

## Stabilisierung von (Halogenacetyl)organylphenylphosphanen. Kristallstruktur von $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PMePhC}(\text{O})\text{CCl}_3]$

*Ekkehard Lindner\**, *Ralf Dieter Merkle*, *Wolfgang Hiller*  
und *Riad Fawzi*

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

Eingegangen am 8. Juli 1985

Die sehr reaktiven Brom- und Chloracetylorganylphenylphosphane  $\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{CC}(\text{O})\text{PRPh}$  (**1ax**–**dx**, **1ay**, **by**) lassen sich mit  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**2**) unter Bildung der Komplexe  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PRPhC}(\text{O})\text{CX}^1\text{X}^2\text{X}^3]$  (**3ax**–**dx**, **3ay**, **by**) stabilisieren und auf diese Weise durch ihre Massen-, IR- und NMR-Spektren charakterisieren. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **3dx** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . In den IR-Spektren von **3ax**–**cx** und **3ay**, **by** treten mehr als die vier erwarteten  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen auf, die auf das Vorliegen von Rotameren hindeuten. Reduktive Cyclisierung von  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]$  (**3by**) mit aktiviertem Magnesium liefert das Cyclobutanon-Derivat  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  (**4**).

### Stabilization of (Halogenoacetyl)organylphenylphosphanes – Crystal Structure of $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PMePhC}(\text{O})\text{CCl}_3]$

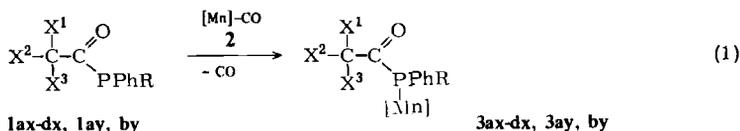
The very reactive bromo- and chloroacetylorganylphenylphosphanes  $\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{CC}(\text{O})\text{PRPh}$  (**1ax**–**dx**, **1ay**, **by**) are stabilized with  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**2**) with formation of the complexes  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PRPhC}(\text{O})\text{CX}^1\text{X}^2\text{X}^3]$  (**3ax**–**dx**, **3ay**, **by**) and characterized in this way by their mass, IR and NMR spectra. According to an X-ray structural analysis **3dx** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with  $Z = 4$ . In the IR spectra of **3ax**–**cx** and **3ay**, **by** appear more than the expected four  $\text{C}\equiv\text{O}$  absorptions indicating the presence of rotamers. Reductive cyclization of  $\text{Br}(\text{OC})_4\text{Mn}[\text{PPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]$  (**3by**) with activated magnesium results in the formation of the cyclobutanone derivative  $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  (**4**).

(Halogenacyl)diphenylphosphane reagieren mit Sauerstoff zu entsprechenden Acylphosphanoxiden<sup>1)</sup>, hydrolysieren zu Carbonsäuren und sekundären Phosphanen<sup>2)</sup> und unterliegen schon bei geringer thermischer Belastung einer Zersetzung<sup>3)</sup>. Ihre Labilität nimmt mit größer werdendem Halogen und steigendem Halogenierungsgrad im Acylrest<sup>3–6)</sup> ebenso wie durch Einführung elektronenschiebender Organylreste am Phosphor<sup>3)</sup> zu. Aus diesem Grunde entziehen sie sich teilweise einer eingehenden Charakterisierung. Durch Einführung von Übergangsmetallkomplexfragmenten lassen sie sich stabilisieren<sup>6,7)</sup>. Außerdem geben Farbe und Elektronenspektren so gewonnener Acylphosphankomplexe Auskunft über die elektronischen Verhältnisse der Liganden<sup>7)</sup>. Komplexiert man Halogenacylphosphane mit Carbonylhalogenmetall-Verbindungen, so eignen sich die erhaltenen, mit zwei Halogenfunktionen ausgestatteten Komplexe durch Anwen-

dung der Methode der reduktiven Cycloelimierung<sup>8)</sup> für die Gewinnung von funktionalisierten Metallacycloalkanen.

## Resultate und Diskussion

Die instabilen (Bromacetyl)diorganylphosphane **1ax**, **ay** sind nach bekannter Methode<sup>9)</sup> (vgl. **1bx** – **dx**<sup>3)</sup> und **1by**<sup>6)</sup>) durch Einwirkung von  $\text{Me}_3\text{SiPPhR}$ <sup>10,11)</sup> auf eine etherische Lösung von  $\text{BrCH}_2\text{C(O)Cl}$  zugänglich. **1ax** zersetzt sich beim Entfernen des Lösungsmittels schon oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$ . Die farblosen, in polaren Solventien leicht löslichen Kristalle von **1ay** zerfließen unter Zersetzung oberhalb von  $-12^\circ\text{C}$  zu einer gelben viskosen Flüssigkeit und sind oxidations- und hydrolyseempfindlich. Beim Zerfall von selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht unbegrenzt lagerstabilem **1ay** bildet sich in Analogie zu den chlorierten Vertretern quantitativ  $\text{BrPPh}_2$ <sup>12)</sup>. Um die Existenz von **1ax** zu beweisen, wurde das Acylphosphan gemäß Gl. (1) in *n*-Hexan durch Umsetzung mit  $\text{BrMn(CO)}_5$ <sup>13–15)</sup> stabilisiert und so gewonnenes **3ax** mit den auf die gleiche Weise isolierten Komplexen **3bx** – **dx**, **3by** verglichen [Gl. (1)]. **3ax** – **dx**, **3ay**, **by** erhält man nach mitteldruckchromatographischer Reinigung als orangegelbe, thermisch sowie gegen Sauerstoff und Wasser wenig empfindliche Verbindungen, welche sich in polaren organischen Lösungsmitteln leicht lösen.



R	Me	Ph	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>
<b>ax</b>		<b>ay</b>	Br	H	H
<b>bx</b>		<b>by</b>	Cl	H	H
<b>cx</b>			Cl	Cl	H
<b>dx</b>			Cl	Cl	Cl



Durch die charakteristischen Isotopenmuster der Molekülpeaks in den Felddesorptions-Massenspektren und/oder elektronenstoßinduzierten Massenspektren der Komplexe **3ax** – **dx**, **3ay**, **by** erkennt man deren monomeren Aufbau. Letztere zeigen ein einheitliches Abbaumuster. Nach der sukzessiven Abspaltung aller vier CO-Moleküle und einem nachfolgenden Mn – P-Bindungsbruch beobachtet man das Fragment des jeweiligen Halogenacetylphosphans. Mit Ausnahme von **3ay** tritt in den Spektren auch das Rekombinationsprodukt  $[\text{XPPhR}]^+$  auf. Infolge ihrer Labilität konnten von den Acetylphosphanen **1ax**, **ay** keine oder nur unvollständige Massenspektren erhalten werden. Bei **1ay** taucht mit hoher

Intensität das allgemein bei labilen (Halogenacetyl)diorganylphosphanen erwartete Bruchstück  $[\text{BrPPh}_2]^+$  auf<sup>3,6)</sup>.

Wegen des Abzugs von Elektronendichte durch den  $\text{BrMn}(\text{CO})_4$ -Rest sind im Einklang mit vergleichbaren Komplexen die  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen in den IR-Spektren von **3** gegenüber **1** um durchschnittlich 30 Wellenzahlen nach höherer Energie verschoben<sup>5,7,16)</sup> (vgl. Tab. 1).

Tab. 1.  $\text{C}=\text{O}$ - und  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] in den IR-Spektren sowie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) der Metallkomplexe **3ax**–**dx**, **3ay**, **by** und **4**

	<b>3ax</b>	<b>3ay</b>	<b>3bx</b>	<b>3by</b>	<b>3cx</b>	<b>3dx</b>	<b>4</b>
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1712 s <sup>a)</sup> 1695 s-m	1726 m-st <sup>b)</sup> 1715 sst 1697 m	1725 s-m <sup>a)</sup> 1718 s-m 1708 s-m	1760 s <sup>b)</sup> 1726 sst 1718 sst	1717 sst <sup>b)</sup>	1715 m-st <sup>b)</sup>	1702 s-m <sup>a)</sup>
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}}$	2098 m-st <sup>c)</sup> 2034 sst 2024 sst 2016 sst 1976 sst 1970 st	2098 st 2036 sst 2016 sst 1976 st 1970 st-st	2100 m-st 2038 sst 2025 sst 2019 sst 1978 sst 1970 st	2097 m-st 2036 sst 2015 est 1978 m-st 1969 st	2099 m-st 2035 est 2024 sst 2016 est 1978 st 1969 st	2097 m-st 2033 st 2016 sst 1978 st	2069 s-m 2000 st 1979 sst 1967 st-sst
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR <sup>b)</sup>	39.9 (s)	56.0 (s)	42.0 (s)	55.0 (s)	43.4 (s)	52.5 (s)	70.2 (s)

a) In *n*-Hexan. - b) In  $\text{CHCl}_3$ . - c) Bei 297 K.

Während man im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich von **3dx** die für vier *cis*-ständige terminale CO-Gruppen erforderlichen vier scharfen Absorptionen beobachtet, treten in den Spektren von **3ax**–**cx** und **3ay**, **by** bis zu zwei zusätzliche CO-Banden auf (vgl. Tab. 1). Verunreinigungen scheiden aufgrund anderer spektroskopischer Daten (MS,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und der Elementaranalysen aus. Erwärmt man eine *n*-Hexan-Lösung von **3ax** schrittweise von 24 °C [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2098, 2034, 2024, 2016, 1976, 1970 \text{ cm}^{-1}$ ] auf 64 °C, so verschwinden in einem reversiblen Prozeß die beiden Banden bei 2024 und 1976  $\text{cm}^{-1}$  fast vollständig. Offensichtlich handelt es sich hier um ein dynamisches Phänomen im Sinne einer eingeschränkten Rotation um die Mn–P- und möglicherweise auch P–C<sub>Acetyl</sub>-Achse infolge sterischer Behinderung durch die verschiedenen Substituenten des Acetylphosphans. Newman-Projektionen zeigen, daß sich die terminalen CO-Liganden in verschiedener Weise sowohl zu den Organylsubstituenten am Phosphor als auch zu den  $\text{CX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ -Funktionen einstellen können. In den Spektren der monohalogenierten Acetylphosphankomplexe **3ax**, **ay**, **bx**, **by** findet man auch mehrere Keto- $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionen. Diese Erscheinung dürfte auf die infolge von Hyperkonjugationseffekten<sup>17)</sup> eingeschränkte Drehbarkeit um die C–C<sub>Acetyl</sub>-Bindung zurückzuführen sein. Hierauf wurde in einer früheren Arbeit bereits eingehend hingewiesen<sup>18)</sup>.

Gegenüber den freien Liganden **1** sind die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale in den Spektren der Komplexe **3** in der üblichen Weise tieffeldverschoben<sup>5,7,19)</sup> (vgl. Tab. 1). Vor kurzem wurde bereits berichtet<sup>3,6)</sup>, daß in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Chloracetylphosphanen zunehmender Chlorgehalt in der Acetylgruppe eine Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Signale bewirkt. Hierfür werden vor allem sterische Gründe im Sinne einer abstoßenden Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare an den Chloratomen mit dem einsamen Elektronenpaar am

Phosphor verantwortlich gemacht. Verwendet man dieses Elektronenpaar nun für eine P—Mn-Bindung, so wird die Wechselwirkung aufgehoben, so daß induktive Effekte wieder in den Vordergrund treten. Tatsächlich beobachtet man in den Spektren von **3** jetzt eine Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen mit zunehmendem Halogenierungsgrad.

Für das instabile Bromacetylphosphan **1ax** läßt sich das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $\delta = 16.5^{3,6)}$  zuordnen. Schon bei Raumtemperatur zeigt sich ein auf die Bildung von  $\text{BrPPh}_2$  zurückzuführendes Singulett bei  $\delta = 72.4$ , dessen Intensität rasch zunimmt. Nach einer Stunde ist die Zersetzung vollständig.

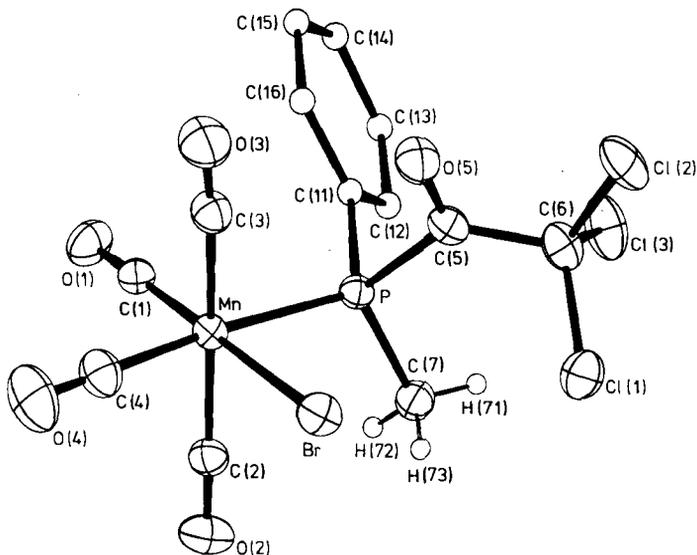
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **3ax**, **bx** ist durch ein AB- bzw. A $\bar{\text{B}}$ X-Spinsystem der diastereotopen Protonen<sup>20)</sup> im Acetylrest charakterisiert. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten wurde das Spektrum von **3bx** computersimuliert<sup>21)</sup> (vgl. Tab. 2). Im Gegensatz zu **1ax** ist das auf das Proton im Acetylrest von **3ax** zurückzuführende Signal durch Kopplung mit  $^{31}\text{P}$  aufgespalten.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3ax—dx**, **3ay**, **by**, **1ax** und **4** (chemische Verschiebungen  $\delta$ [ppm], Kopplungskonstanten  $J$ [Hz])

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{\text{b)}$				
<b>3ax</b>	2.30	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 8.22$	$\text{PCH}_3$	12.19	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 27.00$	$\text{PCH}_3$
	4.23	(d)	$^2J_{\text{HH}} = 14.15$	$\text{CH(A)H(B)Br}$	35.30	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 42.52$	$\text{CH}_2\text{Br}$
	4.47	(d)	$^2J_{\text{HH}} = 14.15$	$\text{CH(A)H(B)Br}$	207.14	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 13.70$	CO
<b>3ay</b>	4.22	(s)		$\text{CH}_2\text{Br}$	35.08	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 46.12$	$\text{CH}_2\text{Br}$
					204.08	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 11.50$	CO
<b>3bx</b>	2.26	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 8.17$	$\text{PCH}_3$	11.50	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 27.20$	$\text{PCH}_3$
	4.38 <sup>c)</sup>	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 16.36$	$\text{CH(A)H(B)Cl}$	50.58	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 42.92$	$\text{CH}_2\text{Cl}$
			$^3J_{\text{PH}} = 1.15$		207.88	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 12.90$	CO
	4.68	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 16.36$	$\text{CH(A)H(B)Cl}$				
			$^3J_{\text{PH}} = 1.81$					
<b>3cx</b>	2.43	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 8.22$	$\text{PCH}_3$	12.11	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 26.00$	$\text{PCH}_3$
	6.47	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 2.78$	$\text{CHCl}_2$	67.37	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 41.51$	$\text{CHCl}_2$
					202.36	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 13.70$	CO
<b>3dx</b>	2.70	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 8.23$	$\text{PCH}_3$	15.31	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 22.57$	$\text{PCH}_3$
					95.70	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 36.27$	$\text{CCl}_3$
					195.10	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 2.42$	CO
<b>3by</b>	4.36	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 1.47$	$\text{CH}_2\text{Cl}$	50.93	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 47.15$	$\text{CH}_2\text{Cl}$
					206.10	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 11.08$	CO
<b>1ax</b> <sup>d)</sup>	4.03	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 3.22$	$\text{CH}_2\text{Br}$	38.46	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 41.96$	$\text{CH}_2\text{Br}$
					214.14	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 40.69$	CO
<b>4</b>	1.92 <sup>e)</sup>	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 4.06$	$\text{CH}_2$				

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  bei  $T = 295$  K und 80 MHz. - <sup>b)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  bei  $T = 295$  K und 20.115 MHz. - <sup>c)</sup> Verschiebungsfrequenzen und Kopplungskonstanten durch Computersimulation ermittelt, vgl. Lit.<sup>21,22)</sup>. - <sup>d)</sup> Bei  $T = 243$  K. - <sup>e)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Hervorgerufen durch Wechselwirkung mit dem Phosphor liefern die  $\alpha$ -Kohlenstoff- sowie Carbonyl- und Organylkohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3ax—dx**, **3ay**, **by** durchweg Dubletts (vgl. Tab. 2). Die Komplexierung von **1ax—dx**, **1ay**, **by** an den  $\text{BrMn}(\text{CO})_4$ -Rumpf führt zu einer Hochfeldverschiebung der Absorptionen der Carbonyl-


 Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **3dx**

 Tab. 3. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **3dx** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn-Br	249.2(1)	C(2)-O(2)	113.3(5)	C(5)-C(6)	156.2(5)
Mn-P	232.9(1)	C(3)-O(3)	113.2(6)	Cl(1)-C(6)	177.4(4)
Mn-C(1)	178.2(3)	C(4)-O(4)	114.0(5)	Cl(2)-C(6)	175.0(4)
Mn-C(2)	185.7(4)	C(5)-O(5)	119.1(5)	Cl(3)-C(6)	175.9(5)
Mn-C(3)	186.1(4)	P-C(5)	189.8(4)	C(7)-H(71)	95(4)
Mn-C(4)	183.7(4)	P-C(7)	180.3(4)	C(7)-H(72)	94(4)
C(1)-O(1)	115.0(4)	P-C(11)	183.0(3)	C(7)-H(73)	96(4)
Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Br-Mn-P	85.4(1)	C(3)-Mn-C(4)	88.3(2)	Cl(1)-C(6)-Cl(2)	109.8(2)
Br-Mn-C(1)	176.5(1)	Mn-C(1)-O(1)	178.1(4)	Cl(1)-C(6)-Cl(3)	110.0(3)
Br-Mn-C(2)	86.9(1)	Mn-C(2)-O(2)	179.1(3)	Cl(1)-C(6)-C(5)	108.1(2)
Br-Mn-C(3)	89.5(1)	Mn-C(3)-O(3)	174.0(3)	Cl(2)-C(6)-Cl(3)	109.7(2)
Br-Mn-C(4)	89.5(1)	Mn-C(4)-O(4)	179.7(9)	Cl(2)-C(6)-C(5)	110.8(3)
P-Mn-C(1)	91.8(1)	Mn-P-C(5)	111.6(1)	Cl(3)-C(6)-C(5)	108.5(3)
P-Mn-C(2)	89.1(1)	Mn-P-C(7)	114.0(1)	P-C(7)-H(71)	114(2)
P-Mn-C(3)	93.5(1)	Mn-P-C(11)	117.1(1)	P-C(7)-H(72)	109(2)
P-Mn-C(4)	174.6(1)	C(5)-P-C(7)	109.1(2)	P-C(7)-H(73)	103(3)
C(1)-Mn-C(2)	90.9(2)	C(5)-P-C(11)	97.3(2)	H(71)-C(7)-H(72)	108(3)
C(1)-Mn-C(3)	92.9(2)	C(7)-P-C(11)	106.2(2)	H(71)-C(7)-H(73)	113(3)
C(1)-Mn-C(4)	93.1(2)	P-C(5)-O(5)	116.9(2)	H(72)-C(7)-H(73)	108(3)
C(2)-Mn-C(3)	175.3(2)	P-C(5)-C(6)	124.2(3)		
C(2)-Mn-C(4)	88.7(2)	O(5)-C(5)-C(6)	118.7(3)		

kohlenstoffatome. Innerhalb der Reihe **3bx**–**dx** erfahren diese ihrerseits mit steigendem Halogenierungsgrad im Acetylrest eine sukzessive Verschiebung zu höherem Feld.

Die Kristallstrukturbestimmung von **3dx** bestätigt die Stabilisierung des labilen Acetylphosphans **1dx** an eine  $\text{BrMn}(\text{CO})_4$ -Einheit (vgl. Abb. 1). Als wesentliches Strukturmerkmal läßt sich erkennen, daß der Phosphanrest in bezug zur C(2)–C(3)-Achse auf Lücke angeordnet ist, erkennbar an den Torsions-Winkeln  $\text{Br}-\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(7)$  und  $\text{C}(5)-\text{P}-\text{Mn}-\text{Br}$  von  $73^\circ$  bzw.  $52^\circ$ . Gut realisiert ist die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung von C(5) (vgl. Tab. 3). Die Atome  $\text{P}-\text{C}(5)-\text{O}(5)-\text{C}(6)$  befinden sich in einer Ausgleichsebene. Deutlich verlängert ist der  $\text{P}-\text{C}(5)$ -Abstand mit 190 pm. Typisch für Ketone<sup>9)</sup> ist die Länge der  $\text{C}(5)-\text{O}(5)$ -Bindung von 119 pm. Wegen des *trans*-Effekts sind die  $\text{Mn}-\text{C}(1)$ - und  $\text{Mn}-\text{C}(4)$ -Distanzen im Vergleich zu den restlichen  $\text{Mn}-\text{CO}$ -Bindungen erwartungsgemäß verkürzt<sup>9)</sup>.

Die Komplexe **3ax**–**dx**, **3ay**, **by** eignen sich grundsätzlich für den Zugang von funktionalisierten Metallacycloalkanen<sup>8,22)</sup>. So erhält man zum Beispiel das Phosphamanganacyclobutanon **4** durch reduktive Cycloelimierung von **3by** in THF mit aktiviertem Magnesium<sup>23)</sup> [Gl. (2)]. Nach Reinigung fällt **4** als gelbbraune Verbindung an, die sich in unpolaren Solventien mäßig und in halogenierten Kohlenwasserstoffen unter Zersetzung löst. Der monomere Aufbau von wenig oxidationsempfindlichem, aber thermolabilem **4** ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum. Zwischen 2070 und  $1702\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man im IR-Spektrum (in *n*-Hexan) vier scharfe Banden für terminale, *cis*-ständige CO-Gruppen und eine weitere Absorption, die der Keto- $\text{>C}=\text{O}$ -Valenzschwingung entspricht (vgl. Tab. 1). Im Vergleich zu **3by** ist sie zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die beiden Ringprotonen führen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **4** durch Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett (vgl. Tab. 2).

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.*, *Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Bayer AG* und der *Schering AG* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse, Herrn Prof. Dr. G. M. Sheldrick für die vorzeitige Überlassung des Programms SHELX 84 und Herrn Dipl.-Chem. H. A. Mayer für die Durchführung der Computersimulation. Einer der Autoren (R. D. M.) dankt der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e. V.* für ein Doktorandenstipendium.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten (Natrium,  $\text{LiAlH}_4$ , Molekularsieb) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen 80, 80.13, 20.115, 20.15, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000. – Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310/25), LiChroprep Si 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ) der

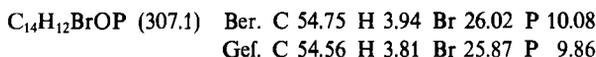
Fa. Merck; Duramat-Pumpe der Fa. CFG; UV-Detektor Typ 6 und Schreiber UA 5 der Fa. ISCO. — Einkristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K $\alpha$ -Strahlung).

### I. Vorschrift zur Darstellung der Bromacetylphosphate **1ax**, **ay**

Zu einer Lösung von 10 mmol in Ether gelöstem, frisch destilliertem Bromacetylchlorid tropft man unter Rühren bei  $-80^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 h die äquimolare Menge  $\text{Me}_3\text{SiPPhR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) in ebenso viel Ether. Anschließend erwärmt man auf  $-30^{\circ}\text{C}$  und zieht im Falle von **1ay** das Lösungsmittel und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  i. Vak. bis auf 5 ml ab. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  erhält man **1ay** als farblose Kristalle, die bei  $-40^{\circ}\text{C}$  abfiltriert (D3) werden. Die Lösung von **1ax** wird i. Vak. auf 1/5 des ursprünglichen Volumens eingengt.

1. (*Bromacetyl*)methylphenylphosphan (**1ax**): Charakterisierung nicht möglich, wurde sofort nach Einengen i. Vak. mit  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  zu **3ax** umgesetzt.

2. (*Bromacetyl*)diphenylphosphan (**1ay**): Farblose Kristalle, Schmp.  $-12^{\circ}\text{C}$ . Ausb. 2.73 g (89%). — MS (70 eV):  $m/z = 264$  (45%,  $\text{BrPPh}_2^+$ , bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ); 228 (1,  $\text{M} - \text{Br}$ ); 187 (3,  $\text{BrPPh}^+$ ); 185 (100,  $\text{PPh}_2^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.23 - 7.76$  (m; je 5H Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.84$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.27$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.84 [s; C-4 (Ph)], 134.39 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.07$  Hz; C-2,6 (Ph)]. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 16.5$  (s). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1682\text{ cm}^{-1}$ , st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ].



### II. Zerfall von (*Bromacetyl*)diphenylphosphan (**1ay**)

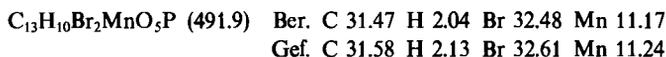
1. In Lösung: 8 mmol **1ay** werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und innerhalb von 5 min auf  $35^{\circ}\text{C}$  erwärmt, dabei bildet sich  $\text{BrPPh}_2$ . —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 72.4$  (s) (Lit.<sup>12)</sup> 70.8).

2. Ohne Lösungsmittel: 10 ml **1ay** werden ohne Lösungsmittel eine Woche bei  $-25^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nachweis von  $\text{BrPPh}_2$ :  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 72.4$  (s) (Lit.<sup>12)</sup> 70.8). — MS (70 eV):  $m/z = 264$  (48%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ); 185 (100,  $\text{PPh}_2^+$ ); 108 (16,  $\text{PPh}^+$ ); 79 (100,  $\text{Br}^+$ ).

### III. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Metallkomplexe **3ax-dx**, **3ay**, **by**

Eine auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 3 mmol **1ax-dx**, **1ay**, **by** in 30 ml Ether wird innerhalb von 35 min zu einer auf  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmten Lösung von 825 mg (3.0 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  in 100 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend wird über 3 cm Kieselgel (40–63  $\mu\text{m}$ ) filtriert (D3), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und nicht umgesetztes  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  i. Vak. absublimiert. Den Rückstand nimmt man in 2 ml  $\text{CHCl}_3$  auf und reinigt ihn mittelsdrucksäulechromatographisch [Elutionsmittel  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan 3/2 (2. Fraktion)].

1. Bromo[ (*bromacetyl*)methylphenylphosphan](tetracarbonyl)mangan (**3ax**): Ausb. 0.96 g (65%). Schmp.  $82^{\circ}\text{C}$ . — MS (70 eV):  $m/z = 490$  (1.5%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ); 411 (2,  $\text{M} - \text{Br}$ ); 378 (4,  $\text{M} - 4\text{CO}$ ); 202 (10,  $\text{BrPPhMe}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26 - 7.92$  (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.32$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.67$  Hz; C-3,5 (Ph)], 131.33 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.87$  Hz; C-2,6 (Ph)], 131.84 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.63$  Hz; C-4 (Ph)].



2. *Bromo(bromacetyl)diphenylphosphan(tetracarbonyl)mangan (3ay)*: Ausb. 1.11 g (67%). Schmp. 112°C. — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 522$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.47\text{--}7.84$  (m; je 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.08$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.10$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.77 [s; C-4 (Ph)], 131.83 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 8.83$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{MnO}_5\text{P}$  (553.9) Ber. C 39.03 H 2.18 Br 28.85 Mn 9.92  
Gef. C 39.53 H 2.31 Br 28.66 Mn 9.75

3. *Bromo(tetracarbonyl)(chloracetyl)methylphenylphosphan/mangan (3bx)*: Ausb. 1.18 g (88%). Schmp. 73°C. — MS (70 eV):  $m/z = 446$  (2.5%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ ); 367 (3.5,  $M - \text{Br}$ ); 334 (17,  $M - 4 \text{ CO}$ ); 200 (10,  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{PPhMe}^+$ ); 158 (4,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28\text{--}8.02$  (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.71$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 34.26$  Hz; C-1 (Ph)], 129.51 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.47$  Hz; C-3,5 (Ph)], 131.47 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.87$  Hz; C-2,6 (Ph)], 132.10 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.62$  Hz; C-4 (Ph)].

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrClMnO}_5\text{P}$  (447.5) Ber. C 34.89 H 2.25 Mn 12.27  
Gef. C 34.65 H 2.41 Mn 11.81

4. *Bromo(tetracarbonyl)(chloracetyl)diphenylphosphan/mangan (3by)*: Ausb. 1.45 g (95%). Schmp. 104°C. — MS (70 eV):  $m/z = 508$  (1%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ ); 396 (4,  $M - 4 \text{ CO}$ ); 341 (1,  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2^+$ ); 220 (10,  $\text{ClPPh}_2^+$ ); 185 (60,  $\text{PPh}_2^+$ ); 55 (100,  $\text{Mn}^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38\text{--}7.84$  (m; je 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.34$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 36.67$  Hz; C-1 (Ph)], 129.34 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.47$  Hz; C-3,5 (Ph)], 132.00 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.42$  Hz; C-4 (Ph)], 133.26 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.27$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrClMnO}_5\text{P}$  (509.6) Ber. C 42.43 H 2.37 Mn 10.78  
Gef. C 42.22 H 2.26 Mn 10.77

5. *Bromo(tetracarbonyl)(dichloracetyl)methylphenylphosphan/mangan (3cx)*: Ausb. 1.06 g (73%). Schmp. 106°C. — MS (70 eV):  $m/z = 480$  (1%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ ); 368 (4,  $M - 4 \text{ CO}$ ); 246 (1.5,  $\text{Cl}_2\text{CHC}(\text{O})\text{PPhMe}^+$ ); 158 (4,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.42\text{--}8.02$  (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.86$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 35.46$  Hz; C-1 (Ph)], 129.50 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.87$  Hz; C-3,5 (Ph)], 131.27 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.27$  Hz; C-2,6 (Ph)], 132.27 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.62$  Hz; C-4 (Ph)].

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrCl}_2\text{MnO}_5\text{P}$  (481.9) Ber. C 32.40 H 1.88 Mn 11.40  
Gef. C 32.55 H 1.81 Mn 11.47

6. *Bromo(tetracarbonyl)methylphenyl(trichloracetyl)phosphan/mangan (3dx)*: Ausb. 1.38 g (89%). Schmp. 103°C. — MS (70 eV):  $m/z = 514$  (1%,  $M^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ ); 404 (4,  $M - 4 \text{ CO}$ ); 268 (2.5,  $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{PPhMe}^+$ ); 158 (14,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50\text{--}7.91$  (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.75$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 38.29$  Hz; C-1 (Ph)], 129.23 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.87$  Hz; C-3,5 (Ph)], 131.27 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.07$  Hz; C-2,6 (Ph)], 131.80 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.62$  Hz; C-4 (Ph)].

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrCl}_3\text{MnO}_5\text{P}$  (516.3) Ber. C 30.24 H 1.56 Mn 10.64  
Gef. C 30.87 H 1.42 Mn 10.61

#### IV. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclobutan-4-on (4)

Zu einer Suspension von 8.0 mmol (194.0 mg) aktiviertem Magnesium in 100 ml THF wird innerhalb von 45 min bei 20°C eine Lösung von 2.0 mmol (1.02 g) **3by** in 50 ml THF getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 30 min rühren, filtriert (D3) und entfernt das Solvens i. Vak. Der Rückstand wird in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert (D3) und das Solvens i. Vak. entfernt. Dieser Vorgang muß bei Bedarf wiederholt werden. Schließlich fällt nach dem Einengen des Lösungsmittels i. Vak. auf 1/5

des ursprünglichen Volumens bei  $-25^{\circ}\text{C}$  **4** als braungelbe Flüssigkeit an. Ausb. 430 mg (54%). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 394$  (7.5%,  $\text{M}^+$ ); 396 (20,  $\text{M} + 2\text{H}$ ); 354 (100,  $\text{PPH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4 + 2\text{H}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.8-8.0$  (m; je 5H, Ph).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{MnO}_5\text{P}$  (394.2) Ber. C 54.84 H 3.07 Mn 13.94 Gef. C 54.73 H 3.40 Mn 13.64

#### V. Röntgenstrukturanalyse von **3dx**\*)

Einkristalle von **3dx** wurden aus *n*-Hexan erhalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tab. 4 enthält die wichtigsten Kristalldaten und

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von **3dx**

Formel $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrCl}_3\text{MnO}_5\text{P}$	Formeleinheiten $Z = 4$
Molmasse 516.39	Dichte $d_{\text{ber.}} = 1.863 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem monoklin	Gesamtzahl der Reflexe 4648
Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$	Zahl der symmetrieunabhängigen
Gitterkonstanten	Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ 2915
$a = 955.3(3) \text{ pm}$	Verfeinerte Parameter 230
$b = 1287.8(3) \text{ pm}$	Meßbereich $\theta_{\text{max}} 24^{\circ}$
$c = 1518.8(3) \text{ pm}$	Absorptionskorrektur empirisch
$\beta = 90.70(4)^{\circ}$	$R = 0.034$
Zellvolumen	$R_w = 0.030$
$V = 1868.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$	

Tab. 5. Lageparameter der Atome von **3dx**. Standardabweichungen in Klammern

Atome	x/a	y/b	z/c	Atome	x/a	y/b	z/c
Br	0.12736(3)	0.72828(4)	0.85718(2)	C(5)	0.3851(3)	0.7993(4)	0.7128(2)
Mn	0.33191(5)	0.79957(5)	0.94071(3)	C(6)	0.3249(4)	0.8278(4)	0.6198(2)
C1(1)	0.14105(9)	0.8434(1)	0.62883(6)	C(7)	0.2634(3)	0.9955(4)	0.7887(2)
C1(2)	0.3617(1)	0.7299(1)	0.54364(6)	C(11)	0.5584(3)	0.9417(3)	0.8008(2)
C1(3)	0.4015(1)	0.9452(1)	0.58590(6)	C(12)	0.5824(3)	1.0431(4)	0.7771(2)
P	0.38137(8)	0.88935(9)	0.81168(5)	C(13)	0.7192(4)	1.0797(4)	0.7711(3)
O(1)	0.5674(2)	0.8983(3)	1.0336(2)	C(14)	0.8294(3)	1.0136(4)	0.7873(3)
O(2)	0.1434(3)	0.9728(3)	0.9950(2)	C(15)	0.8064(4)	0.9132(4)	0.8116(2)
O(3)	0.4969(3)	0.6099(3)	0.8958(2)	C(16)	0.6705(3)	0.8764(4)	0.8195(2)
O(4)	0.2415(3)	0.6824(3)	1.0991(2)	H(71) <sup>a)</sup>	0.280(3)	1.030(3)	0.734(2)
O(5)	0.4463(3)	0.7194(3)	0.7217(2)	H(72) <sup>a)</sup>	0.271(3)	1.045(3)	0.834(2)
C(1)	0.4763(3)	0.8580(4)	0.9972(2)	H(73) <sup>a)</sup>	0.172(3)	0.964(3)	0.792(2)
C(2)	0.2153(3)	0.9077(4)	0.9739(2)				
C(3)	0.4363(4)	0.6839(4)	0.9085(2)				
C(4)	0.2760(4)	0.7275(4)	1.0385(2)				

a) Wurden isotrop verfeinert.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51467, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Meßbedingungen, Tab. 5 die Ortskoordinaten. Die Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden<sup>24</sup>, die Verfeinerung erfolgte mit SDP-Programm<sup>25</sup>.

- <sup>1</sup>) E. Lindner und M. Steinwand, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 407 (1982).
- <sup>2</sup>) E. Lindner und H. Kranz, *Chem. Ber.* **101**, 3438 (1968).
- <sup>3</sup>) E. Lindner, R. D. Merkle und H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **119**, 645 (1986), vorstehend.
- <sup>4</sup>) E. Lindner und H. Lesiecki, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 849 (1978).
- <sup>5</sup>) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **115**, 2478 (1982).
- <sup>6</sup>) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **115**, 2181 (1982).
- <sup>7</sup>) E. Lindner und D. Hübner, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- <sup>8</sup>) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981); E. Lindner, F. Zinßer, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **288**, 317 (1985).
- <sup>9</sup>) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, *Chem. Ber.* **112**, 763 (1979).
- <sup>10</sup>) R. Appel und K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- <sup>11</sup>) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* **49**, 149 (1973).
- <sup>12</sup>) K. Moedritzer, L. Maier und L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. and Eng. Data* **7**, 307 (1962).
- <sup>13</sup>) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- <sup>14</sup>) R. J. Angelici und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2495 (1962).
- <sup>15</sup>) P. W. Jolly und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5259.
- <sup>16</sup>) E. Lindner und A. Thasitis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 35 (1974).
- <sup>17</sup>) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre und L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6221 (1972).
- <sup>18</sup>) E. Lindner und M. Zipper, *Chem. Ber.* **107**, 1444 (1974).
- <sup>19</sup>) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).
- <sup>20</sup>) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>21</sup>) Computer Aspect 3000 des Multikern-NMR-Spektrometers der Fa. Bruker, Modell AC 80; PANIC, NMR Simulation and Iteration Program der Fa. Spectrospin AG, Zürich.
- <sup>22</sup>) S. O. Grim und R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **94**, 327 (1975).
- <sup>23</sup>) R. D. Rieke und S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1775 (1974).
- <sup>24</sup>) G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELX 84.
- <sup>25</sup>) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

[160/85]