

Vergleich von Arylphosphit-substituierten Formyl- und Acetyl-Komplexen des Mangans

Heinz Berke^{**}, Gertrud Weiler^{*}, Gottfried Huttner^{*} und Olli Orama^b

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz^a,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

University of Helsinki, Department of Inorganic Chemistry^b,
SF-00100 Helsinki 10, Finland

Eingegangen am 22. September 1986

Die Synthese von Arylphosphit-substituierten Formyl-Komplexen $(OC)_3MnL_2CHO$, $L = P(OPh)_3$, $P(O-o-CH_3C_6H_4)_3$ (**2a, b**), $(OC)_2Mn[P(OPh)_3]_3CHO$ (**2c**) und der Acetyl-Verbindung $(OC)_2Mn[P(OPh)_3]_3COCH_3$ (**3c**) wird beschrieben. Für die Decarbonylierung von **2a** ist nach quantitativen Untersuchungen ein radikalischer Reaktionsverlauf wahrscheinlich. Der Aufbau von **3c** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und mit demjenigen von **2c** verglichen; Strukturunterschiede werden durch EHT-Rechnungen erklärt.

Formyl-Komplexe mit homoleptischen Carbonylübergangsmetall-Fragmenten erweisen sich generell als sehr instabil¹⁾, während entsprechende Acetylkomplexe beständig sind. Wir fanden, daß Phosphit-Substitution Formyl-Verbindungen erheblich zu stabilisieren vermag, so daß diese isoliert werden können²⁾. Es war damit die Voraussetzung geschaffen, das Decarbonylierungsverhalten von Formyl-Verbindungen näher untersuchen zu können und es demjenigen von Acetylkomplexen gegenüberzustellen. Darüber hinaus war beabsichtigt, die strukturellen Eigenschaften beider Komplexentypen zu vergleichen.

Resultate und Diskussion

Die Darstellung von Bis- oder Tris(phosphit)-substituierten Formylmangan-Komplexen **2** erfolgt gemäß Gl. (1) über eine Hydridaddition an entsprechend substituierte kationische Carbonyl-Verbindungen³⁾.

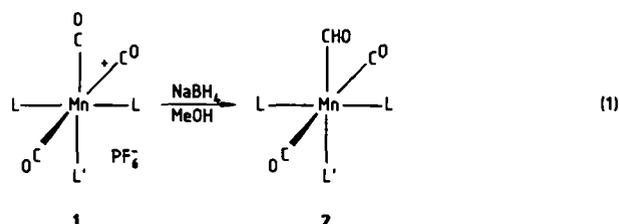
Anstelle von Natriumtetrahydridoborat in Methanol kann auch Kalium-hydrotriisopropoxyborat^{1a,2b)} in THF eingesetzt werden. Die Struktur der blaßgelben kristallinen Verbindung **2c** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Auch die spektroskopischen Daten von **2** stehen mit dem vorgeschlagenen Aufbau im Einklang.

In den IR-Spektren von **2a** und **2b** beobachtet man im $\nu(C\equiv O)$ -Bereich (vgl. Tab. 1) ein Dreierbandenmuster, das auch nach dem Intensitätsverhältnis mit einer meridionalen $(OC)_3$ -Anordnung vereinbar ist. Entsprechend findet man für **2c** mit zwei CO-Liganden in *trans*-Stellung eine schwache und eine starke Absorption. Alle Komplexe **2** sind außerdem durch das Auftreten einer $\nu(C=O)$ -Absorption charakterisiert. Im $\nu(C-H)$ -Bereich wurden langwellige Banden von **2a** und **c** $\nu(C-H)_{Formyl}$ -Schwingungen zugeordnet. Sie weisen auf schwache $(C-H)_{Formyl}$ -Bindungen

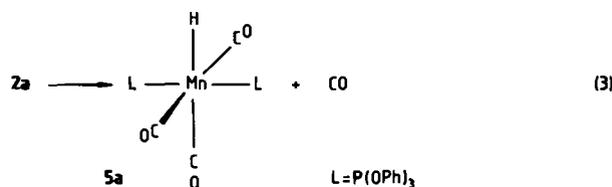
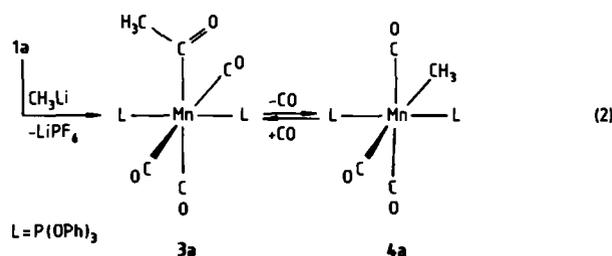
Comparison of Arylphosphite-Substituted Formyl and Acetyl Complexes of Manganese

The syntheses of arylphosphite-substituted formyl complexes $(OC)_3MnL_2CHO$, $L = P(OPh)_3$, $P(O-o-CH_3C_6H_4)_3$ (**2a, b**), $(OC)_2Mn[P(OPh)_3]_3CHO$ (**2c**), and of the acetyl compound $(OC)_2Mn[P(OPh)_3]_3COCH_3$ (**3c**) are reported. Quantitative investigations of the decarbonylation of **2a** suggest a radical process. The structure of **3c** was determined by an X-ray analysis and compared to **2c**. Differences in structural features are explained on the basis of EHT calculations.

hin. ¹H-NMR-spektroskopisch werden für **2** neben Signalen für die Phenylprotonen Resonanzen um 14 ppm beobachtet (vgl. Tab. 1), die im Falle von **2a** und **b** zum Triplet, im Falle von **2c** zum Dublett von Triplets aufgespalten sind.



	L	L'
a	$P(OPh)_3$	CO
b	$P(O-o-C_6H_4CH_3)_3$	CO
c	$P(OPh)_3$	$P(OPh)_3$



Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 2, 3

	IR ν(C-H) _{Formyl} , ν(C≡O) oder ν(C=O) [cm ⁻¹] (Intensität)	Phase	δ[ppm] rel. TMS	¹ H-NMR J _{PH} [Hz] (Multiplizität)	Lösungsmittel/ Temperatur
2a	2520 (s) 2020 (s), 1970 (sst), 1950 (st), 1580 (st)	KBr CH ₂ Cl ₂	14.21 (CHO) 7.05–7.4 (Ph)	2 (3) (m)	[D ₆]Aceton/ 25°C
2b	2030 (s), 1970 (sst), 1950 (st), 1600 (st)	CH ₂ Cl ₂	14.12 (CHO) 7.0–7.3 (Ph) 2.16 (CH ₃)	2 (3) (m) (1)	CDCl ₃ / –30°C
2c	2720 (s), 2590 (s), 1970 (s), 1932 (sst), 1585 (st)	KBr CH ₂ Cl ₂	14.19 (CHO) 6.68–7.2 (Ph)	23.2 (2.3) (m)	[D ₆]Aceton/ 25°C
3c	1974 (s), 1930 (sst), 1590 (st)	CH ₂ Cl ₂	6.9–7.2 (Ph) 2.41 (CH ₃)	(m) (1)	[D ₆]Aceton/ 25°C

Die Nachbarschaftsverhältnisse zu den koppelnden Phosphorkernen sind damit geklärt; die jeweils schwachen Kopplungen in **2** rühren von *cis*-ständigen Phosphoratomen her, während die stärkere Kopplung in **2c** von einem zur Formyl-Einheit *trans*-ständigen Phosphor-Liganden verursacht wird.

Aus Vergleichsgründen sollte auch das zu **2a** verwandte literaturbeschriebene^{4a)} Acetyltricarbonylbis(triphenylphosphit)mangan (**3a**) dargestellt werden. Durch Umsetzung des analogen Komplexes Tricarbonylmethylbis(triphenylphosphit)mangan^{4b)} (**4a**) mit CO gemäß Gl. (2) konnte **3a** auch durch eine Aufarbeitung unter milden Bedingungen nicht isoliert werden, da sich Gl. (2) als Gleichgewichtsreaktion herausstellte. In Lösung läßt sich seine Existenz unter 1 atm CO IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch belegen (vgl. Tab. 1). Die Beobachtung, daß ein Acetyl-Komplex wie **3a** instabiler erscheint als eine gleichsubstituierte Formyl-Verbindung, veranlaßte uns, die Decarboxylierung von **2a** eingehender zu studieren (Gl. (3)).

Bei 56°C läßt sich eine Konzentrationsabnahme von **2a** anhand der Änderung der ν(C=O)-Absorption bei 1614 cm⁻¹ in THF in einem günstigen zeitlichen Rahmen verfolgen. Man erhält eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von 2.12 · 10⁻⁴ s⁻¹. Die Beobach-

tung, daß eine Mn(CO)₃[P(OPh)₃]₂ CDO-Verbindung (**2a**^D) langsamer decarboxyliert mit einem Isotopieeffekt von *k*_H/*k*_D = 3.24 macht klar, daß der Bruch der (C–H)_{Formyl}-Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Eliminierung mitbestimmt. Die in Gl. (4) vorgeschlagenen kinetischen Schemata würden diesem Sachverhalt Rechnung tragen.

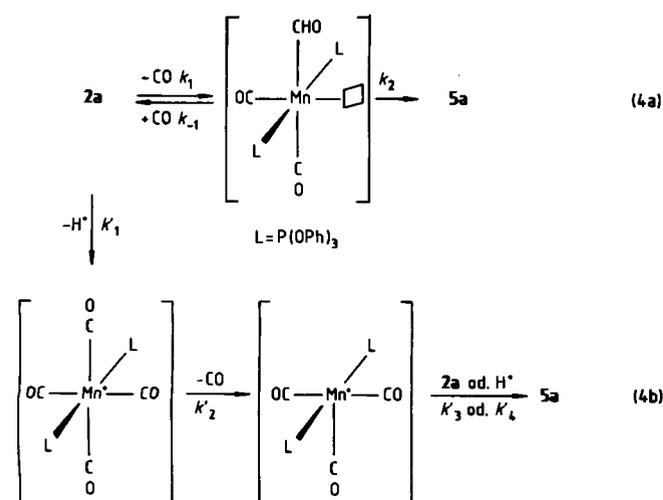
Wenn Reaktionspfad Gl. (4a) zutreffend wäre, müßte mit

$$\frac{d[2a]}{dt} = -k_{\text{obs}}[2a], \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1}{\frac{k_{-1}[\text{CO}]}{k_2} + 1} \quad \text{gelten.}$$

Die Decarboxylierung von Acetyl-Komplexen läßt sich mit einem vorgelagerten CO-Dissoziationsgleichgewicht und anschließender Alkylwanderung analog zu Gl. (4a) formulieren. Im allgemeinen wird *k*₂(Acetyl) > *k*₋₁(Acetyl)[CO] beobachtet, d. h. *k*_{obs}(Acetyl) = *k*₁(Acetyl), *k*₁(Acetyl) ist geschwindigkeitsbestimmend^{5a)}.

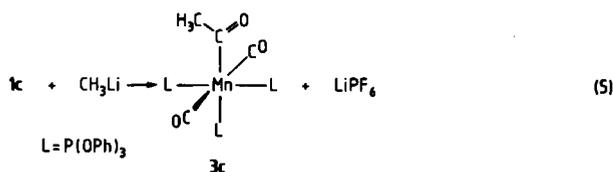
Bei der Decarboxylierung von **2a** gemäß Gl. (4a) müßte *k*₂ vergleichbar mit *k*₋₁[CO] sein. Der Bruch von *k*_{obs} kann keine Vereinfachung erfahren. *k*_{obs} wäre dann nicht nur von *k*₂, sondern auch von [CO] bzw. dem CO-Druck abhängig. Eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gl. (3) konnte auch bei 40 atm CO-Druck ¹H-NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden. Wir geben deshalb dem radikalischen Reaktionsablauf, Alternative Gl. (4b), den Vorzug^{5b)}.

Obwohl man bei der Decarboxylierung von **2a** in [D₈]THF bzw. von **2a**^D in THF einen Komplex Mn(CO)₃[P(OPh)₃]₂H (**5a**) bzw. das gleich substituierte Deuterid **5a**^D entsprechend dem Deuterierungsgrad von **2a**^D erhält, kann eine initiale geschwindigkeitsbestimmende Homolyse der (C–H)_{Formyl}-Bindung und Bildung von 19-Elektronen-(OC)₄Mn[P(OPh)₃]₃-Spezies (*k*₁) angenommen werden. Der anschließende CO-Verlust und Kettenwachstum bzw. Rekombination mit H[•]-Radikalen (*k*₂ und *k*₃ bzw. *k*₄) müssen dann schneller sein als mögliche H-Abstraktionsreaktion von (OC)₃Mn[P(OPh)₃]₂- und H[•]-Teilchen aus dem Lösungsmittel. Die Beteiligung von Radikalen am Reaktionsverlauf läßt sich anhand der Möglichkeit der Initiierung der Reaktion von Gl. (3) mit Azoisobutyronitril



weiter untermauern. Die Decarbonylierung von Formyl-Komplexen und die Vorgänge bei Acetyl-Verbindungen sind also mechanistisch nicht vergleichbar, da offensichtlich die Dissoziationsenergie einer (C–H)_{Formyl}- signifikant geringer ist als die einer Mn–CO- bzw. (CH₃–CO)_{Acetyl}-Bindung.

Nachdem sich **3a** als nicht isolierbar erwies, wurde versucht, für einen strukturellen Vergleich mit Formyl-Komplexen eine zu **2c** analoge Acetyl-Verbindung **3c** zu erhalten, die nach Gl. (5) dargestellt werden konnte.



Der Angriff des Nucleophils erfolgt offensichtlich an der sterisch am wenigsten behinderten und nicht an der elektrophileren Carbonyl-Position von **1c**. Die Konstitution von **3c** konnte elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert werden (vgl. Tab. 1).

Strukturvergleich von **2c** und **3c**

Nachdem die Molekülstruktur von **2c**^{2b)} bereits bestimmt worden war, haben wir die völlig gleich substituierte Acetyl-Verbindung **3c** ebenfalls durch Röntgenbeugung untersucht.

Tab. 2. Zellkonstanten der Verbindung **3c**

Raumgruppe	P 1	Z	2
a [pm]	1226 (1)	V [10 ⁹ pm ³]	2.578
b [pm]	1371 (1)	ρ [g/cm ³]	1.40
c [pm]	1629 (1)	μ _{Mo-Kα} [cm ⁻¹]	4.19
α [°]	89.39 (5)	F(000)	1125
β [°]	89.39 (7)	T [K]	298
γ [°]	70.32 (7)		

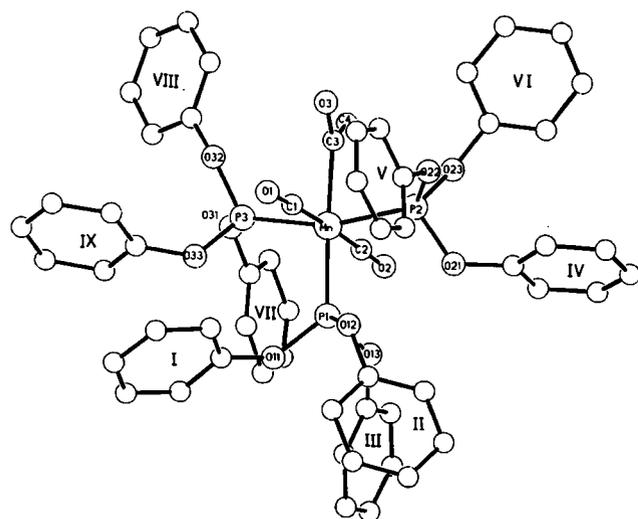


Abb. 1. Strukturmodell der Verbindung **3c**. Ring I: C11–C16, Ring II: C21–C26, Ring III: C31–C36, Ring IV: C41–C46, Ring V: C51–C56, Ring VI: C61–C66, Ring VII: C71–C76, Ring VIII: C81–C86, Ring IX: C91–C96

Tab. 3. Bindungslängen [pm], Bindungs- und Torsionswinkel [°] des Komplexes **3c**. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Bindung	Länge	Winkel	Größe
Mn–C1	181.9(7)	C1–Mn–C2	178.2(3)
Mn–C2	179.8(7)	P2–Mn–P3	162.6(1)
Mn–C3	206.2(7)	C3–Mn–P1	175.9(2)
Mn–P1	219.1(2)	C1–Mn–C3	88.7(3)
Mn–P2	218.7(3)	C2–Mn–C3	93.0(3)
Mn–P3	217.1(3)	P1–Mn–P3	101.2(1)
C3–C4	153(1)	P1–Mn–P2	96.2(1)
C3–O3	120.3(9)	Mn–C3–O3	122.6(5)
		Mn–C3–C4	120.0(5)
Mittelwerte (P(OPh) ₃)		Ebene	Torsionswinkel
P–O	158.9	(C3, C4, Mn)	14.4
O–C	138.6	(C3, Mn, C2)	
		(C3, C4, Mn)	-164.9
		(C3, Mn, C1)	

Die engere Koordination um das Manganatom ist im Komplex **3c** annähernd oktaedrisch (vgl. Abb. 1).

Lediglich die beiden *trans*-ständigen Phosphoratome (P2, P3) sind in Richtung der Acetylgruppe verschoben. Als Ursache hierfür sind vermutlich starke sterische Abstoßungskräfte der Phenylphosphit-Einheiten anzusehen. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel können Tab. 3 entnommen werden.

Die Mn-Acetyl-Einheit zeigt keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale^{6–8)}. Das metallgebundene C-Atom erscheint fast ideal sp²-hybridisiert, vergleichbar mit organischen Keton-Verbindungen. Durch den C=O-Bindungsabstand von 120.3 pm wird die strukturelle Beziehung zu organischen Carbonyl-Systemen ebenfalls offenkundig. Die Acetyl-Gruppe ist aus der (C1, Mn, C2, P1)-Ebene nur um 15° herausgedreht; in erster Näherung kann der Acetyl-Gruppe ein Bestreben zur Coplanarität mit der (C1, Mn, C2, P1)-Ebene unterstellt werden. Diese Orientierung ermöglicht eine optimale Wechselwirkung des Acetyl-Acceptororbitals mit einer nichtbindenden d-Funktion des Mangan-Zentrums in der *mer*-Phosphit-Ebene, in der eine ungünstige Konkurrenz mit weiteren starken π-Acceptorliganden vermieden wird.

Von großem Interesse erschien uns nur die Gegenüberstellung der Strukturen von **2c** und **3c**, da hieraus Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in Formyl- und Acetyl-Komplexen möglich werden (Abb. 2).

Während die (Mn–C)_{Formyl, Acetyl}- bzw. die (C–O)_{Formyl, Acetyl}-Abstände in **2c** und **3c** annähernd gleich sind, beobachtet man in **2c** einen größeren (Mn–C–O)_{Formyl}-Winkel. Alle

bisher bestimmten Winkel dieser Art lagen im Bereich von $128-134^\circ$ ^{7,9)} und waren damit deutlich größer als entsprechende Winkel in Acetyl-Komplexen. Größere Unterschiede findet man außerdem in den $C_{\text{Acy}}-\text{Mn}-P_{\text{trans}}$ -Winkeln (vgl. Abb. 2). Im Formyl-Komplex **2c** rückt der *trans*-ständige Phosphorligand um 10.5° aus der idealen Oktaederposition in Richtung auf das Formyl-Sauerstoffatom, während in **3c** eine vergleichbare Verzerrung nur 5.1° ausmacht (vgl. Tab. 3).

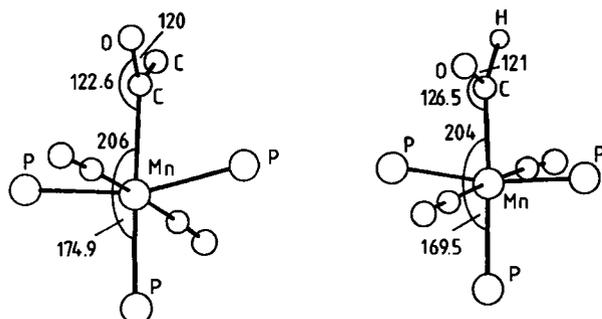
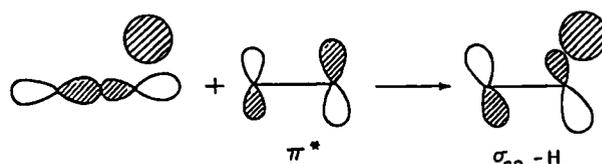


Abb. 2. Gegenüberstellung ausgewählter Strukturdaten von **2c** und **3c**

Beide Beobachtungen lassen sich durch einfache MO-Überlegungen erklären. Hierzu konstruiert man am günstigsten die Frontierorbitale eines CHO^- - und eines CH_3CO^- -Liganden aus den Frontierorbitalen von CO und H^- bzw. CH_3^- (vgl. Abb. 3)¹⁰⁾.

Der entscheidende Unterschied zwischen der Orbital-situation in CHO^- und CH_3CO^- liegt in der energetischen Lage des H^- - bzw. CH_3^- -Orbitals begründet. Die Gruppenelektro-negativität der H^- ist größer als die der CH_3^- -HOMO-Funktion. Die Aufspaltungsbilder in Abb. 3 sind charakterisiert durch Vier-Elektronen-destabilisierende Wechselwirkungen ($\sigma_{\text{CO}} \pm \text{H}$ bzw. $\sigma_{\text{CO}} \pm \text{CH}_3$), denen jeweils stabilisierend π_{CO}^* -Charakter (LUMO) zugemischt sind. Im CHO^- -Anion ist der destabilisierende Wechsel-

wirkungsanteil im Orbital $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ wegen der größeren energetischen Nähe von σ_{CO} und H höher. Der größere energetische Abstand von π_{CO}^* und H bewirkt zudem einen geringeren stabilisierenden Beitrag der π_{CO}^* -Zumischung. Durch diese Mischungsvorgänge (wie am Beispiel von $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ gezeigt) entstehen mit $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ - bzw. $\sigma_{\text{CO}}-\text{CH}_3$ -Orbitale, die für eine σ -Bindung für Übergangsmetallzentren genutzt werden können.



Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß in $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ der σ_{CO} -Charakter im Vergleich zum π_{CO}^* -Anteil relativ größer sein muß als in $\sigma_{\text{CO}}-\text{CH}_3$. Folglich werden in Formyl-Komplexen mit größeren Orbitalanteilen von σ_{CO} in der σ -Bindung zum Metall offenere $(\text{M}-\text{C}-\text{O})_{\text{Formyl}}$ -Bindungswinkel beobachtet.

Als weiterer Beleg für den größeren σ_{CO} -Anteil im $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ -Orbital kann auch der engere $C_{\text{Formyl}}-\text{Mn}-P_{\text{trans}}$ -Winkel in **2c** angesehen werden. Ausgehend von einer idealen Oktaederposition rückt der Phosphitligand auf die Seite des Sauerstoffatoms. Wegen des relativ hohen σ_{CO} -Anteils in $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$ ist der Hybridlappen am C_{Formyl} -Atom mit seiner Hauptausdehnungsrichtung nicht völlig entlang der $\text{Mn}-C_{\text{Acy}}$ -Verbindungsachse orientiert.

Das Auslenken des apicalen Phosphitliganden in einem $(\text{OC})_2\text{Mn}[\text{P}(\text{OPh})_3]_3^+$ -Fragment bewirkt eine Umhybridisierung der σ -Acceptorfunktion dieses pentakoordinierten d^6 -Fragmentes¹¹⁾. Der für die σ -Bindung entscheidende Hybridlappen am Manganatom neigt sich im gleichen Drehsinn wie der apicale Ligand in Richtung auf $\sigma_{\text{CO}}-\text{H}$.

Nach EHT-Rechnungen bleibt diese Deformation aufgrund gegenläufiger energetischer Effekte im Bereich der

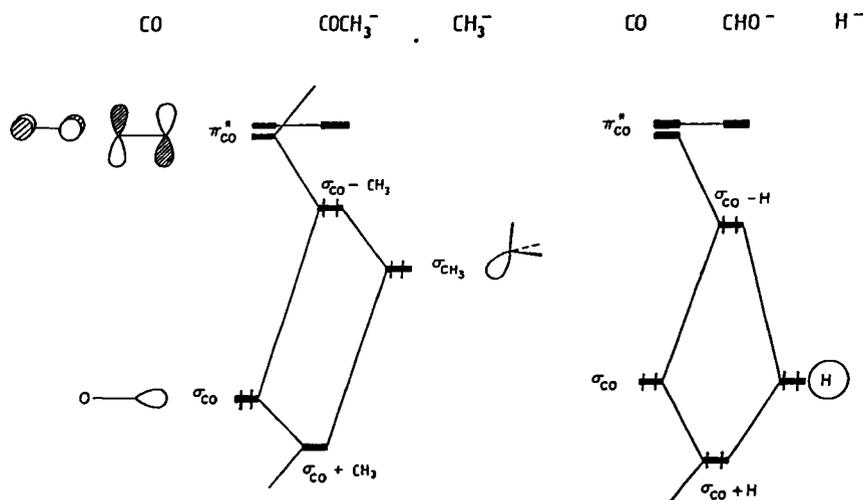
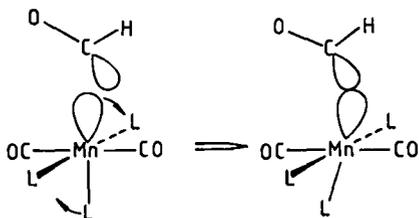


Abb. 3. Konstruktion der Orbitale einer gewinkelten Formyl- bzw. Acetyl-Einheit durch ein Wechselwirkungsdiagramm der Frontier-Orbitale von CO und H^- bzw. CH_3^- -Anionen (nach EHT-Berechnungen)

Mn–CO- π -Bindungen praktisch ohne energetischen Gewinn.



Durch die Wechselwirkung von Übergangsmetallzentren mit $\sigma_{\text{CO-H}}$ ist C–H-antibindender Charakter in besetzte Orbitalfunktionen eingebaut. Dies sollte sich in schwachen C–H-Formyl-Bindungen äußern. Durch Röntgenstrukturanalysen von Formyl-Komplexen läßt sich dieser Bindungsparameter leider nicht verlässlich bestimmen; die IR-Befunde deuten allerdings mit sehr langwelligen Absorptionen auf sehr schwache C–H-Bindungen hin (vgl. Tab. 1).

Der geringere Anteil von π_{CO}^* -Charakter in $\sigma_{\text{CO-H}}$ im Vergleich zu $\sigma_{\text{CO-CH}_3}$ sollte sich in kürzeren (C–O)_{Formyl}-Bindungsabständen widerspiegeln. Von Casey et al.⁷⁾ konnte ein signifikanter Unterschied an (Phosphit)(CO)₃FeCRO⁻-Verbindungen (R = H, CH₃) gefunden werden. Die (C–O)_{Acyl}-Bindungslänge von **2c** ist dagegen der von **3c** sehr ähnlich. Es muß daher angenommen werden, daß die C–O-Bindungsaufweitung in den Acyl-Resten von **2c** und **3c** durch die π -Acceptorwechselwirkung der jeweiligen π_{acyl}^* -Funktionen mit dem nichtbindenden d-Orbital der *mer*-Phosphit-Ebene dominiert wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Luftausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. – Petrolether: Siedebereich 40–60°C. – Die Darstellung von NaDB(OCH₃)₃ erfolgte nach Lit.¹²⁾ analog zu NaHB(OCH₃)₃. NaD wurde als Suspension 20% in Öl der Fa. Alpha Inorganics bezogen (Deuterierungsgrad 98%) und nach Waschen mit Petrolether verwendet. – Geräte: ¹H-NMR: Bruker WM 250 FT. – MS: Finnigan MAT 312. – IR: Zeiss IMR 40.

1. *Tricarbonylformylbis(triphenylphosphit)mangan(I)* (**2a**), *Tricarbonylformylbis[tris(2-methylphenyl)phosphit)mangan(I)* (**2b**) und *Dicarbonylformyltris(triphenylphosphit)mangan(I)* (**2c**): 1.0 mmol **1** wird bei –80°C in 40 ml absol. Methanol gelöst und mit 2.0 mmol NaBH₄ versetzt. Alternativ wird 1.0 mmol **1** in absol. THF mit einer 1 M Lösung von K[HB(OiPr)₃] bei –80°C in THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Man filtriert unter Schutzgas über Kieselgur von den unlöslichen Bestandteilen ab und gibt nach Einengen der Toluollösung bis zur beginnenden Ausfällung Petrolether zu. Bei –40°C erhält man die Verbindungen **2** als blaßgelbe Kristalle. Ausb. 80–90%.

2. *Tricarbonyl(deuterioformyl)bis(triphenylphosphit)mangan(I)* (**2a^D**): 1.0 g (1.07 mmol) **1a** wird in 50 ml absol. THF bei –80°C mit 130 mg (1.0 mmol) NaDB(OCH₃)₃ versetzt. Aufarbeitung nach **1**. ergibt 700 mg (83%) **2a^D** als blaßgelbe Kristalle.

3. *Decarbonylierung von 2a und 2a^D*: Eine 21 mM (50 mg/3 ml) Lösung von **2a** in absol. THF wird bei 56°C in thermostatisierten

NaCl-Küvetten im Abstand von 10 min IR-spektroskopisch vermessen. Es wird die Extinktionsabnahme der Formylbande bei 1614 cm⁻¹ bis in Konzentrationsbereiche verfolgt, die mit dem benutzten IR-Gerät noch verlässlich bestimmt werden konnten. Mit **2a^D** wurde in gleicher Weise verfahren. Da die Decarbonylierung hier merklich langsamer verläuft, waren 15-Minuten-Meßintervalle angebracht.

Zur Auswertung der Daten wurden Wertepaare (Zeit t /Ine) gebildet und die Abhängigkeit dieser voneinander auf Linearität überprüft. Dazu wurden Ausgleichsgeraden durch die jeweiligen Meßpunkte bestimmt. Es ergaben sich Geraden mit den Steigungen $m = -2.118 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Regressionskoeffizient $r = 0.9981$) für **2a** und $m = -6.54 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0.997$) für **2a^D**. Bei 1. Ordnungsreaktion entspricht der Betrag der so erhaltenen Geradensteigung der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} . Hieraus ergab sich ein Isotopieeffekt von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.24$.

4. *Versuch zur Decarbonylierung von 2a bei 56°C und 40 atm CO-Druck (¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung)*: In ein dickwandiges NMR-Rohr (Fa. Wilmad Nr. 502-PP-8) mit angeschmolzenem Ventil mit Teflonspindel werden 7 mg **2a** eingewogen und an einer Vakuumapparatur 3.6 mm³ [D₈]THF einkondensiert. Danach werden bei einem Totvolumen im NMR-Rohr von 0.46 ml 20.7 ml CO durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff in das NMR-Rohr gebracht. Nach Abschmelzen des NMR-Rohres und vorsichtigem Aufwärmen auf Raumtemp. (hinter Schutzscheibe) müßte theoretisch ein Druck von 45 atm im NMR-Rohr vorliegen. Wegen der Löslichkeit von CO in THF werden ca. 40 atm abgeschätzt. Bei Erwärmen dieser Probe auf 56°C wurde die Abnahme der Konzentration der Formyl-Verbindungen ¹H-NMR-spektroskopisch mit qualitativ gleicher Geschwindigkeit wie bei einer Probe ohne CO-Begasung festgestellt.

5. *Thermolyse von 2a und 2a^D*: Weitere Thermolysen von **2a** in [D₈]THF und **2a^D** in THF wurden bei 70°C durchgeführt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die jeweiligen Molekülpeaks massenspektroskopisch untersucht. Während neben **5a** kein **5a^D** nachweisbar war, wurden bei der Thermolyse von **2a^D** 4% **5a** gefunden, was evtl. auch auf einen geringeren D-Gehalt im eingesetzten NaD zurückgeführt werden kann.

6. *Acetyltricarbonylbis(triphenylphosphit)mangan (3a)*: Die Lösung von 1.0 g (1.29 mmol) **4a** in 50 ml absol. THF wird 18 h unter 1 atm CO bei Raumtemp. gerührt. IR-spektroskopisch läßt sich die vollständige Bildung von **3a^{4a)}** verfolgen. Das Lösungsmittel wird bei –10°C i. Vak. abgezogen und der hellgelbe Rückstand sofort ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet sowohl Resonanzen, die der Acetylverbindung **3a** entsprechen, als auch Signale für die durch Decarbonylierung entstandene Methylverbindung. Versuche, aus diesem Gemisch **3a** durch Umkristallisieren aus THF/Petrolether zu erhalten, ergaben die reine Methylverbindung **4a⁴⁾**.

7. *Acetyl-trans-dicarbonyltris(triphenylphosphit)mangan (3c)*: 1215 mg (1.00 mmol) **1c** in 50 ml THF werden mit 1 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether bei –80°C versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird das THF abgezogen und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Es wird über Kieselgur filtriert und auf ca. 10 ml eingengt. Zugabe von Petrolether bis zur beginnenden Ausfällung und Kristallisation bei –80°C erbringt 420 mg (39%) **3c**.

C₅₈H₄₈MnP₃O₁₂ (1084.9) Ber. C 64.08 H 4.46
Gef. C 64.21 H 4.46

8. *Röntgenstrukturbestimmung von Acetyl-trans-dicarbonyltris(triphenylphosphit)mangan (3c)¹³⁾*: Geeignete Kristalle von **3c**

Tab. 4. Lageparameter und U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] der Verbindung 3c. Die Atombezeichnung folgt dem Strukturmodell in Abb. 1. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Der Temperaturfaktorexponent ist definiert durch: $T = \exp[-2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U	ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U
MN1	0.23723(9)	0.82761(8)	0.20746(6)		C41	0.3878(6)	1.0818(6)	0.2236(4)	0.045(2)
C1	0.0824(6)	0.8803(5)	0.2282(4)		O22	0.1479(4)	1.0784(4)	0.1570(3)	
O1	-0.0138(4)	0.9078(4)	0.2420(3)		C52	0.0470(7)	1.1401(6)	0.2828(4)	0.047(2)
C2	0.3909(6)	0.7738(5)	0.1901(4)		C53	-0.0575(7)	1.1823(6)	0.3219(5)	0.062(2)
O2	0.4891(4)	0.7421(4)	0.1819(3)		C54	-0.1578(8)	1.2006(7)	0.2810(6)	0.074(3)
C3	0.2009(8)	0.8337(6)	0.0839(4)		C55	-0.1557(8)	1.1769(7)	0.2003(6)	0.072(3)
O3	0.1073(5)	0.8826(4)	0.0568(3)		C56	-0.0533(7)	1.1339(6)	0.1597(5)	0.054(2)
C4	0.2948(8)	0.7740(7)	0.0226(5)		C51	0.0468(6)	1.1169(5)	0.2017(4)	0.039(2)
P1	0.2745(2)	0.8329(1)	0.3383(1)		O23	0.3228(4)	0.9770(4)	0.0919(3)	
O11	0.2684(4)	0.7492(4)	0.4060(3)		C62	0.3749(7)	1.1001(6)	0.0138(5)	0.051(2)
C12	0.0648(6)	0.7850(6)	0.4295(4)	0.042(2)	C63	0.3558(8)	1.1682(7)	-0.0520(5)	0.069(3)
C13	-0.0204(7)	0.7507(6)	0.4619(5)	0.054(2)	C64	0.2642(8)	1.1836(7)	-0.1000(6)	0.077(3)
C14	0.0078(7)	0.6578(6)	0.5018(5)	0.061(2)	C65	0.1865(8)	1.1346(7)	-0.0851(6)	0.073(3)
C15	0.1194(7)	0.5998(7)	0.5110(5)	0.062(2)	C66	0.2043(7)	1.0648(6)	-0.0195(5)	0.060(2)
C16	0.2060(7)	0.6321(6)	0.4791(5)	0.051(2)	C61	0.2978(6)	1.0501(5)	0.0282(4)	0.041(2)
C11	0.1765(6)	0.7243(5)	0.4374(4)	0.037(2)	P3	0.2110(2)	0.6790(2)	0.2001(1)	
O12	0.2020(4)	0.9400(3)	0.3806(3)		O31	0.3124(5)	0.5751(4)	0.1774(3)	
C22	0.3118(7)	1.0243(6)	0.4510(5)	0.052(2)	C72	0.511(1)	0.4963(9)	0.1590(8)	0.105(4)
C23	0.3428(7)	1.0586(6)	0.5240(5)	0.062(2)	C73	0.626(1)	0.4568(9)	0.1996(7)	0.113(4)
C24	0.2945(7)	1.0433(7)	0.5954(5)	0.065(2)	C74	0.628(1)	0.463(1)	0.2748(8)	0.123(4)
C25	0.2124(7)	0.9967(6)	0.5975(5)	0.061(2)	C75	0.546(1)	0.500(1)	0.3289(9)	0.123(4)
C26	0.1801(7)	0.9621(6)	0.5250(5)	0.050(2)	C76	0.4374(9)	0.5399(7)	0.2917(6)	0.082(3)
C21	0.2331(6)	0.9746(5)	0.4539(4)	0.038(2)	C71	0.4221(7)	0.5381(7)	0.2123(5)	0.064(2)
O13	0.4049(4)	0.8234(4)	0.3559(3)		O32	0.1211(4)	0.6720(4)	0.1337(3)	
C32	0.4646(7)	0.7648(6)	0.4940(5)	0.056(2)	C82	0.0855(7)	0.6545(7)	-0.0043(5)	0.066(2)
C33	0.5551(8)	0.7128(7)	0.5461(6)	0.071(3)	C83	0.0878(9)	0.5914(8)	-0.0711(6)	0.087(3)
C34	0.6634(8)	0.6695(7)	0.5151(6)	0.072(3)	C84	0.1291(9)	0.4892(8)	-0.0627(7)	0.094(3)
C35	0.6850(8)	0.6772(7)	0.4345(5)	0.071(3)	C85	0.1700(9)	0.4405(9)	0.0090(7)	0.095(3)
C36	0.5956(7)	0.7271(6)	0.3816(5)	0.053(2)	C86	0.1686(8)	0.5021(7)	0.0774(6)	0.072(3)
C31	0.4869(6)	0.7697(5)	0.4124(4)	0.043(2)	C81	0.1283(7)	0.6060(6)	0.0678(5)	0.051(2)
P2	0.2546(2)	0.9769(1)	0.1749(1)		O33	0.1528(4)	0.6505(4)	0.2798(3)	
O21	0.3296(4)	1.0132(4)	0.2397(3)		C92	0.1519(8)	0.4785(6)	0.2988(5)	0.061(2)
C42	0.5053(8)	1.0407(8)	0.2187(5)	0.073(3)	C93	0.0889(8)	0.4108(7)	0.3022(5)	0.071(3)
C43	0.568(1)	1.1062(8)	0.2047(6)	0.095(3)	C94	-0.0244(8)	0.4463(7)	0.2912(5)	0.074(3)
C44	0.5120(9)	1.2107(8)	0.1981(6)	0.084(3)	C95	-0.0827(8)	0.5463(7)	0.2760(5)	0.070(3)
C45	0.3960(8)	1.2500(8)	0.2002(6)	0.075(3)	C96	-0.0219(7)	0.6166(7)	0.2716(5)	0.059(2)
C46	0.3322(8)	1.1843(6)	0.2135(5)	0.061(2)	C91	0.0935(6)	0.5806(5)	0.2823(4)	0.042(2)

($0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$) wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Toluollösung bei 4°C erhalten. Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte an einem Syntex P3-Diffraktometer (vgl. Tab. 2). Die Sammlung der Einkristallreflexe wurde am gleichen Gerät durchgeführt mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta\omega = 1^\circ$, $2.2 < \dot{\omega} < 29.3^\circ/\text{min}$, $2 < 2\Theta < 42^\circ$, Mo- K_{α} , Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$.

Die Struktur von 3c wurde aus 4501 unabhängigen Reflexen bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL)¹⁴⁾, mit deren Hilfe das Schweratomgerüst ermittelt werden konnte. Die Wasserstofflagen wurden unter Annahme idealer Geometrie berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Nach abschließender Verfeinerung wurden folgende R-Werte erreicht: $R_1 = 0.072$, $R_2 = 0.072$. In Tab. 4 sind die Lageparameter und die U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren von 3c wiedergegeben.

CAS-Registry-Nummern

1a: 90423-34-0 / 1b: 90422-52-9 / 1c: 90423-22-6 / 2a: 92397-63-2 / 2a^D: 105944-69-2 / 2b: 92397-64-3 / 2c: 92397-65-4 / 3a: 21927-45-7 / 3c: 105944-68-1 / 4a: 22112-32-9

¹⁾ ^{1a)} C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. Mc Alister, W. D. Jones, S. G. Harsy, *J. Mol. Catal.* **13** (1981) 43; J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 1. — ^{1b)} R. A. Fiato, J. L. Vidal, R. L. Pruetz, *J. Organomet. Chem.* **172** 1979; C4; G. Doyle, *ibid.* **224** (1982) 355; W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1** (1982) 525.

²⁾ ^{2a)} H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 150; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 214. — ^{2b)} H. Berke, G. Huttner, O. Scheidsteger, G. Weiler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 735. — ^{2c)} H. Berke, P. Kundel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986)

527. — ^{2d)} H. Berke, G. Weiler, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

³⁾ H. Berke, G. Weiler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 431.

⁴⁾ ^{4a)} P. K. Maples, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6645. — ^{4b)} W. Hieber, M. Höfler, J. Muschi, *Chem. Ber.* **98** (1965) 311.

⁵⁾ ^{5a)} A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 87. — ^{5b)} B. A. Narayanan, C. Amatore, C. P. Casey, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6351; B. A. Narayanan, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) C49; D. S. Barrat, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 458; C. E. Sumner, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 432.

⁶⁾ M. R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* **3** (1970) 126; C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 436.

⁷⁾ C. P. Casey, M. W. Meszaros, S. M. Neumann, I. Gennick Cesa, K. J. Haller, *Organometallics* **4** (1985) 143.

⁸⁾ J. D. Korp, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 355; G. M. Reisner, J. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 783; R. E. Ginsburg, J. M. Berg, R. K. Rothrock, J. P. Collman, K. O. Hodgson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7218.

⁹⁾ C. P. Casey, D. R. Mc Alister, J. C. Calbress, S. M. Neumann, M. A. Andrews, M. W. Meszaros, K. J. Haller, *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 1015; B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1984) 302; G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **2** (1983) 1241; W. K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 530.

¹⁰⁾ H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224; A. Dedieu, S. Nakamura, *Nouv. J. Chim.* **8** (1984) 317.

¹¹⁾ A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 365.

¹²⁾ H. C. Brown, H. I. Schliesinger, I. Sheft, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 192.

¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52120, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁴⁾ G. Sheldrick, Göttingen, *Programmsystem SHELXTL. Revision* 4, 1983.