578(6)	0.068(6)	1.177(1)	0.4508(7)	0.2603(5)	0.047(5)
C5	0.998(1)	0.7908(7)	0.6027(5)	0.066(7)	1.109(1)	0.4562(6)	0.3472(6)	0.054(5)
C6	—	—	—	—	0.9929(9)	0.3756(6)	0.3649(5)	0.039(4)
C11	0.6822(9)	0.7201(5)	0.6387(4)	0.042(4)	0.7208(9)	0.4854(5)	0.3326(4)	0.028(4)
C12	0.627(1)	0.7143(6)	0.5573(5)	0.056(5)	0.707(1)	0.5008(6)	0.4168(5)	0.045(5)
C13	0.523(1)	0.6462(7)	0.5313(5)	0.060(6)	0.629(1)	0.5762(6)	0.4444(5)	0.055(7)
C14	0.471(1)	0.5799(6)	0.5856(5)	0.057(5)	0.5609(9)	0.6400(6)	0.3881(5)	0.042(4)
C15	0.523(1)	0.5834(6)	0.6663(6)	0.057(5)	0.576(1)	0.6239(5)	0.3056(5)	0.042(5)
C16	0.630(1)	0.6525(6)	0.6923(5)	0.047(5)	0.6551(9)	0.5481(5)	0.2778(5)	0.031(4)
C21	0.719(1)	0.9168(5)	0.6311(5)	0.046(5)	0.6909(8)	0.2929(5)	0.3425(4)	0.028(4)
C22	0.552(1)	0.9229(6)	0.6381(5)	0.054(5)	0.5322(9)	0.3091(5)	0.3626(5)	0.041(4)
C23	0.473(1)	1.0054(7)	0.6170(6)	0.068(6)	0.440(1)	0.2425(6)	0.3991(5)	0.047(5)
C24	0.555(1)	1.0798(7)	0.5901(6)	0.081(8)	0.505(1)	0.1598(6)	0.4164(5)	0.052(5)
C25	0.721(2)	1.0735(7)	0.5816(7)	0.091(9)	0.662(1)	0.1409(6)	0.3937(5)	0.049(5)
C26	0.805(1)	0.9921(7)	0.6025(6)	0.070(6)	0.7534(9)	0.2066(5)	0.3575(5)	0.038(4)
C31	1.168(1)	0.9074(7)	0.8355(7)	0.070(8)	1.104(1)	0.2814(6)	0.1168(6)	0.052(5)
C32	1.059(1)	0.9668(6)	0.7930(6)	0.065(6)	1.027(1)	0.2293(6)	0.1757(6)	0.048(5)
C33	0.923(1)	0.9811(6)	0.8447(5)	0.054(5)	0.878(1)	0.2032(5)	0.1428(5)	0.043(5)
C34	0.951(1)	0.9306(7)	0.9141(6)	0.070(6)	0.862(1)	0.2399(6)	0.0618(5)	0.044(5)
C35	1.100(1)	0.8849(7)	0.9102(6)	0.075(6)	1.004(1)	0.2884(6)	0.0468(6)	0.047(5)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. J. Strähle und Herrn Dr. W. Hiller für die hilfreiche Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen.

Literatur

- 1 E. Lindner, V. Käss und H.A. Mayer, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 E. Lindner, Adv. Heterocycl. Chem., 39 (1986) 237.
- 3 B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, R.M. Slade und R.F. Stainbank, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (1971) 881.
- 4 L.S. Meriwether und J.R. Leto, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3192.
- 5 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organomet. Chem., 169 (1979) 107.
- 6 H.J.R. de Boer, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem., 336 (1987) 447.

- 7 P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1435.
- 8 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 9 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 73.
- 10 P.D. Ellis, G.E. Maciel und J.W. McIver Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4069.
- 11 J.R. van Wazer, C.S. Ewig und R. Ditchfield, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 2222.
- 12 U. Fleischer, M. Schindler und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6337.
- 13 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 14 E. Lindner und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C47.
- 15 A.L. Baumstark, P. Balakrishnan, M. Dotrong, C.J. McCloskey, M.G. Oakley und D.W. Boykin, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1059.
- 16 H. Cerfontain, C. Kruk, R. Rexwinkel und F. Stunnenberg, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 2234.
- 17 K.S. Dhimi und J.B. Stothers, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 479.
- 18 D.B. Chesnut, D.W. Wright und R.A. Macphail, *Chem. Phys. Lett.*, 151 (1988) 415.
- 19 C.H. Bushweller, S. Hoogasian, A.D. English, J.S. Miller und M.Z. Lourandos, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3448.
- 20 C.H. Bushweller, C.D. Rithner und D.J. Butcher, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1967.
- 21 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 22 E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 317.
- 23 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3855.
- 24 E. Lindner, G. Funk und F. Bouachir, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2653.
- 25 D.G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2254.
- 26 S.O. Grim und R.C. Barth, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 327.
- 27 J.R. van Wazer, C.F. Callis, J.N. Schoolery und R.C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5715.
- 28 P.D. Brotherton, C.L. Raston, A.H. White und S.B. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1193.
- 29 G.A. Carriedo, V. Riera, M. Luz Rodriguez und J.C. Jeffery, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 139.
- 30 K.N. Slessor und A.S. Tracey, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2874.
- 31 K.S. Pitzer und W.E. Donath, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3213.
- 32 C. Altona und M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8205.
- 33 E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, 8 (1989) 2355.
- 34 R.A.Y. Jones und A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4376.
- 35 T.A. George und C.D. Sterner, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 165.
- 36 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- 37 B.A. Frenz und Ass. Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, Structure Determination Package (VAXSDP).
- 38 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., A*, 39 (1983) 158.