

## Synthese, thermisches Verhalten und Stabilisierung von (3-Chloracyl)- und (4-Chloracyl)diphenylphosphanen

Ekkehard Lindner\*, Michael Steinwand und Sigurd Hoehne

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 19. November 1981

Die Propionyl- und Butyryldiphenylphosphane  $RC(O)-PPh_2$  (**2a–c**) [ $R = ClCH_2CH_2$  (**a**),  $CH_3CHClCH_2$  (**b**),  $ClCH_2[CH_2]_2$  (**c**)] erhält man durch Einwirkung der Säurechloride **1a–c** auf  $(CH_3)_3Si-PPh_2$  bei  $-40^\circ C$  in Ether. **2a, b** sind thermisch labil und polymerisieren unter HCl-Eliminierung. Kettenbildung wird nicht beobachtet. Durch Umsetzung mit  $BrMn(CO)_5$  wurden **2a, b** in Form der Komplexe  $(OC)_4BrMnPPh_2C(O)R$  (**3a, b**) stabilisiert und mit **3d, e** [ $R = CH_3CHCl$  (**d**),  $F_2CCl$  (**e**)] verglichen. Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **3b** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ .

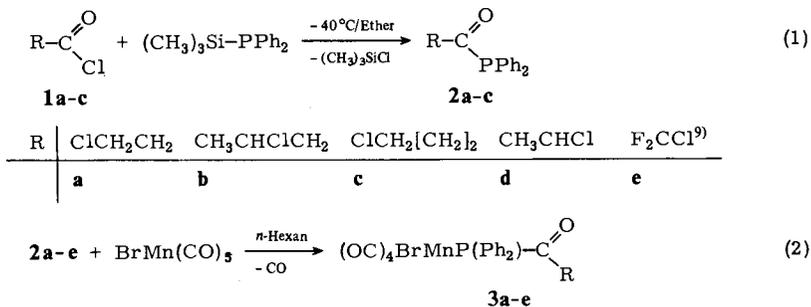
### Synthesis, Thermal Behaviour, and Stabilization of (3-Chloroacyl)- and (4-Chloroacyl)diphenylphosphanes

The propionyl- and butyryldiphenylphosphanes  $RC(O)-PPh_2$  (**2a–c**) [ $R = ClCH_2CH_2$  (**a**),  $CH_3CHClCH_2$  (**b**),  $ClCH_2[CH_2]_2$  (**c**)] are obtained by the reaction of the acyl chlorides **1a–c** with  $(CH_3)_3Si-PPh_2$  at  $-40^\circ C$  in ether. **2a, b** are thermally labile and polymerize under elimination of HCl. The formation of ketenes is not observed. By the reaction with  $BrMn(CO)_5$  **2a, b** were stabilized as complexes  $(OC)_4BrMnPPh_2C(O)R$  (**3a, b**) and compared with **3d, e** [ $R = CH_3CHCl$  (**d**),  $F_2CCl$  (**e**)]. On the basis of an X-ray crystallographic investigation **3b** crystallizes monoclinically in the space group  $P2_1/c$  with  $Z = 4$ .

Nachdem in früheren Arbeiten Untersuchungen über das chemische und thermische Verhalten von reinen und fluorierten Acyldiorganylphosphanen im Vordergrund standen<sup>1–7</sup>), wurden kürzlich auch instabile (2-Chloracyl)diphenylphosphane hergestellt und im Hinblick auf ihre Fähigkeit, als Quelle für Chlorketene zu fungieren, geprüft<sup>8,9)</sup>. Dabei ist es gelungen, die hochreaktiven, in mehrerer Hinsicht interessanten Chlorketene<sup>10–15)</sup>  $HCCl=C=O$  und  $CH_3CCl=C=O$  zu erzeugen und erstmals direkt <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Um einen Einblick in den bisher unbekanntem Zersetzungsmechanismus von (Chloracyl)diphenylphosphanen zu erhalten, schien es naheliegend, neben der Kettenlänge auch den Einfluß der Stellung des Chloratoms im Acylrest zu untersuchen. Hierzu wurden neuartige (3- und 4-Chloracyl)diphenylphosphane synthetisiert und gleichzeitig durch Komplexierung an  $BrMn(CO)_5$  stabilisiert. Die hierbei zu erwartenden Zwischenprodukte spielen in der Chemie der Metallacycloalkane im Rahmen der reduktiven Cycloeliminierung eine Rolle<sup>16)</sup>. Aus Vergleichsgründen wurden die bereits bekannten Acylphosphane  $CH_3CHClC(O)PPh_2$  (**2d**) und  $F_2CClC(O)PPh_2$  (**2e**)<sup>9)</sup> ebenfalls als Liganden in das Bromopentacarbonylmangan-System eingeführt.

## Resultate und Diskussion

Durch Einwirkung von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PPh}_2$ <sup>17)</sup> auf eine etherische Lösung der Säurechloride **1a-c** bei  $-40^\circ\text{C}$  entstehen die neuartigen, farblosen, erst unterhalb  $0^\circ\text{C}$  in den festen Zustand übergehenden (3- und 4-Chloracyl)diphenylphosphane **2a-c** [Gl. (1)]. Im Gegensatz zu den in 2-Stellung chlorierten Acylphosphanen, deren Stabilität mit zunehmender Kettenlänge des Acylrestes und abnehmendem Chlorierungsgrad ansteigt<sup>9)</sup>, handelt es sich bei **2a, b** überraschenderweise um extrem instabile Verbindungen. Dagegen bewirkt selbst längeres Erwärmen von **2c**, das als analysenreines Öl anfällt, auf über  $100^\circ\text{C}$  keine wesentliche Zersetzung. Beim Entfernen des Solvens von **2a, b** tritt auch unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  ab einer bestimmten Konzentration Chlorwasserstoff-Eliminierung ein unter gleichzeitiger Bildung schwerlöslicher Zersetzungsprodukte nicht reproduzierbarer Zusammensetzung. Versuche, diesen Zerfallsprozeß durch Variation von Temperatur und Lösungsmittel in eine bestimmte Richtung zu lenken, mißlangen. Nachdem bei der thermischen Zersetzung von (2-Chloracyl)diphenylphosphanen die spontane HCl-Eliminierung ausblieb<sup>9)</sup>, ist für den Abbau der (3-Chloracyl)phosphane **2a, b** zweifelsohne ein völlig anderer Mechanismus verantwortlich. Auf Grund der Anwesenheit mehrerer acidifizierender Gruppen im Molekül<sup>18)</sup> kann davon ausgegangen werden, daß einleitend vermutlich das zur Carbonylgruppe benachbarte Proton abgespalten wird. Das entstehende reaktive Zwischenprodukt mit carbanionischem Charakter hat die Möglichkeit, durch Chloridaustritt in 2,3-ungesättigte Acylphosphane überzugehen, die unmittelbar polymerisieren. Acryl- und Crotonyldiphenylphosphane entziehen sich selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  durch Polymerisation der Isolierung<sup>19)</sup>.



Befreit man kleine Proben einer Lösung von **2a, b** bei  $-20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum möglichst schnell vom Lösungsmittel, so lassen sich wie bei **2c** Massenspektren aufnehmen. Die Molekülpeaks beobachtet man mit dem für Monochlorverbindungen charakteristischen Isotopenmuster. **2a-c** fragmentieren uneinheitlich. Nur **2b** liefert den auch bei den (2-Chloracyl)diphenylphosphanen gefundenen Peak für das als Rekombinationsprodukt anzusehende  $[\text{ClPPh}_2]^+$ -Ion<sup>9)</sup>. Im Falle von **2c** tritt nicht das  $\text{PPh}_2$ -Fragment ( $m/e = 185$ ) mit höchster Intensität auf, sondern ein Ion der Massenzahl  $m/e = 60$ , dem kein Bruchstück des Muttermoleküls zugeordnet werden kann.

Um einen weiteren Beweis für die Existenz von **2a, b** zu erhalten, wurden diese durch CO-Austausch an  $\text{BrMn(CO)}_5$ <sup>16,20,21)</sup> stabilisiert [Gl. (2)] und mit den auf gleiche Weise zugänglichen Komplexen **3d, e** verglichen. Nach Mitteldruckchromatographie isoliert

man **3a, b, e, d** als orangegelbe Verbindungen. Orangerotes **3c** widersetzt sich hartnäckig der Kristallisation. Es handelt sich durchweg um wenig oxidations- und hydrolyseempfindliche Komplexe, die sich in polaren Medien leicht lösen. Da **3a, b** kein HCl abspalten, muß davon ausgegangen werden, daß in den „freien Liganden“ **2a, b** der dreibindige Phosphor offensichtlich Einfluß auf diese Eliminierung ausübt. Aus den Massenspektren von **3a – e**, in denen der Molekülpeak durch das Isotopenmuster von Chlor und Brom besonders charakteristisch ist, ergibt sich ihr monomerer Charakter.

Zur Unterstützung der spektroskopischen Befunde von **3a – e** wurde am Beispiel der von **3b** erhaltenen Einkristalle eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die auch einen Einblick in den Aufbau des labilen Acylphosphans **2b** gestattet. Der Phosphanrest befindet sich unterhalb der durch die Atome Mn, C(1) – C(3) und P in etwa aufgespannten „Äquatorebene“ in *cis*-Position zum Brom (vgl. Abb. 1). Auffallend ist der

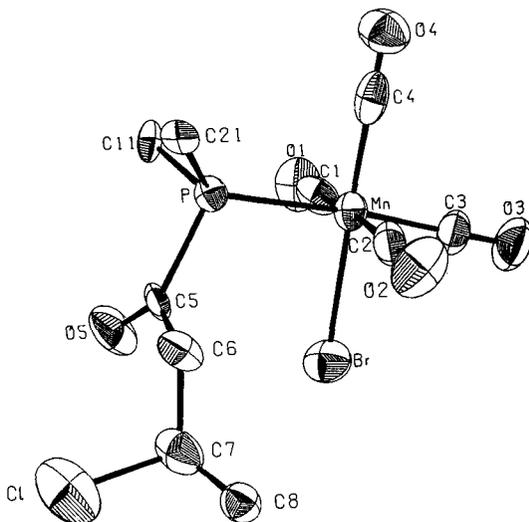


Abb. 1. ORTEP-Bild von  $(OC)_4BrMnPPH_2-C(O)CH_2CHClCH_3$  (**3b**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

gegenüber  $P-C_{Alkyl}$ -Bindungen in vergleichbaren Molekülen<sup>16)</sup> deutlich längere  $P-C_{Acyl}$ -Abstand (vgl. Tab. 1), welcher auch in nicht komplexierten Acylphosphanen gefunden wird<sup>8,9,22,23)</sup>. Die etwas verkürzte  $C(5)-O(5)$ -Distanz läßt sich mit derjenigen typischer Ketone<sup>24)</sup> vergleichen. Die vom Molekülgerüst nach außen weisende  $C(7)-Cl$ -Bindung befindet sich ebenso wie diejenige von  $C(6)-C(7)$  im Bereich der Summe der Kovalenzradien<sup>25)</sup>. Erwartungsgemäß sind die zu Brom und Phosphor *trans*-ständigen  $Mn-C(4)$ - und  $Mn-C(3)$ -Bindungen kürzer als die übrigen Entfernungen zwischen Mangan und Kohlenstoff. Mit 250 pm liegt der  $Mn-Br$ -Abstand an der unteren Grenze literaturbekannter Vergleichswerte<sup>26–28)</sup>. Am Phosphor weichen die Winkel zum Teil erheblich vom regulären Koordinationstetraeder ab. Am deutlichsten zeigt sich dies an den Winkeln  $Mn-P-C(21)$  ( $120^\circ$ ) und  $C(5)-P-C(21)$  ( $99.9^\circ$ ). Sämtliche am Mangan äquatorial angeordneten CO-Gruppen sind um bis zu  $6^\circ$  in Richtung zum Bromatom abgewinkelt.

Tab. 1. Einige Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] von **3b** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn-Br	250.0(2)	C(1)-O(1)	113.2(15)
Mn-P	233.7(3)	C(2)-O(2)	110.4(15)
Mn-C(1)	185.1(12)	C(3)-C(3)	107.8(14)
Mn-C(2)	187.9(12)	C(4)-O(4)	106.6(17)
Mn-C(3)	184.9(12)	C(5)-O(5)	117.0(14)
Mn-C(4)	183.9(15)	C(5)-C(6)	152.1(16)
P-C(5)	189.0(11)	C(6)-C(7)	151.6(17)
P-C(11)	179.9(8)	C(7)-C1	177.1(12)
P-C(21)	181.4(7)	C(7)-C(8)	154.0(17)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Br-Mn-P	90.5(1)	Mn-P-C(11)	114.4(2)
Br-Mn-C(1)	87.7(4)	Mn-P-C(21)	120.0(2)
Br-Mn-C(2)	85.7(4)	C(5)-P-C(11)	106.3(4)
Br-Mn-C(3)	84.8(4)	C(5)-P-C(21)	99.9(4)
Br-Mn-C(4)	178.1(4)	C(11)-P-C(21)	103.0(3)
P-Mn-C(1)	89.7(4)	Mn-C(1)-O(1)	178.1(11)
P-Mn-C(2)	92.3(3)	Mn-C(2)-O(2)	175.7(10)
P-Mn-C(3)	175.2(4)	Mn-C(3)-O(3)	178.3(12)
P-Mn-C(4)	91.4(4)	Mn-C(4)-O(4)	178.0(12)
C(1)-Mn-C(2)	173.1(5)	P-C(5)-O(5)	124.3(9)
C(1)-Mn-C(3)	88.7(5)	P-C(5)-C(6)	113.8(8)
C(1)-Mn-C(4)	92.5(5)	O(5)-C(5)-C(6)	122.0(10)
C(2)-Mn-C(3)	88.8(5)	C(5)-C(6)-C(7)	116.8(10)
C(2)-Mn-C(4)	94.1(5)	C(6)-C(7)-C1	109.5(8)
C(3)-Mn-C(4)	93.3(5)	C(6)-C(7)-C(8)	113.6(10)
Mn-P-C(5)	111.5(3)	C1-C(7)-C(8)	111.1(8)

## IR- und NMR-Spektren

Ersetzt man den Ether einer Lösung von **2a** bzw. **b** sukzessive durch Chloroform, so gelingt die Charakterisierung dieser Verbindungen IR- und NMR-spektroskopisch.

Die Keto-C=O-Valenzschwingungen von **2a-c** absorbieren in den IR-Spektren um  $1675\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 2) und liegen damit im Bereich typischer Acylphosphane<sup>6,23,29</sup>. Eine Verlängerung der Acylkette und die Stellung des Chloratoms beeinflussen die Lage von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  kaum. Bei **2a, b** beobachtet man auf der höherfrequenten Seite von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  zwei weitere Banden (ca.  $1730$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$ ), deren Intensität zu ungunsten der Absorption bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Meßdauer anwächst. Sie sind eindeutig auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen. Die C=O-Schwingungen der wesentlich stabileren Metallkomplexe **3a-e** sind um durchschnittlich 30 Wellenzahlen nach höherer Energie verschoben, eine Erscheinung, die schon früher bei anderen vergleichbaren Komplexen aufgetreten ist<sup>30</sup>. Im 5- $\mu$ -Bereich befinden sich außerdem vier scharfe Ab-

sorptionen, welche auf *cis*-ständige terminale CO-Gruppen zurückzuführen sind. Mit bemerkenswerter Konstanz der Intensität taucht bei **3a**–**c** und **e** um  $1974\text{ cm}^{-1}$  noch eine zusätzliche Bande auf, deren Herkunft nicht mit letzter Sicherheit erklärt werden kann. Verunreinigungen scheiden auf Grund der Analysen und Spektren und der Röntgenstrukturanalyse von **3b** aus. Auffallenderweise ist in den Spektren dieser Verbindungen auch die Keto-C=O-Valenzschwingung aufgespalten (bei **3a** sogar mehrfach).

Tab. 2. C=O- und C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **2a**–**e** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und **3a**–**e** (in *n*-Hexan) und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm, in  $\text{CHCl}_3$ )

	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1675 st	1720 s 1712 s 1702 ss 1698 ss	1674 st	1714 s-m 1699 s-m	1672 st	1715 s-m 1700 s-m
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		2098 m-st 2033 sst 2013 sst 1975 m-st? 1967 st-sst		2095 st 2034 sst 2013 sst 1974 m-st? 1966 st-sst		2095 m-st 2033 sst 2013 sst 1975 m-st? 1965 st-sst
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	18.5 (s)	55.0 (s)	19.4 (s)	57.0 (s)	17.4 (s)	55.3 (s)
		<b>2d<sup>9)</sup></b>	<b>3d</b>	<b>2e<sup>9)</sup></b>		<b>3e</b>
$\nu(\text{C}=\text{O})$		1681 st	1705 m	1706 st		1739 s 1731 sch
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$			2098 st-sst 2034 sst 2016 sst 1972 sst			2099 m-st 2034 st-sst 2025 sst 1973 m? 1968 st
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR		14.5 (s)	61.0 (s)	15.8 (t) $^3J_{\text{PF}} = 18.3\text{ Hz}$		69.5 (m)

Nur wenig beeinflusst von der Art der Acylkette ist die Lage der Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a**–**c** (vgl. Tab. 2); sie befinden sich im Bereich anderer bekannter Acylphosphane<sup>5,8,9,29</sup>. Die Komplexierung von **2a**–**e** an Mangan bewirkt infolge paramagnetischer und anisotroper Abschirmungseffekte eine deutliche Tiefeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen von **3a**–**e**<sup>16,31</sup>.

Wegen der Kopplungen der Protonen untereinander und zusätzlicher  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung liefern die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a**–**c** und **3a**–**e** zum Teil komplexe Multipletts, die im Falle von **2b** und **3b** durch diastereotopie Verschiebungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe weiter kompliziert werden. Die Lage und die quantitative Auswertung der Resonanzsignale bestätigen die Strukturen der Verbindungen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, unterstützt. Außerdem sind wir der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Schering AG* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Für die Durchführung der Atomabsorptionsmessungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. R. Thiel, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Natrium,  $LiAlH_4$ , Molekularsieb) und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. –  $^1H$ -,  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $D_2O$ ). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrophotometer der Fa. Beckman, Modell 1248. – Mitteldruckchromatographie: Pumpe der Fa. Cfg. Modell Duramat, Lobar-Fertigsäule Li-Chroprep Si 60, Gr. B der Fa. Merck, UV-Detektor UA-5 der Fa. Isco. – Einkristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\omega/2\theta$ -Registrierung).

### I. Darstellung der Acylphosphane $RC(O)PPh_2$ (2)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2a – c aus 1a – c und  $(CH_3)_3SiPPh_2$ :* Zu einer Lösung von 10 mmol des in 75 ml Ether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids **1** tropft man unter Rühren bei  $-40^\circ C$  innerhalb 3 – 4 h die äquimolare Menge  $(CH_3)_3SiPPh_2$ <sup>17)</sup> in ebensoviel Ether. Die Aufarbeitung richtet sich nach der Stabilität der Produkte und erfolgt nach verschiedenen Methoden. A) Ca. 15 ml der Reaktionslösung werden abpipettiert und i. Hochvak. bei  $-20^\circ C$  schnell von Solvens und  $(CH_3)_3SiCl$  befreit. Von dem zurückbleibenden Öl füllt man sofort je eine Probe für massenspektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen ab, die unmittelbar im Anschluß durchgeführt werden müssen. Zur Aufnahme der IR- und NMR-Spektren wird die Reaktionslösung i. Vak. bei  $-20^\circ C$  auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt, mit Chloroform verdünnt und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis der Ether vollständig durch  $CHCl_3$  ersetzt ist. Die Chloroformlösung läßt sich direkt für die Aufnahmen der IR- und  $^{31}P$ -NMR-Spektren verwenden. Für die  $^1H$ -NMR-Messungen wird mit einer kleinen Probe (5 ml) der Reaktionslösung unter Verwendung von  $CDCl_3$  ebenso verfahren. B) Der Ether und  $(CH_3)_3SiCl$  werden i. Vak. vollständig entfernt.

1) (3-Chlorpropionyl)diphenylphosphan (**2a**): Aufarbeitung nach A. – MS (70 eV):  $m/e = 276$  (10%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ); 240 (4,  $M - HCl$ ); 183 (100,  $PPh_2 - 2H$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $-40^\circ C$ ):  $\delta = 7.3 - 7.8$  (m,  $PPh_2$ ); 3.4 (m,  $ClCH_2$ ); 3.0 (m,  $CH_2C(O)P$ ).

$C_{15}H_{14}ClOP$  (276.5) Ber. C 65.10 H 5.06 Gef. C 64.57 H 5.50

2) (3-Chlorbutyryl)diphenylphosphan (**2b**): Aufarbeitung nach A. – MS (70 eV):  $m/e = 290$  (15%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ); 254 (7,  $M^+ - HCl$ ); 220 (6,  $ClPPh_2^+$ ); 186 (100,  $PPh_2 + H$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.3 - 7.8$  (m,  $PPh_2$ ); 4.5 (m,  $CHCl$ ); 2.9 (m,  $CH_2C(O)P$ ); 1.5 (d,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz;  $CH_3$ ).

$C_{16}H_{16}ClOP$  (290.5) Ber. C 66.09 H 5.51 Cl 12.22 Gef. C 67.30 H 5.98 Cl 13.02

3) (4-Chlorbutyryl)diphenylphosphan (**2c**): Aufarbeitung nach B ergibt farbloses, innerhalb mehrerer Tage bei  $-25^\circ C$  kristallisierendes **2c**. Ausb. 2.9 g (100%), Schmp.  $20^\circ C$ . – MS (70 eV):  $m/e = 290$  (9%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ); 186 (70,  $PPh_2 + H$ ); 108 (83,  $PPh^+$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.3 - 7.8$  (m,  $PPh_2$ ); 3.5 (t,  $^3J_{HH} = 6.35$  Hz;  $ClCH_2$ ); 2.7 (td,  $^3J_{PH} = 2.86$ ;  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz;  $CH_2C(O)P$ ); 2.0 (m,  $CH_2-3$ ).

$C_{16}H_{16}ClOP$  (290.5) Ber. C 66.09 H 5.51 Cl 12.22 P 10.67  
Gef. C 66.57 H 5.91 Cl 12.91 P 11.01

## II. Darstellung der acylphosphansubstituierten Metallkomplexe $(OC)_4BrMnPPh_2C(O)R$ (3)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von **3a–e** aus **2a–e** und  $BrMn(CO)_5$ : Zu einer auf 50–60 °C erwärmten Lösung von 825 mg (3.0 mmol)  $BrMn(CO)_5$  tropft man innerhalb 30 min eine solche von **2a, b** in 30 ml Ether (Lösung muß auf –40 °C gekühlt sein!) bzw. von **2c–e**<sup>9)</sup> in ebensoviel *n*-Hexan. Anschließend wird die i. Vak. eingeengte Lösung filtriert (D 4), das Filtrat vom Solvens i. Vak. befreit und der so erhaltene Rückstand nach Absublimieren von noch vorhandenem  $BrMn(CO)_5$  in 2 ml  $CHCl_3$  aufgenommen und mit *n*-Hexan/ $CHCl_3$  (85:15) mittel-druckchromatographisch gereinigt.

1) *Bromotetracarbonyl[(3-chlorpropionyl)diphenylphosphan]mangan (3a)*: Ausb. 0.99 g (63%), Schmp. 69 °C (aus *n*-Hexan). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 522$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ,  $^{79}Br$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.5–8.0$  (m,  $PPh_2$ ); 3.7 (t,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz;  $ClCH_2$ ); 3.1 (td,  $^3J_{HH} = 6.0$ ;  $^3J_{PH} = 2.0$  Hz;  $CH_2C(O)P$ ).

$C_{19}H_{14}BrClMnO_5P$  (523.5) Ber. C 43.55 H 2.67 Mn 10.51

Gef. C 43.29 H 2.74 Mn 9.99

2) *Bromotetracarbonyl[(3-chlorbutyryl)diphenylphosphan]mangan (3b)*: Ausb. 1.18 g (73%), Schmp. 114 °C (aus *n*-Hexan). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 536$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ,  $^{79}Br$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.5–7.9$  (m,  $PPh_2$ ); 4.4 (m,  $CHCl$ ); 3.1 (m,  $CH_2C(O)P$ ); 1.4 (d,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz;  $CH_3$ ).

$C_{20}H_{16}BrClMnO_5P$  (537.5) Ber. C 44.65 H 2.98 Mn 10.23

**3b**: Gef. C 45.10 H 3.08 Mn 10.29

**3c**: Gef. C 44.68 H 3.31 Mn 10.17

3) *Bromotetracarbonyl[(4-chlorbutyryl)diphenylphosphan]mangan (3c)*: Ausb. 1.24 g (77%). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 536$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ,  $^{79}Br$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.4–7.9$  (m,  $PPh_2$ ); 3.4 (t,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz;  $ClCH_2CH_2$ ); 2.8 (m,  $CH_2CH_2C(O)P$ ); 2.1 (m,  $ClCH_2CH_2CH_2$ ).

4) *Bromotetracarbonyl[(2-chlorpropionyl)diphenylphosphan]mangan (3d)*: Ausb. 0.88 g (56%), Schmp. 116 °C (aus *n*-Hexan/ $CHCl_3$  9:1). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 522$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ,  $^{79}Br$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.4–8.2$  (m,  $PPh_2$ ); 4.6 (m,  $CHCl$ ); 1.6 (d,  $^3J_{HH} = 6.2$  Hz;  $CH_3$ ).

$C_{19}H_{14}BrClMnO_5P$  (523.5) Ber. C 43.55 H 2.67 Mn 10.51

Gef. C 42.90 H 2.64 Mn 10.73

5) *Bromotetracarbonyl[(chloridifluoracetyl)diphenylphosphan]mangan (3e)*: Ausb. 0.90 g (55%), Schmp. 98 °C (aus *n*-Hexan). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 544$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{35}Cl$ ,  $^{79}Br$ ).

$C_{18}H_{10}BrClF_2MnO_5P$  (545.5) Ber. C 39.60 H 1.83 Mn 10.08

Gef. C 39.53 H 1.63 Mn 9.97

## III. Kristallstruktur von **3b**

**3b** kristallisiert aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  mm in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Gitterkonstanten:  $a = 1371.2(2)$ ,  $b = 950.2(2)$ ,  $c = 1661.1(7)$  pm,  $\beta = 93.99(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.654$  g/cm<sup>3</sup>,  $V = 2.159 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>.

Zur Berechnung der Struktur wurden die Intensitäten von 2464 Reflexen mit  $I \geq 3\sigma(I)$  bis zu einem  $\Theta$ -Wert von 24° registriert. Ihre Lösung gelang mit den direkten Methoden<sup>32)</sup>, wobei Brom, Mangan und Phosphor gefunden wurden. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen wurden die anderen Atome lokalisiert (H-Atomlagen geometrisch berechnet). Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome [außer H und C(8)] und durch Gewichtung der Struktur faktoren mit  $\omega =$

0.0887/ $(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)$  führten abschließende Verfeinerungen zu  $R = 0.116$  bzw.  $R_w = 0.078$ . Die Strukturformfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome<sup>33)</sup> und den im Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik<sup>\*)</sup> hinterlegten Atomparametern berechnet. Ortskoordinaten und thermische Parameter s. Tab. 3.

Tab. 3. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und anisotrope thermische Parameter (in  $\text{pm}^2$ ) von **3b**. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br	0.8834(1)	0.4767(1)	0.6838(1)	655(9)	525(9)	478(8)	-77(7)	-103(6)	-37(8)
Mn	0.9169(1)	0.2256(2)	0.6502(1)	297(9)	410(12)	279(9)	-7(9)	-52(7)	-6(9)
P	0.7530(2)	0.1928(3)	0.6060(2)	284(16)	330(19)	260(16)	-5(14)	-1(13)	14(14)
C(1)	0.8875(9)	0.1801(12)	0.7541(7)	530(83)	471(87)	350(79)	11(69)	-108(67)	171(67)
O(1)	0.8687(6)	0.1486(10)	0.8169(5)	688(66)	923(77)	442(60)	90(56)	-48(52)	-2(57)
C(2)	0.9482(7)	0.2943(13)	0.5491(7)	261(64)	484(84)	453(79)	-74(73)	42(58)	15(63)
O(2)	0.9712(6)	0.3390(10)	0.4921(5)	788(72)	813(75)	417(58)	36(52)	157(51)	-231(55)
C(3)	1.0434(9)	0.2651(13)	0.6896(7)	319(74)	537(91)	637(87)	188(72)	13(68)	-49(72)
O(3)	1.1178(6)	0.2877(10)	0.7108(5)	433(57)	801(72)	929(75)	74(60)	-117(54)	-176(57)
C(4)	0.9460(9)	0.0420(15)	0.6264(7)	288(74)	708(106)	342(77)	155(81)	-125(58)	-98(78)
O(4)	0.9630(7)	-0.0634(10)	0.6105(6)	678(67)	568(70)	553(60)	-126(55)	-5(47)	78(57)
C(5)	0.6857(7)	0.3661(11)	0.5946(7)	163(63)	367(73)	403(76)	6(62)	4(53)	98(55)
O(5)	0.6307(6)	0.4079(9)	0.6398(5)	557(60)	682(66)	694(63)	59(53)	312(50)	261(52)
C(6)	0.7095(8)	0.4493(12)	0.5203(7)	485(83)	399(85)	478(80)	64(66)	53(64)	151(64)
C(7)	0.7028(8)	0.6082(13)	0.5258(7)	556(94)	507(96)	594(94)	-147(76)	-277(73)	154(74)
Cl	0.5787(3)	0.6604(5)	0.5125(3)	966(35)	1094(39)	1342(41)	162(32)	-88(30)	345(30)
C(8)	0.7654(8)	0.6858(10)	0.4664(7)	372(68)					
C(11)	0.6847(5)	0.0862(8)	0.6718(4)	169(62)	527(82)	229(64)	-64(59)	-11(50)	-53(58)
C(12)	0.6903(5)	-0.0594(8)	0.6624(4)	539(87)	389(89)	555(87)	64(68)	52(68)	-91(68)
C(13)	0.6434(5)	-0.1482(8)	0.7144(4)	672(97)	491(87)	500(91)	171(75)	-29(73)	-218(77)
C(14)	0.5910(5)	-0.0914(8)	0.7756(4)	460(88)	885(125)	367(89)	197(82)	-39(69)	-210(86)
C(15)	0.5854(5)	0.0543(8)	0.7849(4)	610(93)	794(118)	359(80)	-18(80)	206(67)	68(87)
C(16)	0.6323(5)	0.1430(8)	0.7330(4)	718(100)	557(89)	444(84)	123(74)	175(72)	80(78)
C(21)	0.7215(4)	0.1171(8)	0.5074(4)	352(69)	261(68)	169(60)	80(52)	-148(51)	65(55)
C(22)	0.6224(4)	0.1023(8)	0.4836(4)	388(75)	591(88)	254(67)	-42(63)	-136(56)	-9(65)
C(23)	0.5939(4)	0.0525(8)	0.4065(4)	540(88)	692(101)	449(82)	14(75)	-181(71)	-68(75)
C(24)	0.6643(4)	0.0174(8)	0.3533(4)	716(96)	647(96)	267(69)	85(69)	-196(71)	-55(87)
C(25)	0.7634(4)	0.0322(8)	0.3771(4)	939(112)	469(82)	233(70)	-6(66)	48(69)	68(82)
C(26)	0.7920(4)	0.0820(8)	0.4541(4)	441(76)	340(72)	383(73)	-93(59)	169(61)	-36(60)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung, insbesondere Listen mit den beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ ) Strukturformfaktoren, können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50101, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 733 (1971).
- 2) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).
- 3) E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).
- 4) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- 5) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- 6) E. Lindner und G. Vordermaier, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1457 (1978).
- 7) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 8) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.
- 9) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2181 (1982).
- 10) E. J. Corey, Z. Arnold und J. Hutton, Tetrahedron Lett. **1970**, 307.
- 11) P. Martin, H. Greuter und D. Belluš, Helv. Chim. Acta **64**, 64 (1981).
- 12) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **53**, 417 (1970).

- 13) A. Hassner, R. M. Cory und N. Sartoris, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7698 (1976).
- 14) W. T. Brady und E. F. Hoff jr., *J. Org. Chem.* **35**, 3733 (1970).
- 15) W. T. Brady, R. Roe jr., E. F. Hoff und F. H. Parry III, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 146 (1970).
- 16) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- 17) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, *Chem. Ber.* **106**, 177 (1973).
- 18) H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, 1. Aufl., G. Thieme, Stuttgart 1969.
- 19) E. Lindner und E. Tamoutsidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20) R. J. Angelici und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2495 (1962).
- 21) P. W. Jolly und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5259.
- 22) H. J. Becher, D. Fenske, E. Langer und H. Prokscha, *Monatsh. Chem.* **111**, 749 (1980).
- 23) G. Becker, O. Mundt und R. Rössler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 55 (1980).
- 24) J. V. Seyerl, D. Neugebauer, G. Huttner, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **112**, 3637 (1979).
- 25) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 26) G. J. Kruger, R. O. Heckroodt, R. H. Reimann und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **87**, 323 (1975).
- 27) J. D. Korp, I. Bernal, J. L. Atwood, W. E. Hunter, F. Calderazzo und D. Vitali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 576.
- 28) S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock und D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5093 (1980).
- 29) E. Lindner und G. Frey, *Chem. Ber.* **113**, 3268 (1980).
- 30) E. Lindner und A. Thasitis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 35 (1974).
- 31) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).
- 32) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 33) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

[410/81]