

Mathias Höfler und Manfred Schnitzler

Austauschreaktionen an komplexgebundenen Liganden von Elementen der V. Hauptgruppe, III¹⁾

Spaltungsreaktionen der P—N-Bindungen in Cyclopentadienyl-dicarbonyl-bis(diäthylamino)phenylphosphin-mangan(I)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 22. November 1971)

Unter Spaltung der P—N-Bindungen im photochemisch dargestellten $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2)$ (1) durch Halogenwasserstoffsäuren HX (X = Cl, Br, J) werden die entsprechenden Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhX}_2)$ (3–5) dargestellt. Versuche mit verschiedenen Fluorierungsmitteln führen zur Darstellung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhFN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)$ (6) und $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhF}_2)$ (8). Die IR-Spektren der neuen Verbindungen im ν_{CO} -Bereich werden angegeben und diskutiert. Für die beschriebenen Austauschreaktionen werden Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.

Exchange Reactions at Complexed Ligands of Elements of Group VB, III¹⁾

Cleavage of the P—N Bonds in Cyclopentadienyl-dicarbonyl-bis(diethylamino)phenylphosphine-manganese(I)

The cleavage of the P—N bonds in the photochemically prepared $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2)$ (1) by the acids HX (X = Cl, Br, J) yields the complexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhX}_2)$ (3–5). Experiments with several fluorinating reagents lead to the preparation of the compounds $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhFNET}_2)$ (6) and $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhF}_2)$ (8). The i.r. spectra of the new compounds in the ν_{CO} -region are reported and discussed. Reaction mechanisms of the exchange reactions are proposed.

Trotzdem die Darstellung von $\text{O}=\text{PCl}_2\text{F}$ durch Umsetzung von $\text{O}=\text{PF}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ mit HCl bereits seit längerer Zeit bekannt ist²⁾, fand diese Methode zur Knüpfung von Halogen-Phosphor-Bindungen erst in neuerer Zeit weitere Verwendung. So wurde gefunden, daß sie sich auch sehr gut zur Darstellung von gemischten Phosphorhalogeniden, wie z. B. PF_2X (X = Cl, J), eignet³⁾. In jüngster Zeit erwies sich nun, daß diese Reaktion auch auf Difluoraminophosphin-Komplexe, z. B. $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_4$, übertragbar ist⁴⁾.

Vor kurzem berichteten wir über eine neue Methode zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PX}_3$ -Komplexen (X = Cl, Br, J) ausgehend von $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3)$ und

¹⁾ II. Mittel.: M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. 104, 3117 (1971).

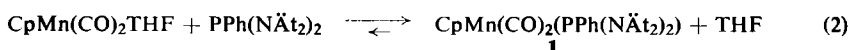
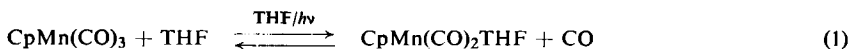
²⁾ Z. Skrowaczewska und P. Mastalerz, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 29, 415 (1955), C. A. 50, 7075a (1956).

³⁾ R. G. Cavell, J. chem. Soc. [London] 1964, 1992.

⁴⁾ Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, Angew. Chem. 81, 533 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 522 (1969).

dem entsprechenden Halogenwasserstoff⁵⁾. Die Ergebnisse dieser Arbeit veranlaßten uns, unsere Untersuchungen auf Metallkomplexe des Phenyl-bis(diäthylamino)phosphins, $\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$, auszudehnen. Im Interesse großer Anwendungsbreite wählten wir als Ausgangssubstanz $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2)$ ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$); denn hier liegt eine besonders stabile $\text{Mn}-\text{P}$ -Bindung vor.

Den Ausgangskomplex bereiteten wir durch Umsetzung des photochemisch dargestellten $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ -Komplexes mit dem Phosphinliganden^{6,7)} gemäß:



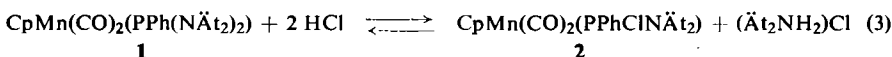
Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man in guter Ausbeute (85%) eine gelbe, kristalline Substanz. Der diamagnetische Komplex ist in festem Zustand gegenüber Luft und Wasser stabil. Er ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (außer Pentan) leicht löslich. Bei 90° läßt er sich — wenn auch sehr langsam — sublimieren.

Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2)$ (1) mit HX

Bei den Umsetzungen von **1** mit den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HJ wurden zwei Methoden angewendet:

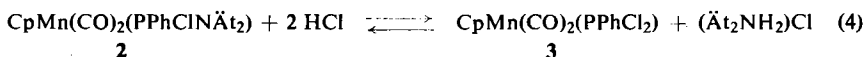
a) Umsetzung des Aminophosphin-Komplexes in einem Lösungsmittel unter Durchleiten des gasförmigen Halogenwasserstoffs; b) Umsetzung des Aminophosphin-Komplexes mit dem flüssigen Halogenwasserstoff.

Zu a): Beim Durchleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff durch eine Pentanlösung von **1** bei 36° kann nach 12 Stdn. nur ein Gemisch von Ausgangssubstanz und Mono-Austauschprodukt **2** isoliert werden:



Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel führt bei 76° und 12 Stdn. Reaktionsdauer zum gleichen Ergebnis.

Wird die Reaktion in CCl_4 jedoch bei -10° durchgeführt, so erhält man bereits nach 4 Stdn. ein Gemisch aus Mono- (**2**) und Di-Austauschprodukt (**3**) im Verhältnis 55 : 45. Auch durch Verlängerung der Reaktionszeit kann jedoch die Ausbeute an Di-Austauschprodukt nicht erhöht werden.



Die mit der Temperaturänderung beobachtete Gleichgewichtsverschiebung zum vollausgetauschten Produkt führen wir hauptsächlich auf eine Erhöhung der HCl-Konzentration sowie auf eine Erniedrigung der Löslichkeit des Ammoniumsalzes zurück.

⁵⁾ M. Höfler und W. Marre, *Angew. Chem.* **83**, 174 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 187 (1971).

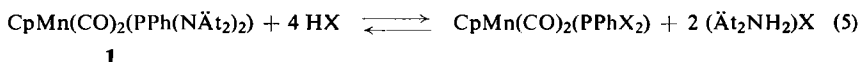
⁶⁾ W. Strohmeier, C. Barbeau und D. v. Hobe, *Chem. Ber.* **96**, 3254 (1963).

⁷⁾ M. Herberhold, Dissertation, Univ. München 1963.

Um die Umkehrbarkeit der Reaktionen (3) und (4) sicherzustellen, wurde reines **3** mit $(\ddot{A}_2\text{NH}_2)\text{Cl}$ 10 Stdn. in CCl_4 unter Rückfluß erhitzt. Gleichzeitiges Durchleiten von N_2 diente der Entfernung des entstehenden HCl . Im Reaktionsgemisch konnte danach **2** nachgewiesen werden.

Jedoch waren bei dieser Art der Reaktionsführung keine einheitlichen Produkte zu erhalten. Zum gleichen Ergebnis gelangten wir bei den Versuchen mit HBr und HJ .

Zu b): Die Verbindungen **3**⁸⁾–**5** mit voll ausgetauschter Aminfunktion wurden durch Verwendung des reinen Halogenwasserstoffs (was vollständige Verschiebung des Gleichgewichts gemäß (5) ermöglichte) zugänglich:

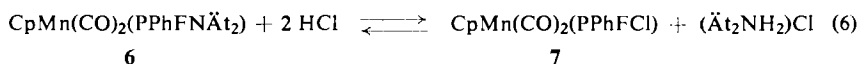


1

	X
3	Cl
4	Br
5	J

Die Umsetzungen mit HCl und HBr wurden in einem Edelstahlautoklaven bei 20–50° (Reaktionszeit 3–12 Stdn.), diejenige mit HJ dagegen in einem Schlenk-Rohr vorgenommen. HJ wurde in diesem Falle bei –78° auf den Aminophosphin-Komplex aufkondensiert. Die Reaktion setzte bereits beim Schmelzpunkt von HJ (–50.8°) unter Rotfärbung spontan ein.

Des weiteren sollte untersucht werden, ob sich diese Reaktionsweise auch zur Darstellung gemischter Halogenphosphin-Komplexe eignet. Als Ausgangsmaterial wurde $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhFN}\ddot{A}_2)$ (**6**) verwendet (Darstellung siehe weiter unten). Hier führt die Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff bei 25° innerhalb von 12 Stdn. zu einem Gemisch aus 18% $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhF}_2)$ (**8**), 12% $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhFCl})$ (**7**) und 70% $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhCl}_2)$ (**3**). Eine Verkürzung der Reaktionsdauer auf 3 Stdn. ergibt ein Gemisch von ca. 80% **7** und ca. 20% **3**. Neben dem Austausch des Aminorestes gegen Chlor läuft hier anscheinend eine Reaktion ab, die zu einem Fluor-Chlor-Austausch führt. Der dabei gebildete Fluorwasserstoff bewirkt nun seinerseits einen Chlor-Fluor-Austausch. Eine wesentliche Herabsetzung der Reaktionstemperatur (–78°) führt auch bei langer Reaktionsdauer nur zu einem teilweise ausgetauschten Produkt (ca. 50% **7**). Am günstigsten erwies sich in diesem Falle eine Reaktionstemperatur um 20°. Hier entstehen bei entsprechend kurzen Reaktionszeiten nur geringe Mengen an **3** neben dem gewünschten **7**, so daß unter diesen Bedingungen die Reaktion folgendermaßen formuliert werden kann:



6

7

Um ein Arbeiten in Fluorwasserstoff möglichst zu vermeiden, suchten wir nach Reaktionen, die bereits erfolgreich zur Spaltung von P–N-Bindungen an nicht kom-

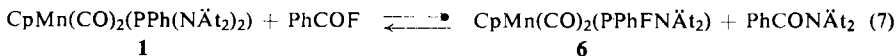
⁸⁾ $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhCl}_2)$ (**3**) wurde erstmals von *Strohmeier* durch UV-Bestrahlung von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und PPhCl_2 dargestellt; *W. Strohmeier* und *F. J. Müller*, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).

plexierten Amidophosphinen und -phosphaten geführt hatten. Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß hierfür Kalium- und Natriumhydrogenfluorid⁹⁾ sowie Benzoylfluorid¹⁰⁾ mit Erfolg Verwendung gefunden hatten.

Tab. 1. Umsetzung von **1** mit Fluorierungsmitteln (R = CpMn(CO)₂)

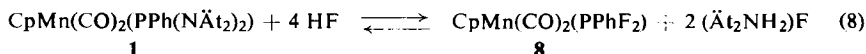
Agens	Solvens	Temp.	Reakt.-zeit (Stdn.)	Produktverteilung in %		
				RPPh(N \ddot{A} t ₂) ₂ 1	RPPhFN \ddot{A} t ₂ 6	RPPhF ₂ 8
PhCOF	Benzol	80°	10	100	—	—
PhCOF	—	80°	1	—	100	—
PhCOF	—	110°	1	—	65	35
PhCOF	—	> 110°	1	Zers.	—	—
KHF ₂	Pentan	36°	12	100	—	—
KHF ₂	CCl ₄	76°	12	80	20	—
KHF ₂	Methylcyclohexan	103°	12	75	25	—
KHF ₂	Methylcyclohexan	> 103°	12	Zers.	—	—
KHF ₂	—	Schmelze ca. 240°	—	—	50	50

Aus Tab. 1 sind die bei unseren Umsetzungen erzielten Ergebnisse ersichtlich. Danach eignet sich keines der beiden Fluorierungsmittel zur Abspaltung beider Aminogruppen. Dagegen wurde die Umsetzung mit Benzoylfluorid (unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen) zur Darstellung des Mono-Austauschproduktes **6** herangezogen:



Auffällig ist die gegenüber dem freien Liganden stark verminderte Reaktionsfähigkeit des komplexierten Liganden. So reagiert z. B. PPh(N(CH₃)₂)₂ mit PhCOF bei Raumtemperatur spontan unter Bildung von PPhFN(CH₃)₂ und nach 3 Stdn. Reaktionszeit zu PPhF₂. Unter den gleichen Bedingungen erfolgt jedoch beim komplexierten Liganden kein nachweisbarer Austausch.

Da nach unseren Erfahrungen P—F-Bindungen im Gegensatz zu den anderen P—Halogen-Bindungen von reinem Wasser nur schwer gespalten werden, untersuchten wir schließlich die Umsetzung von **1** mit 40proz. Fluorwasserstoff. In einem mit Kupfer ausgekleideten Edelstahllautoklaven entstand bei Raumtemperatur in 24 Stdn. glatt und in guter Ausbeute (65%) das gewünschte Produkt **8**:



⁹⁾ A. I. Razumov, O. A. Mukhacheva und E. A. Markovich, Zh. Obs. Khim. **28**, 194 (1958), C. A. **52**, 11 733 d (1958).

¹⁰⁾ C. Brown, M. Murray und R. Schmutzler, J. chem. Soc. [London] C **1970**, 878.

Eigenschaften

Sämtliche dargestellten Verbindungen sind kristallin, die meisten lassen sich durch Sublimation reinigen. Die Farbe hellt sich, ausgehend vom gelben **1**, durch Einführung von F anstelle NÄt₂ auf und vertieft sich durch Einführung der anderen Halogene bis zur tiefroten Farbe der Jodverbindung **5**. Die Schmelzpunkte sind ebenfalls stark von der Art der Substituenten am Phosphor abhängig. Die thermische Stabilität der Verbindungen nimmt von der Fluor- (**8**) zur Jod-Verbindung (**5**) stark ab. Alle Substanzen sind in den gebräuchlichen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer **1**, das sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln nur schlecht oder nicht löst. Ebenso ist die Löslichkeit von **3** in Äther gering.

Tab. 2. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

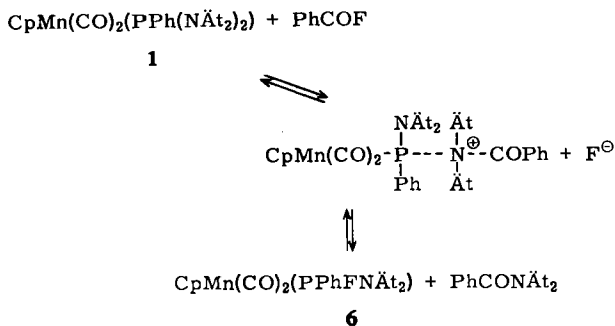
Komplex (R = CpMn(CO) ₂)	Farbe	Schmp.	sublimiert ab	Verhalten gegen Wasser
R-PPh(NÄt ₂) ₂	(1) gelb	122°	90°	stabil, unlöslich
R-PPhFNÄt ₂	(6) hellgelb	93°	70°	stabil, unlöslich
R-PPhF ₂	(8) blaßgelb	76°	50°	stabil, unlöslich
R-PPhFCl	(7) gelb	102°	70°	langsame Reaktion
R-PPhCl ₂	(3) gelb	124°	70°	langsame Reaktion
R-PPhBr ₂	(4) tiefgelb	105°*)	70°	spontane Reaktion
R-PPhJ ₂	(5) tiefrot	85°*)	—	spontane Reaktion

*) unter Zers.

Reaktionsmechanismus

Schmutzler et al.¹⁰⁾ haben kürzlich ein Schema für die Reaktion von PPh(N(CH₃)₂)₂ mit PhCOF angegeben, das auch auf die Reaktion am komplexierten System anwendbar erscheint. Die Umsetzung von **1** mit PhCOF ist demnach folgendermaßen zu formulieren:

Schema 1

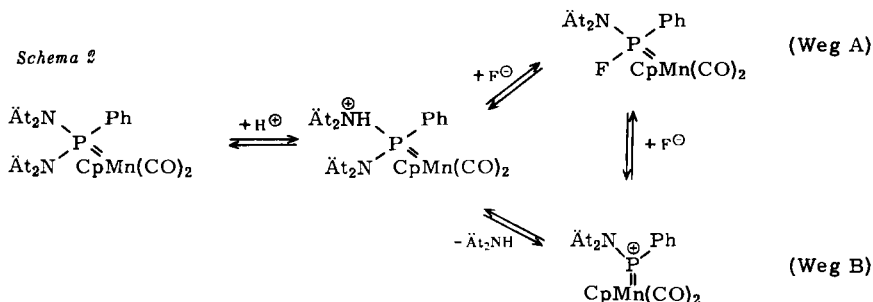


Der Austausch der zweiten NÄt₂-Gruppe erfolgt analog.

Untersuchungen zur Hydrolyse von P-N-Bindungen in wäßrigem Medium ergaben eine starke Säurekatalyse, die meist der Konzentration an zugesetzter Säure proportional war¹¹⁾. Keine Säurekatalyse dagegen zeigten nur Verbindungen, bei

¹¹⁾ M. Halmann, A. Lapidot und D. Samuel, J. chem. Soc. [London] 1960, 4672, und dort zitierte Literatur.

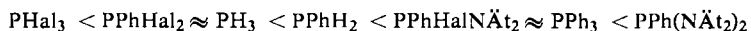
denen durch entsprechende Substitution am Stickstoff dessen Nucleophilie stark herabgesetzt war, wie z. B. $(\ddot{A}tO)OC-NH-PO_3H_2$. Da **1** gegen Wasser, nicht aber gegen Säuren stabil ist, kann hier ebenso wie bei der säurekatalysierten Hydrolyse von P-N-Bindungen der freien Liganden als Primärschritt ein elektrophiler Angriff eines Protons am Amid-Stickstoff angenommen werden. Diesem kann nun entweder die Abspaltung der $\ddot{A}t_2NH$ -Gruppe (S_N1) mit anschließender Addition z. B. eines Fluorid-Ions (Weg B), oder eine direkte nucleophile Substitution (S_N2) der $\ddot{A}t_2NH$ -Gruppierung (Weg A) z. B. durch Fluor folgen.



Eine Entscheidung zwischen den Wegen A und B kann beim derzeitigen Stand der Untersuchungen nicht getroffen werden. Da beim Austausch der Aminogruppe gegen Fluor wäßrige HF verwendet wurde und daher das Wasser mit dem Fluorid-Ion als Nucleophil konkurrieren kann, sollte bei dieser Reaktionsführung zum Teil Hydrolyse eintreten. Dies würde die in diesem Falle im Vergleich zu den Umsetzungen mit den reinen Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HJ stark abfallende Ausbeute erklären.

IR-Spektren im ν_{CO} -Bereich

Einen Überblick über die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen im ν_{CO} -Bereich gibt Tab. 3. In diesem Bereich werden entsprechend der niedrigen Symmetrie (C_s , Liganden als Punktmassen bzw. C_{2v} , lokale Symmetrie) jeweils zwei Banden gefunden. Aus der Tabelle gehen die abgestuften Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Phosphinliganden hervor. Demnach nimmt die Ladungsdichte am Metall in folgender Reihe der Phosphinliganden zu:



Auffällig ist, daß trotz des großen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Fluor und den schwereren Homologen die Lage der Valenzschwingungsbanden der CO-Gruppen in der Reihe $-P\text{PhF}_2$ bis $-P\text{PhJ}_2$ sich praktisch nicht ändert (Meßgenauigkeit $\Delta\nu \pm 4/\text{cm}$). Dies dürfte einerseits auf die F-P-Rückbindung¹²⁾ und andererseits auf einen nivellierenden Einfluß des Phenyl-Restes zurückzuführen sein.

Interessant ist weiterhin, daß die CO-Valenzfrequenz in der Reihe $-P\text{Ph}(\text{N}\ddot{A}t_2)_2$, $-P\text{PhHalN}\ddot{A}t_2$, $-P\text{PhHal}_2$ nicht linear zunimmt; vielmehr beträgt $\Delta\nu_{CO}$ für den ersten Schritt nur $1/3-1/4$ des Wertes, der beim Austausch beider $-\text{N}\ddot{A}t_2$ -Gruppen beobachtet wird. Dieser Effekt kann auf den Einfluß des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom der $-\text{N}\ddot{A}t_2$ -Gruppe zurückgeführt werden, das durch Ausbildung

¹²⁾ Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 53 (1967).

einer partiellen Doppelbindung mit dem Phosphoratom dessen Elektronendichte vergrößert. Eine ähnliche Wirkung kann auch dem Phenyl-Rest zugeschrieben werden wie ein Vergleich der CO-Valenzfrequenzen in der Reihe $-\text{PPh}_3$, $-\text{PPhHal}_2$, $-\text{PHal}_3$ zeigt. Allerdings ist die „nivellierende“ Wirkung des Phenyl-Restes wesentlich geringer als die der Diäthylamino-Gruppe.

Tab. 3. IR-Banden in cm^{-1} von Verbindungen des Typs $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ im ν_{CO} -Bereich ^{a)}

Ligand L		KBr-Preßling		CCl ₄	
		A'	A''	A'	A''
PPh(N $\ddot{\text{A}}$ t ₂) ₂	(1)	1925	1865	1933	1865
PPhF ₂	(8)	1958	1895	1976	1916
PPhFCl	(7)	1959	1900	1972	1915
PPhCl ₂	(3)	1957	1900	1973	1916
PPhBr ₂	(4)	1955	1900	1973	1918
PPhJ ₂	(5)	1955	1900	1972	1916
PPhH ₂ ¹⁾		1940	1870	1948	1885
PPhFN $\ddot{\text{A}}$ t ₂	(6)	1935	1867	1950	1887
PPhClN $\ddot{\text{A}}$ t ₂	(2)	1933	1870	1946	1884
PPhBrN $\ddot{\text{A}}$ t ₂	(9)	1935	1870	1945	1884
PPhJN $\ddot{\text{A}}$ t ₂	(10)	1935	1867	1948	1888
PPh ₃ ¹³⁾		1932	1865	1943	1880
PF ₃ ¹⁴⁾		1993	1930	1995	1933
PCl ₃		1988	1928	1994	1936
PH ₃ ¹⁵⁾		1958	1899	1953	1888 b)

^{a)} Aufgenommen mit einem IR-10 Spektrophotometer der Firma Beckman.

^{b)} In CHCl_3 -Lösung.

Die Intensitäten sind alle sehr stark (vs).

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für das stete Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt.

1. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-bis(diäthylamino)phenylphosphin-mangan(I)* (1): 2.00 g (9.80 mMol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in 100 ccm THF werden bei -15° in einem 250-ccm-Dreihalskolben 10 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner Q 600 der Quarzlampen GmbH, Hanau). Das Reaktionsgefäß taucht in ein Kältebad aus CCl_4 , das mittels einer Kupferspirale und einem Kryomat gekühlt wird. Anschließend gibt man zu der weinroten Lösung 2.20 g (9.05 mMol) $\text{PPh}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ und läßt im Lauf von 6 Stdn. auftauen. Dabei färbt sich die Lösung goldgelb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das überschüssige Phosphin mit 50 ccm kaltem Pentan aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Man erhält eine

¹³⁾ R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1963, 5916.

¹⁴⁾ Th. Kruck und V. Krause, in Vorbereitung.

¹⁵⁾ Siehe hierzu auch: E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968); E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, Chem. Ber. 102, 2547 (1969).

gelbe, kristalline Substanz, die zur Reinigung noch einige Zeit bei 70° am Hochvak. gehalten wird. Ausb. 3.20 g (85%); Schmp. 122°.

$\text{MnC}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (428.2) Ber. Mn 12.82 C 58.93 H 7.22 N 6.49
Gef. Mn 12.3 C 59.25 H 7.55 N 6.50
Mol.-Gew. 428 (massenspektrometr.)

2. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-fluor(diäthylamino)phenylphosphin-mangan(I)* (6): 1.05 g (2.35 mMol) **1** werden in einem Schlenk-Rohr mit 1 ccm *PhCOF* auf etwa 80° erhitzt, bis eine klare, dunkelgelbe Lösung entstanden ist. Man läßt abkühlen und nimmt das Reaktionsgemisch mit wenig Pentan auf. Nach Chromatographie an ausgeheiztem Silikagel mit Pentan/Äther (9:1) erhält man als 1. Frakt. reines monofluoriertes Produkt; die 2. Frakt. enthält ein Gemisch aus mono- und difluoriertes Substanz. Von der 1. Frakt. wird das Lösungsmittel abgezogen, und die kristalline Substanz kurze Zeit i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.52 g (60%); Schmp. 93°.

$\text{MnC}_{17}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{P}$ (375.2) Ber. Mn 14.65 C 54.41 H 5.40 N 3.72
Gef. Mn 14.0 C 55.04 H 5.85 N 3.68
Mol.-Gew. 375 (massenspektrometr.)

3. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-fluorchlorphenylphosphin-mangan(I)* (7): 1.50 g (4.00 mMol) *CpMn(CO)₂(PPhFNÄt₂)* (6) werden in einem Glaseinsatz in einen 150-ccm-Edelstahlautoklaven gebracht und etwa 1 Mol (36 g) *HCl* aufkondensiert. Nach 3stdg. Schütteln bei 20° kann das überschüssige *HCl* abgelassen werden. Der gelbe Autoklavenrückstand wird mit Pentan aufgenommen und vom unlöslichen Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben gelbe Kristalle zurück, die i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.95 g (70%); Schmp. 102°.

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{10}\text{ClFO}_2\text{P}$ (337.8) Ber. Mn 16.21 C 46.35 H 2.97
Gef. Mn 15.9 C 46.71 H 3.18
Mol.-Gew. 338 (massenspektrometr.)

4. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-difluorphenylphosphin-mangan(I)* (8): 1.05 g (2.35 mMol) **1** werden in einem Autoklaven mit Kupferauskleidung mit etwa 10 ccm 40proz. *Flußsäure* versetzt. Nach 24stdg. Schütteln ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine hellgelbe, kristalline Substanz. Ausb. 0.47 g (65%); Schmp. 76°.

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{O}_2\text{P}$ (322.1) Ber. Mn 16.95 C 48.44 H 3.12
Gef. Mn 16.6 C 49.00 H 3.87
Mol.-Gew. 322 (massenspektrometr.)

5. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-dichlorphenylphosphin-mangan(I)* (3): 0.45 g (1.05 mMol) **1** werden in einem Glaseinsatz in einen 180-ccm-Edelstahlautoklaven gebracht. Nach dem Verschließen und Evakuieren kondensiert man etwa 1 Mol (36 g) *Chlorwasserstoff* ein. Nach 12stdg. Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird der überschüssige Chlorwasserstoff wieder abkondensiert. Das Produkt liegt kristallin im Gemisch mit dem entstandenen Diäthylammoniumchlorid vor. Es wird in einem mit 100 ccm Pentan beschickten Extraktor vom Salz abgetrennt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels trocknet man i. Hochvak. Ausb. 0.35 g (98%); Schmp. 124°.

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (355.0) Ber. Mn 15.45 C 44.10 H 2.89 Cl 19.65
Gef. Mn 14.9 C 44.04 H 3.66 Cl 18.7
Mol.-Gew. 355 (massenspektrometr.)

6. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-dibromphenylphosphin-mangan(I)* (4): 0.45 g (1.05 mMol) **1** werden in einem Glaseinsatz in einen 180-ccm-Edelstahlautoklaven gebracht. Nach dem Evakuieren kondensiert man etwa 1 Mol (80 g) *Bromwasserstoff* ein. Die Reaktion dauert bei 50° 3 Std. Nach dem Abkondensieren von überschüssigem HBr extrahiert man das gelbe Reaktionsprodukt mit Pentan. Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. ergibt ein kristallines Produkt. Ausb. 0.43 g (95%); Schmp. etwa 105° (unter Gasentwicklung).

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}$ (444.1) Ber. Mn 12.35 C 35.25 H 2.26 Br 36.05
Gef. Mn 11.9 C 36.04 H 2.83 Br 35.2
Mol.-Gew. 444 (massenspektrometr.)

7. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-dijodphenylphosphin-mangan(I)* (5): Auf 0.45 g (1.05 mMol) **1** werden in einem Schlenk-Rohr bei -78° etwa 1 Mol *Jodwasserstoff* (127 g) kondensiert. Bei langsamem Auftauen setzt bei -51° (Schmp. von HJ) spontane Reaktion ein. Dabei färbt sich die Lösung weinrot. Nach dem Abkondensieren von überschüssigem HJ extrahiert man auf einer Fritte mit etwa 250 ccm Pentan. Beim Abziehen des Lösungsmittels scheidet sich das Produkt in roten Kristallen ab. Ausb. 0.41 g (80%); Schmp. >85° (starke Gasentwicklung).

$\text{MnC}_{13}\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}_2\text{P}$ (537.9) Ber. Mn 10.25 C 29.15 H 1.88 J 47.15
Gef. Mn 9.8 C 29.55 H 2.14 J 45.9
Mol.-Gew. 538 (massenspektrometr.)

[448/71]