

Reaktionen von Phosphanen und Arsanen mit Diselenkomplexen

Lutz-R. Frank, Kaspar Evertz, Laszlo Zsolnai

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Konstanz; Postfach 5560,
 D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

und Gottfried Huttner*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg; Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. April 1987)

Abstract

The compound $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{Se}_2$ (**1**) reacts with primary arsanes and phosphanes, and migration of the carbonylmetal fragment $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) from the selenium to the arsenic or phosphorus center occurs. Products of these reactions are diselena-diarsetanes (**4**) or diselena-diphosphetanes (**5**). During the reaction of arsanes with **1**, arsinidene complexes (**2**) are obtained in very good yields. Compounds with a P–Se–P unit (**6**) can be isolated as by-products of the reaction of phosphanes with **1**.

Zusammenfassung

Die Verbindung $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{Se}_2$ (**1**) reagiert mit primären Arsanen und Phosphanen unter Wanderung des Metallcarbonylfragmentes $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) vom Selen- auf das Arsen- bzw. Phosphorzentrum. Produkte dieser Reaktionen sind Diselena-Diarsetane (**4**) oder Diselena-Diphosphetane (**5**). Bei der Reaktion von Arsanen mit **1** entstehen Arsinidenkomplexe (**2**) in sehr guten Ausbeuten. Als Nebenprodukt der Reaktion von Phosphanen mit **1** können Verbindungen mit einer P–Se–P-Einheit (**6**) isoliert werden.

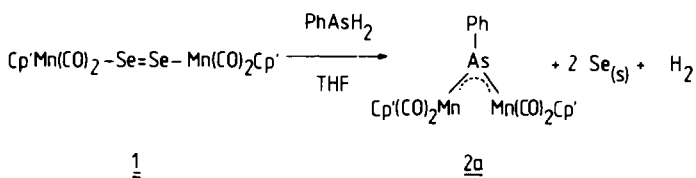
Einleitung

Bei der Suche nach Reagentien, welche Arsan-Komplexe L_nMAsRH_2 zu Diarsen- [1] oder Arsinidenkomplexen [2] dehydrieren könnten, haben wir in der von

Herberhold [3] bzw. Herrmann [4] zuerst beschriebenen Diselenverbindung $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Se}_2$ (**1**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4$) ein brauchbares Dehydrierungsagens gefunden. Wir beschreiben hier die Reaktion von **1** mit primären Arsanen und Phosphanen.

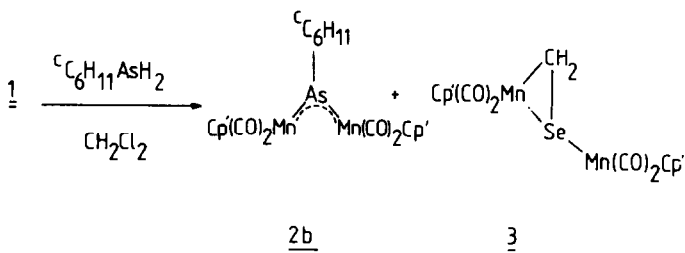
Darstellung von Arsiniden-Komplexen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ (**2**)

Setzt man **1** in THF-Lösung mit einem Äquivalent Phenylarsan bei 20°C um, so schlägt die Farbe der grünen Lösung von **1** sofort in tief-violett um.



Die chromatographische Aufarbeitung ergibt 92% **2a** (bez. auf eingesetztes PhAsH_2). Die bei der Reaktion beobachtete Gasentwicklung und der Niederschlag von rotem Selen an der Wand des Reaktionsgefäßes legen die in der Gleichung angegebene Stöchiometrie nahe. Während **2a** auch nach verschiedenen anderen Methoden dargestellt werden kann [2], ist die hier gefundene Reaktion als die präparativ ergiebigste von Interesse.

Mit Cyclohexylarsan, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{AsH}_2$, reagiert **1** unter sonst gleichen Bedingungen deutlich langsamer nach:



Neben dem blauviolett Arsinidenkomplex **2b**, der in 64% Ausbeute erhalten wird, entsteht die Verbindung **3** in 12% Ausbeute. Der Selenoformaldehyd-Komplex **3** wurde schon früher von Herberhold [5] und Herrmann [6] unabhängig aus **1** und Diazomethan erhalten. Die Umsetzung des zu **1** analogen Dischwefel-Systems, $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{S}_2$ [5] mit CH_2Cl_2 zu einem zu **3** homologen Thio-formaldehyd-Komplex ist ebenfalls beschrieben [5]. **3** ist demnach ein Nebenprodukt aus der Reaktion von **1** mit CH_2Cl_2 . Führt man die Umsetzung von **1** mit $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{AsH}_2$ in THF durch, unterbleibt die Bildung von **3**; lässt man Lösungen von **1** in CH_2Cl_2 bei 20°C stehen, zersetzt es sich langsam. Es bilden sich unterschiedliche Zersetzungsprodukte; die grünbraune Lösung enthält grünes **1** neben blauem **3**, das chromatographisch abgetrennt werden kann. Die Identität von **3** folgt ausser aus spektroskopischen und analytischen Daten (Experimenteller Teil) zweifelsfrei aus der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, [7 *]).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

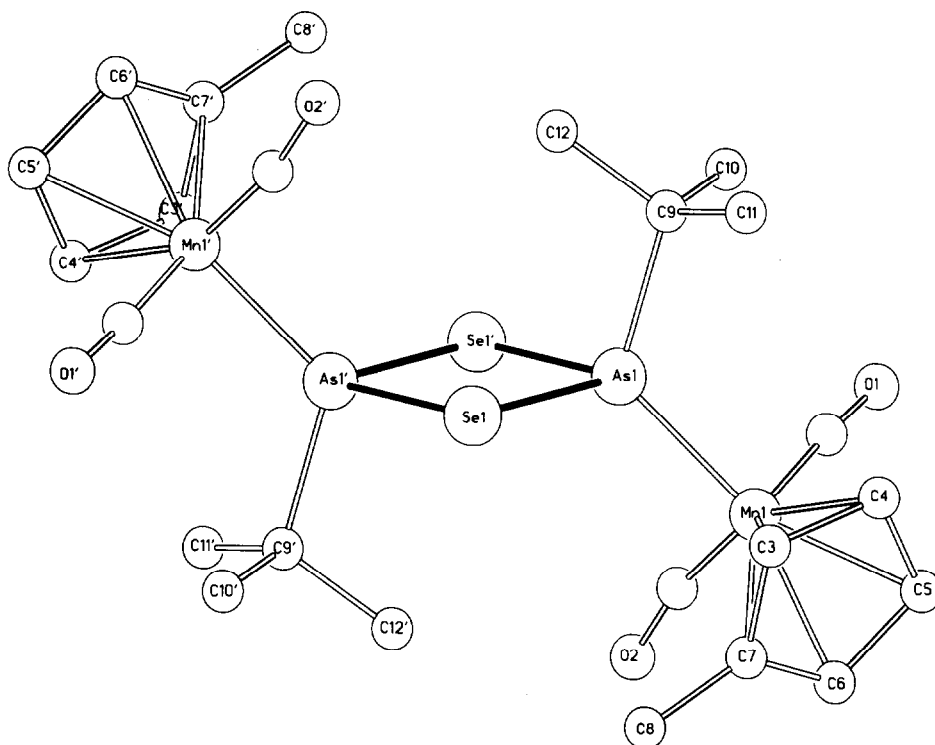


Fig. 2. Strukturmodell der Verbindung **4a**.

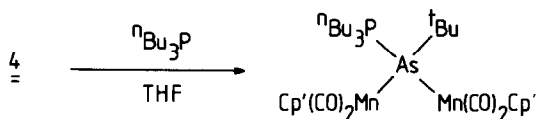
Ausbeute an **4a** auf etwa 90%. Bei dieser Temperatur reagieren auch PhAsH_2 bzw. $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{AsH}_2$ zu den Diselena-diarsetan-Komplexen **4b** bzw. **4c**. Die Ausbeuten an **4b** und **4c** liegen unter 30%. Die Arsinidenkomplexe **2a** bzw. **2b**, welche bei 20°C bei sonst analoger Reaktionsführung die Hauptprodukte bilden, entstehen auch noch bei 40°C in geringer Ausbeute.

Die Zusammensetzung der Verbindungen **4** wird durch die Elementaranalyse belegt. NMR- und IR-Spektren sind mit dem gegebenem Strukturvorschlag in Einklang. Im EI-Massenspektrum beobachtet man bei $1/2M^+$ jeweils den Peak mit der höchsten Massenzahl. Für **4a** zeigt das Negativ-Ionen-Cl-Massenspektrum ein deutliches Signal bei $M^- - \text{CO}$, das den Erwartungen für die angegebene Ringstruktur entspricht. Eine vollständige Strukturanalyse von **4** war nicht möglich, da keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten. Die Indizierung der meisten Reflexe gelang in einer monoklinen Elementarzelle ($C2/c$; a 21.77(5), b 6.84(6), c 18.36(4) pm, β 104.8(1) $^\circ$); auf der Basis dieser Indizierung gelang mit 1603 unabhängigen Reflexen die Verfeinerung der Struktur nur bis $R_1 = 0.16$. Die Strukturcharakteristika sind dennoch klar zu erkennen. Figur 2 gibt die dem Stand der Verfeinerung entsprechende Atomanordnung wieder. **4a** enthält danach einen planaren Diselena-diarsetan-Ring; die $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente sind am Arsen gebunden.

Die Ähnlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe **4b,c** mit denen von **4a** legt für diese einen Bau entsprechend dem von **4a** nahe.

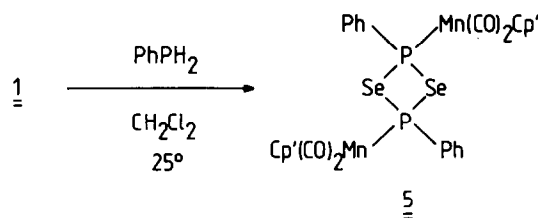
Als Versuch die Verbindungen **4** durch Reaktionen weiter zu charakterisieren wurden die Umsetzung von **4a** mit $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ als Deselenierungsreagenz durchgeführt. Rotbraune Lösungen von **4a** in THF nehmen bei 25°C nach Zusatz von $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ innerhalb von 3 h violette Farbe an. Chromatographisch wird eine violette Zone eluiert in der stets $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ enthalten ist. Im Massenspektrum der öligen Substanz, die aus dieser Zone erhalten wird, erkennt man die Signalgruppen, die für $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}^t\text{Bu}$ [11] und für $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ charakteristisch sind.

Beim Abkühlen der violetten Substanz, auch in Lösung, ändert sich die Farbe reversibel nach gelb. Das UV/VIS-Spektrum der violetten Lösungen bei 25°C zeigt das für Arsinidenkomplexe typische Muster (ν : 17540, 26320 cm^{-1} ; relative Intensität 3/1). Die Beobachtungen lassen im Vergleich mit Literaturdaten darauf schliessen, dass **4** mit $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ zum $(n\text{-Bu})_3\text{P}$ -Addukt des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}^t\text{Bu}$ reagiert, das reversibel in seine Komponenten zerfällt:



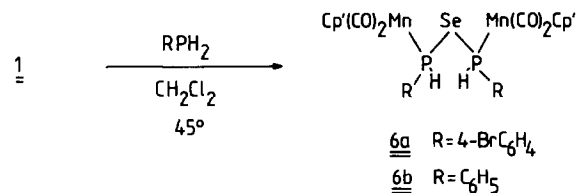
Reaktionen von **1** mit primären Phosphanen

Mit PhPH_2 reagiert **1** bei 25°C zu der zu **4** analogen Diselenadiphosphetan-Verbindung **5**.



Der Strukturvorschlag für **5** stützt sich auf den Vergleich der Daten von **4** und **5** sowie auf die Elementaranalyse (Experimenteller Teil).

Bei 45°C reagieren primäre Phosphane mit **1** zu den Verbindungen **6**.



Mit PhPH_2 als Eduktkomponente entsteht unter diesen Bedingungen **5** nicht. Als einzige Produktzone wird chromatographisch **6b** isoliert (18%); mit $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ entsteht entsprechend **6a** (20%). Die Verbindungen **6** ergeben unter EI-Bedingungen klar aufgelöste Massenspektren, die neben M^+ jeweils die Decarbonylierungsfragmente erkennen lassen (Experimenteller Teil). In den NMR-Spektren findet man die $^1\text{J}(\text{PH})$ Kopplung zu 360 Hz. Der Bau von **6** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse [7] von **6a** gesichert werden (Fig. 3).

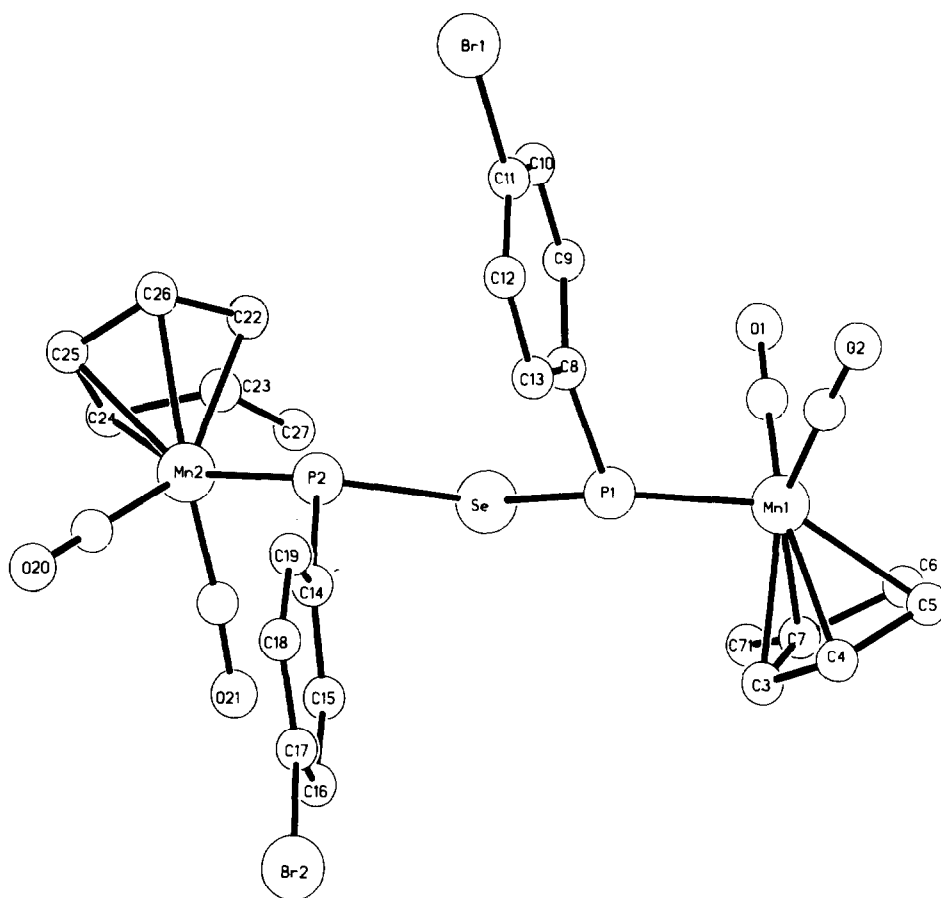


Fig. 3. Der Bau von **6a** [7].

Die Komplexe **6** besitzen in den Phosphoratomen zwei chirale Zentren. Die für **6a** erhaltenen Kristalle enthalten das Racemat. Abstände und Winkel entsprechen den Erwartungen; der P–Se–P-Winkel beträgt $105.6(1)^\circ$.

Allen hier beschriebenen Reaktionen ist gemeinsam, dass das metallorganische Fragment aus **1** vom Selen auf das Donorelement der fünften Hauptgruppe übertragen wird. Ebenso belegen die Umsetzungen die Reaktivität der Diselen-Einheit von **1** mit As–H- und P–H-Funktionen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benützte Kieselgel (Korngrösse 0.06–0.2 mm, Fa. Merck) wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) entgast und mit N_2 beladen. Massenspektren: Varian MAT-112S/312 (Direkteinlass-System; Datensystem SS 200); IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit); 1H -NMR-Spektren: Bruker WP-80 FT und

Bruker HX-90 FT (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton- d_6 2.04 ppm, CDCl_3 7.24 ppm rel. TMS; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett).

Darstellung der Verbindung 1

Die Darstellung der Verbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Se}_2$ (**1**) erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Methoden [3,4]. 5 g $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$; 0.025 mol) werden in 250 ml THF gelöst und mit einem Überschuss Selenpulver (3.95 g; 0.05 mol) in einer Duranglasbestrahlungsapparatur versetzt. Nach 3 h Bestrahlung bei 10°C (Quecksilberhochdrucklampe; Hanau TQ 150) unter leichtem Durchleiten von N_2 durch die Reaktionslösung wird die inzwischen tief grün gefärbte Lösung noch 12 h bei 25°C gerührt. Nach Filtration über 5 cm Kieselgel (Schutzgasfritte; 3×10 cm) und Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum sowie Aufziehen auf 5 g Kieselgel wird über eine Kieselgelsäule (35×1.5 cm/ -25°C) chromatographiert. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) eluiert man nach Abtrennung von überschüssigem $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ eine breite, intensiv grüne Zone, aus der durch Umkristallisation aus n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) die Verbindung **1** in Form feiner grüner Nadeln erhalten wird. Ausb. 3.76 g; 27.5% (Bez. auf $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$), Schmp. $95\text{--}100^\circ\text{C}$ (Zers.).

Gef.: C, 35.65; H, 2.14; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Se}_2$ (538.08) ber.: C, 35.72, H, 2.62%.

IR (Toluol): 2017vs, 1998vs, 1917s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.2 (s, 8H); 2.1 (s, 6H). MS (m/e (I_r)): M^+ 538(8), $M^+ - 2\text{CO}$ 482(20), $M^+ - 4\text{CO}$ 426(76), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Cp}'$ 291(12), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Cp}' - \text{Mn}$ 291(12), $\text{Cp}'\text{Mn}^+$ 134(82), Mn^+ 55(100).

Darstellung der Verbindungen 2

0.5 g $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Se}_2$ (**1**) (0.93 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.93 mmol Arsan (**2a**: 0.14 g PhAsH_2 , **2b**: 0.15 g $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{AsH}_2$) versetzt. Nach Rühren bei 25°C (**2a**: 1 h, **2b**: 4 h) wird das Lösungsmittel der inzwischen violett gefärbten Lösung am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 5 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (25×1.5 cm/ -25°C) ergibt mit n-Pentan eine tiefviolette Zone, aus der die Verbindungen **2** nach Umkristallisation aus n-Pentan analysenrein erhalten werden. Ausb. **2a**: 0.46 g, 92.2%; **2b**: 0.32 g, 64%. Schmp. **2a**: $100\text{--}102^\circ\text{C}$ (Zers.); **2b**: $90\text{--}95^\circ\text{C}$ (Zers.).

2a: Gef.: C, 49.90; H, 3.45; Mn, 20.45 $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{AsMn}_2\text{O}_4$ (532.19) ber.: C, 49.65; H, 3.60; Mn, 20.65%. IR (n-Pentan): 1972m, 1939vs, 1918vs, 1901s, 1875vs. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.0–7.2 (m, 5H); 4.5 (m, 8H); 2.25 (s, 6H). MS (m/e (I_r)): M^+ 532(4), $M^+ - 2\text{CO}$ 476(6), $M^+ - 4\text{CO}$ 420(16), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Ph}$ 343 (8), $\text{Cp}'\text{Mn}^+$ 134(100), Mn^+ 55(60).

2b: Gef.: C, 48.65; H, 5.09; Mn, 20.41 $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{AsMn}_2\text{O}_4$ (538.24) ber.: C, 49.09; H, 4.68; Mn, 20.41%. IR (n-Pentan): 1964s, 1993vs, 1934vs, 1905vs, 1892s, 1883s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.5 (m, 8H); 1.2–2.4 (m, 17H, b). MS (m/e (I_r)): M^+ 538(6), $M^+ - 2\text{CO}$ 482(7), $M^+ - 4\text{CO}$ 426(48), $\text{Cp}'\text{Mn}^+$ 134(100), Mn^+ 55(56).

Darstellung der Verbindung 3

Führt man die Reaktion zur Darstellung der Verbindungen **2** in CH_2Cl_2 statt in THF durch erhält man bei sonst gleicher Aufarbeitung während der Chromatographie über eine Kieselgelsäule (25×1.5 cm/ -25°C) mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1)

eine tiefblau gefärbte Zone, aus der nach Umkristallisation aus n-Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) die Verbindung **3** analysenrein erhalten wird. Ausb. 0.43 g, 12% (bez. auf Cp'Mn(CO)₃). Schmp. 95 °C (Zers.).

Gef.: C, 43.13; H, 3.41; Mn, 22.84. C₁₇H₁₆Mn₂SeO₄ (473.14) ber.: C, 43.16; H, 3.41; Mn, 23.21%. IR (n-Pentan): 1999s, 1949s, 1939s, 1887s. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.1 (m, 2H); 4.45 (m, 8H); 1.95 (s, 3H); 1.9 (s, 3H). MS (*m/e* (*I_r*)): *M*⁺ 473(4), *M*⁺ - 2CO 417(6), *M*⁺ - 4CO 361(17), *M*⁺ - 4CO - Cp' 282(22), *M*⁺ - 4CO - Cp' - CH₂ 268(14), Cp'Mn⁺ 134(100), Cp'⁺ 79(70), Mn⁺ 55(90).

Darstellung der Verbindungen **4**

0.5 g [Cp'(CO)₂Mn]₂Se₂ (**1**) (0.93 mmol) werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit dem entsprechendem Arsan (Art und Menge vergleiche Tab. 1) versetzt. Nach 12 h Rühren bei 25–45 °C (Tab. 1) im Wasserbad wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 5 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (25 × 1.5 cm / - 25 °C) ergibt mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (5/1) eine breite tiefrotbraune Zone, aus der die Verbindungen **4** nach Umkristallisation aus n-Pentan/CH₂Cl₂ (15/1) analysenrein erhalten werden. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst. Spektroskopische Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Darstellung der Verbindung **5**

1 g [Cp'(CO)₂Mn]₂Se₂ (**1**) (1.9 mmol) wird in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.2 g PhPH₂ (1.9 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei 25 °C im Wasserbad beobachtet man einen Farbwechsel von grasgrün nach braun. Nach Zugabe von 2.5 g Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (15 × 1.5 cm / - 25 °C) ergibt mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) eine braune Zone, die noch von Verbindung **6** verunreinigt ist. Nochmalige Chromatographie ergibt mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) eine intensiv braune Zone, aus der die Verbindung **5** erhalten wird. Ausb. 0.16 g; 11.2% (bez. auf **1**). Schmp. 125–129 °C (Zers.).

Tabelle 1

Darstellung und analytische Daten der Verbindungen **4**

Verbindung	Arsan	Arsan (g (mmol))	Temp. (°C)	Ausbeute ^a (g (%))	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))		
						C	H	Mn
4a	^t C ₄ H ₉ AsH ₂	0.13 (0.93)	25	0.32 (43)	C ₂₄ H ₃₂ As ₂ Mn ₂ O ₄ Se ₂ (802.15)	35.81 (35.94)	3.94 (4.02)	13.61 (13.70)
				0.13 (0.93)		40–50 (90)	0.57 (90)	
4b	C ₆ H ₅ AsH ₂	0.14 (0.93)	40–50	0.14 (18)	C ₂₈ H ₂₄ As ₂ Mn ₂ O ₄ Se ₂ (842.14)	39.48 (39.94)	2.65 (2.87)	– (13.05)
4c	^c C ₆ H ₁₁ AsH ₂	0.15 (0.93)	25	0.24 (30)	C ₂₈ H ₃₆ As ₂ Mn ₂ O ₄ Se ₂ (854.23)	38.97 (39.37)	4.19 (4.25)	12.47 (12.86)

^a Bezogen auf eingesetztes Arsan.

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Verbindungen 4

Verbindung	IR ^a $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingung (cm^{-1})	¹ H-NMR ^b δ (ppm)	MS m/e (I_r)
4a	1984m, 1932vs/b, 1870vs/b	4.3 (M, 4H) 2.2 (S, 3H) 1.2 (S, 9H)	$M^+/2$ 401(2) $M^+/2 - 2\text{CO}$ 345(40) AsSeMn ⁺ 209(58) Cp'Mn ⁺ 134(90)
4b	1996s, 1948v/b, 1890vs/b	7.2–7.5 (M, 5H) 4.2 (M, 4H) 2.1 (S, 3H)	$M^+/2$ 421(4), $M^+/2 - \text{CO}$ 393(1) $M^+/2 - 2\text{CO}$ 355(18) PhAsSeMn ⁺ 286(22) Cp'Mn ⁺ 134(100)
4c	1987m, 1945vs/b, 1898vs/b	4.5 (M, 4H) 2.2 (S, 3H) 1.2–2.2 (M, 11H)	$M^+/2$ 427(5) $M^+/2 - \text{CO}$ 399(2) $M^+/2 - 2\text{CO}$ 371(20) RAsSeMn ⁺ 291(92) AsSeMn ⁺ 209(18) Cp'Mn ⁺ 134(82)

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃.

Gef.: C, 44.96; H, 3.47. C₂₈H₂₄Mn₂O₄P₂Se₂ (754.24) ber.: C, 44.59; H, 3.21%. IR (n-Pentan): 1942s, 1896s, ¹H-NMR (CDCl₃): 7.2–7.5 (m, 10H); 4.5 (m, 8H); 2.2 (s, 6H). MS (m/e (I_r)): $M^+ - 2\text{CO}$ 698(1), $M^+ - 4\text{CO}$ 642(2), $M^+ - 4\text{CO} - \text{Cp}'\text{Mn}$ 508(2), $M^+ - 4\text{CO} - 2\text{Cp}'\text{Mn}$ 374(6), Cp'Mn(CO)₂PRSe⁺ 377(5), Cp'MnPRSe⁺ 321(20), RPS⁺ 187(12), Cp'Mn⁺ 134(40), Se⁺ 79(60), Mn⁺ 55(100).

Darstellung der Verbindungen 6

1 g [Cp'(CO)₂Mn]₂Se₂ (**1**) (1.9 mmol) wird in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1.9 mmol des jeweiligen Phosphans versetzt (**6a**: 0.36 g 4-BrC₆H₄PH₂; **4b**: 0.2 g PhPH₂). Nach 3 h Rühren bei 50 °C im Wasserbad wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 5 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (25 × 1.5 cm / -25 °C) ergibt mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) eine orangefelbe Zone, aus der die Verbindungen **6** erhalten werden. Ausb. **6a**: 0.32 g; 20%; **6b**: 0.24 g; 18.7% (bez. auf **1**). Schmp. **6a**: 118 °C; **6b**: 112–116 °C.

6a: Gef.: C, 39.83; H, 2.73. C₂₈H₂₄Br₂Mn₂O₄P₂Se (835.08) ber.: C, 40.27; H, 2.90%. IR (n-Pentan): 1950s, 1889s. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.6–7.2 (m, 8H), 4.25 (m, 8H), 2.5 (s, 6H). MS (m/e (I_r)): M^+ 835(1), $M^+ - 2\text{CO}$ 779(1), $M^+ - \text{Se}$ 756(1), BrC₆H₄P - Cp'Mn(CO)₂Se⁺ 456(8), BrC₆H₄P - Cp'MnSe⁺ 400(50), BrC₆H₄P - Cp'Mn⁺ 321(64), BrC₆H₄P⁺ 187(30), Cp'Mn⁺ 134(100), Mn⁺ 55(100).

6b: Gef.: C, 49.56; H, 4.18. C₂₈H₂₆Mn₂O₄P₂Se (677.29) ber.: C, 49.65; H, 3.87%. IR (n-Pentan): 1937s, 1878s. ¹H-NMR (CDCl₃): 7.0–7.2 (m, 10H); 4.5 (m, 8H); 2.2 (s, 6H). MS (m/e (I_r)): M^+ 677(1), $M^+ - 2\text{CO}$ 621(1), $M^+ - \text{Se}$ 598(2), PhPCp'Mn(CO)₂Se⁺ 377(10), PhPCp'MnSe⁺ 321(50), PhPCp'Mn⁺ 242(62), Cp'Mn⁺ 134(100), Mn⁺ 55(96).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. K. Knoll danken wir für die Aufnahme der Massenspektren; Fr.M. Bader für die Ausführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 (a) G. Huttner und I. Jibril, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 975; (b) I. Jibril, *Dissertationsarbeit - Universität Konstanz*, 1984.
- 2 G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 3 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 4 W.A. Herrmann, C. Bauer und W. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 5 M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlemeyer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 315.
- 6 W.A. Herrman, J. Weichmann, R. Serano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler; *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314.
- 7 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik; D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52410, der Autoren und des Zeitschriftensitates angefordert werden.
Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, Mo- K_{α} , λ_1 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega$ 1°, $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$; $2^{\circ} < 2\theta < 43^{\circ}$. Strukturlösung SHELXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1984).
3: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Mn}_2\text{SeO}_4$; Molmasse 473.14; Raumgruppe $P\bar{1}(2)$; a 756.9(5), b 761.7(3), c 1557.8(7) pm; α 101.57(4), β 93.18(4), γ 99.41(4)°; V 864.6(7) 10^6 pm^3 ; $Z = 2$; d_{ber} 1.82 g cm^{-3} ; μ -Mo- K_{α} 38.10 cm^{-1} ; T 243 K; 2210 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); $R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.057$.
6a: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Mn}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Se}$; Molmasse 833.07; Raumgruppe $P2_1/c$; a 1342.0(3), b 1139.2(1), c 2021.3(11) pm; α 90, β 98.47(4), γ 90°; V 3056.6(3) $\times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; d_{ber} 1.81 g cm^{-3} ; μ -Mo- K_{α} 50.5 cm^{-1} ; T 297 K; 2465 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); $R_1 = 0.073$, $R_2 = 0.066$.
- 8 (a) J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1392; (b) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 117 (1981) 727.
- 9 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 10 (a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43; (b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574.
- 11 G. Huttner und H.G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433.