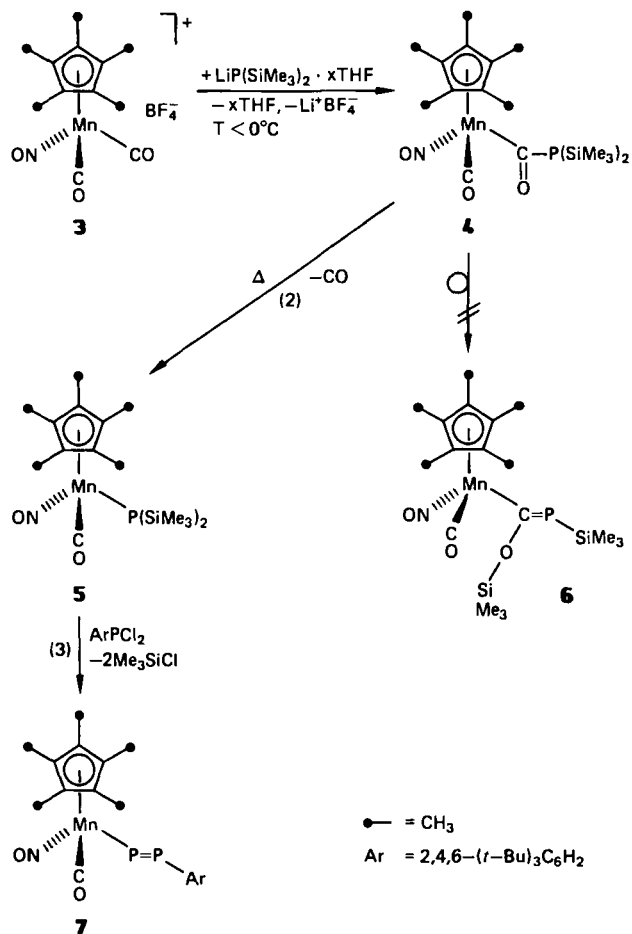




bei  $1245\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{CH}_3)$ ] und  $832\text{ cm}^{-1}$  [ $\rho(\text{CH}_3)$ ] zu erkennen.



Die Verbindung **5** reagiert mit  $\text{ArPCl}_2$  in THF glatt zum Diphosphenylmangankomplex **7**, der in Form eines braunen kristallinen Festkörpers mit 39% Ausbeute isoliert wurde. **7** löst sich wie **5** gut in gängigen aprotischen, organischen Solvenzien.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **7** zeigt Dubletts bei  $\delta = 728.5$  ( $\text{Mn}-\text{P}$ ) und  $535.7$  ( $\text{P}-\text{Ar}$ ) mit einer für unsymmetrische Diphosphene typischen Kopplungskonstanten von  $^1J_{(\text{PP})} = 597.4\text{ Hz}$ <sup>9</sup>. Das IR-Spektrum (Cyclopentanlösung) des Komplexes wird von starken Banden bei  $1985$  [ $\nu(\text{CO})$ ] und  $1745\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{NO})$ ] dominiert. Im Massenspektrum (EI) wird der Molekülpeak  $+1\text{H}$  beobachtet. Diese Befunde sind als Strukturbeweise für **7** als unsymmetrisches, monomeres Diphosphen zu werten. In Analogie zu den meisten bisher bekannten Diphosphenen<sup>9</sup> postulieren wir für **7** die *E*-Konfiguration.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>10</sup>, Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan<sup>11</sup>, und  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{THF}$ <sup>12</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\text{NOBF}_4$  wurde gekauft (Al-

drich) und ohne Reinigung eingesetzt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Varian XL 200 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung). — Massenspektren: Varian MAT 312.

*Dicarbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)mangan-tetrafluorborat (3)*: Zu einer Suspension von  $8.13\text{ g}$  ( $69.6\text{ mmol}$ )  $\text{NOBF}_4$  in  $200\text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $0^\circ\text{C}$  während  $10\text{ min}$   $16.77\text{ g}$  ( $61.2\text{ mmol}$ )  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  gegeben. Unter Braunfärbung der Lösung entwickelt sich lebhaft  $\text{CO}$ . Es wird über Nacht bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, abgefrittet und das Filtrat auf ca.  $50\text{ ml}$  eingengt. Mit  $100\text{ ml}$   $\text{Et}_2\text{O}$  wird durch langsames Zutropfen unter Rühren ein gelber Niederschlag gefällt, der anschließend filtriert und mit Ether ( $2 \times 20\text{ ml}$ ) gewaschen wird. Schmp.  $196^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb.  $20.10\text{ g}$  ( $94\%$ ) gelbes Produkt. — IR (Nujol):  $2096\text{ cm}^{-1}$  st,  $2058$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1820$  st [ $\nu(\text{NO})$ ],  $1055$  st, br [ $\nu(\text{BF})$ ],  $644$  m,  $631$  st,  $610$  st. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $2103\text{ cm}^{-1}$  sst,  $2063$  sst [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1818$  sst [ $\nu(\text{NO})$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.10$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{MnNO}_3$  (363.0) Ber. C 39.70 H 4.17 N 3.86  
Gef. C 39.32 H 4.11 N 3.72

*[Bis(trimethylsilyl)phosphido]carbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)mangan (5)*: Zu einer Suspension von  $1.93\text{ g}$  ( $5.32\text{ mmol}$ ) **3** in  $100\text{ ml}$  Cyclopentan gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von  $2\text{ min}$   $1.26\text{ g}$  ( $5.32\text{ mmol}$ )  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 0.74\text{ THF}$ . Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, wobei lebhaft  $\text{CO}$  entweicht. Es wird  $2\text{ h}$  bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt, dann zur Trockne eingengt und der dunkelbraune Rückstand in  $70\text{ ml}$  Petrolether (Siedebereich  $40\text{--}60^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Nach Abfiltrieren wird das Filtrat auf ca.  $10\text{ ml}$  eingengt und bei  $-28^\circ\text{C}$   $24\text{ h}$  gelagert. Hierbei kristallisiert braunes **5** aus ( $0.65\text{ g}$ ,  $29\%$ ), Schmp.  $124\text{--}126^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $1975\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1730$  st [ $\nu(\text{NO})$ ],  $1245$  m [ $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ],  $856$  m,  $831$  m [ $\rho(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ]. — IR (Cyclopentan):  $1976\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1733$  [ $\nu(\text{NO})$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.53$  (d,  $^3J_{(\text{PH})} = 3.7\text{ Hz}$ ,  $18\text{H}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $1.42$  (s,  $15\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.59$  [d,  $^2J_{(\text{PC})} = 11.2\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $9.62$  [d,  $^3J_{(\text{PC})} = 8.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $102.76$  [ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $239.20$  ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -202.9$  s. — MS/EI ( $70^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ eV}$ ):  $m/z = 397$  ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ),  $367$  ( $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NO}$ ),  $189$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mn}^+ - \text{H}$ ),  $135$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5^+$ ),  $73$  ( $\text{SiMe}_3^+$ ),  $55$  ( $\text{Mn}^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{MnNO}_2\text{PSi}_2$  (425.5) Ber. C 47.98 H 7.82 N 3.29  
Gef. C 48.02 H 7.61 N 3.40

*Carbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphenyl]mangan (7)*: Zu einer Lösung von  $1.10\text{ g}$  ( $2.58\text{ mmol}$ ) **5** in  $26\text{ ml}$  THF gibt man bei  $0^\circ\text{C}$   $0.89\text{ g}$  ( $2.58\text{ mmol}$ ) festes  $\text{ArPCl}_2$ . Es wird  $30\text{ min}$  bei  $0^\circ\text{C}$ , dann  $15\text{ h}$  bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zu diesem Zeitpunkt nur die Signale für **7** neben wenig  $\text{ArPCl}_2$ . Die flüchtigen Komponenten werden i. Vak. abgepumpt, der Rückstand wird in  $50\text{ ml}$  *n*-Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat auf ca.  $10\text{ ml}$  konzentriert. Es wird über Nacht auf  $-28^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei  $0.56\text{ g}$  ( $39\%$ ) **7** als dunkelbraune Kristalle anfallen, Schmp.  $139^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (Nujol):  $1988\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1746$  st [ $\nu(\text{NO})$ ],  $1592$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ],  $832$  s. — IR (Cyclopentan):  $1985\text{ cm}^{-1}$  st [ $\nu(\text{CO})$ ],  $1745$  st [ $\nu(\text{NO})$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.31$  [s,  $9\text{H}$ , *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.34$  [s,  $15\text{H}$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $1.77$  [s,  $18\text{H}$ , *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $7.64$  (s,  $2\text{H}$ , *H*-Aryl). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 9.40$  [d,  $^3J_{(\text{PC})} = 6.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $31.62$  [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $34.91$  [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $35.04$  [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $38.99$  [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $102.94$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $122.19$  (s, *m*- $\text{C}$ -Aryl),  $148.47$  (s, *o*-Aryl),  $152.60$  (m, *i*- $\text{C}$ -Aryl),  $233.42$  (m,  $\text{MnC}\equiv\text{O}$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 728.5$  (d,  $^1J_{(\text{PP})} = 597.4\text{ Hz}$ ,  $\text{P}-\text{Mn}$ ),  $535.7$  (d,  $^1J_{(\text{PP})} = 597.4\text{ Hz}$ ,  $\text{P}-\text{Ar}$ ). — MS/EI:  $m/z = 557$  ( $\text{M}^+ + \text{H}$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{MnNO}_2\text{P}_2$  (555.6)

Ber. C 62.70 H 7.98 Mn 9.89 N 2.52

Gef. C 62.44 H 7.76 Mn 9.77 N 2.48

## CAS-Registry-Nummern

3: 106193-62-8 / 5: 106193-63-9 / 7: 106211-22-7 / (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Mn-(CO)<sub>3</sub>: 34807-89-1 / 2,4,6-(t-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>: 79074-003

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451, vorstehend.

<sup>2)</sup> L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 865.

<sup>3)</sup> L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.

<sup>4)</sup> L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.

<sup>5)</sup> L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4** (1985) 2097.

<sup>6)</sup> L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 53.

<sup>7)</sup> L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Organometallics* **5** (1986) 1098.

<sup>8)</sup> G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66.

<sup>9)</sup> A. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389, und hierin zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, P. Serrano, *Chem. Ber.* **117** (1984) 434.

<sup>11)</sup> M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higushi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.

<sup>12)</sup> G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.

[253/86]