

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XIII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Kristallstrukturen neuartiger Mangana- und Rhenaphosphacycloalkane durch Substitution und reduktive Cycloelimination mit $\omega$ -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen

*Ekkekard Lindner\*, Guido Funk und Sigurd Hoehne*

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

Eingegangen am 16. Dezember 1980

Drei- bis sechsgliedrige Mangana- und Rhenaphosphacycloalkane des Typs  $(OC)_4\overline{MPPh}_2-[CH_2]_n$  [ $n = 1-4$ ;  $M = Mn$  (**5a-d**);  $n = 2-4$ ;  $M = Re$  (**5b'-d'**)] erhält man durch reduktive Cycloelimination der Phosphankomplexe  $(OC)_4BrMPPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (**3a-d**, **3b'-d'**) mit Natriumamalgam [Gl. (4)]. **3a-d** sind durch Austausch von CO gegen die Phosphane  $PPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (**2a-d**) in  $BrMn(CO)_5$  (**1**) zugänglich, **3b'-d'** durch Umsetzung von  $[BrRe(CO)_4]_2$  (**1'**) mit **2b-d** [Gl. (1)]. Das bisher unbekannte Phosphan  $PPh_2-[CH_2]_4-Cl$  (**2d**) bildet sich bei der Einwirkung von  $NaPPh_2$  auf  $Cl-[CH_2]_4-Cl$  in THF und läßt sich mit  $O_2$  leicht in das Oxid  $Cl-[CH_2]_4-P(O)Ph_2$  (**4d**) überführen [Gl. (2), (3)]. Für die Synthese von **5c** und **5c'** eignet sich auch die Reaktion von  $PPh_2-[CH_2]_3-MgCl$  mit **1** bzw. **1'** [Gl. (4)]. **5b** ist thermisch labil und reagiert mit  $PPh_3$  unter CO-Insertion in die  $Mn-C-\sigma$ -Bindung zum cyclischen Acylderivat  $Ph_3P(OC)_3MnPPh_2-[CH_2]_2-CO$  (**6**) [Gl. (5)]. **5b'** und **5c** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  bzw.  $C2/c$  mit  $Z = 4$  bzw. 8.

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XIII<sup>1)</sup>

#### Preparation and Crystal Structures of Novel Mangana- and Rhenaphosphacycloalkanes by Substitution and Reductive Cycloelimination with $\omega$ -Chloro-1-(diphenylphosphino)alkanes

The three- to six-membered mangana- and rhenaphosphacycloalkanes of the type  $(OC)_4\overline{MPPh}_2-[CH_2]_n$  [ $n = 1-4$ ;  $M = Mn$  (**5a-d**);  $n = 2-4$ ;  $M = Re$  (**5b'-d'**)] are obtained by reductive cycloelimination of the phosphane complexes  $(OC)_4BrMPPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (**3a-d**, **3b'-d'**) with sodium amalgam [eq. (4)]. **3a-d** are accessible in substituting CO by the phosphanes  $PPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (**2a-d**) in  $BrMn(CO)_5$  (**1**), **3b'-d'** by reaction of  $[BrRe(CO)_4]_2$  (**1'**) with **2b-d** [eq. (1)]. The hitherto unknown phosphane  $PPh_2-[CH_2]_4-Cl$  (**2d**) is formed by action of  $NaPPh_2$  on  $Cl-[CH_2]_4-Cl$  in THF and can easily be transformed with  $O_2$  into the oxide  $Cl-[CH_2]_4-P(O)Ph_2$  (**4d**) [eq. (2), (3)]. For the synthesis of **5c** and **5c'** the reaction of  $PPh_2-[CH_2]_3-MgCl$  with **1** and **1'**, respectively, is also suitable [eq. (4)]. **5b** is thermally labile and reacts with  $PPh_3$  under CO insertion into the  $Mn-C$   $\sigma$  bond to give the cyclic acyl derivative  $Ph_3P(OC)_3MnPPh_2-[CH_2]_2-CO$  (**6**) [eq. (5)]. **5b'** and **5c** crystallize in the monoclinic space group  $P2_1/n$  and  $C2/c$  with  $Z = 4$  and 8, respectively.

Bei zahlreichen katalytischen Prozessen treten Übergangsmetallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen auf<sup>2-12</sup>). Erste thermodynamische Daten von Bindungsenergien<sup>13,14</sup>) haben gezeigt, daß Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen in den Nebengruppen etwa ebenso stabil sind wie in den Hauptgruppen des Periodensystems<sup>15</sup>). Die katalytische Wirksamkeit kann deshalb primär nicht auf die Unbeständigkeit der M – C-Bindung zurückgeführt werden, sondern muß auf leicht gangbaren, zu einer Bindungsspaltung führenden Wegen beruhen.  $\beta$ -H-Übertragung<sup>16,17</sup>), reduktive Eliminierung<sup>18</sup>) und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -C – C-Spaltungen<sup>11,19</sup>) sind hier von besonderer Bedeutung. Um die spezifischen Eigenschaften und die Reaktivität von Metallacycloalkanen untersuchen zu können, sollten geeignete Modellsubstanzen gefunden werden. Durch Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms (Phosphor) gelingt es, genügend hohe Stabilität des Ringsystems zu erreichen, gleichzeitig bleiben wichtige charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten erhalten. Entsprechende chalkogenhaltige Heterocyclen von Metallen der VII. Nebengruppe erhält man durch Reduktion von Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen mit Natrium und anschließende Umsetzung mit  $\alpha, \omega$ -bifunktionellen Aliphaten<sup>20-26</sup>). Von besonderem Interesse erschien auch die Synthese chalkogenfreier Metallacyclen mit aliphatischem C-Gerüst. Über ein neues, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Metallaphosphacyclopentan-Derivaten wurde vor kurzem berichtet<sup>27</sup>). Die Fortführung dieser Untersuchungen sowie die Variation der Ringgröße, welche erheblichen Einfluß auf die Reaktivität von Metallacycloalkanen ausüben kann<sup>28</sup>), ist Ziel dieser Arbeit.

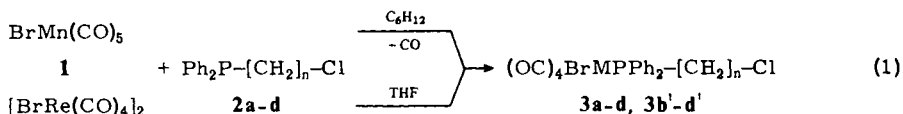
## Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung des bifunktionellen Alkylphosphans  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{MgCl}$ <sup>29</sup>) auf die Carbonyl(halogeno)metall-Verbindungen **1**, **1'** in THF bilden sich die farblosen, flüchtigen, schon in unpolaren Solventien leicht löslichen Metallaphosphacyclopentane **5c**, **5c'**<sup>27</sup>) [Gl. (4)]. Um  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung und andere Möglichkeiten eines Zerfalls zu verhindern, muß die Reaktion so geführt werden, daß der nucleophile Angriff des Phosphors und des carbanionenartigen C-Atoms von  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{MgCl}$  am betreffenden Metallatom praktisch gleichzeitig erfolgt. Da die Substitution eines CO-Moleküls in  $\text{BrRe}(\text{CO})_3$  zu hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordert, wurde  $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$  (**1'**) verwendet, dessen Halogenbrücken sich bereits durch Lösungsmittel mit  $\sigma$ -Donoreigenschaften wie THF oder Tetrahydrothiophen<sup>30</sup>) spalten lassen.

Voraussetzung für den Zugang zu homologen, sechsgliedrigen Ringsystemen ist das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_4 - \text{Cl}$  (**2d**). Man erhält diesen bifunktionellen, farblosen, wachsartigen, sehr oxidationsempfindlichen Kohlenwasserstoff aus  $\text{NaPPh}_2$  und 1,4-Dichlorbutan in THF bei  $-50^\circ\text{C}$  [Gl. (2)]. Bei Sauerstoffkontakt wird **2d** unmittelbar in das stabile Phosphanoxid  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}) - [\text{CH}_2]_4 - \text{Cl}$  (**4d**) übergeführt. Prinzipiell läßt sich die Grignard-Methode auch auf **2d** übertragen. Die Ausbeuten von  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_4 - \text{MgCl}$  sind jedoch so unergiebig, daß das Verfahren nicht weiter verfolgt wurde. Nachdem magnesiumorganische Derivate von **2a**, **2b** unzugänglich bzw. instabil<sup>29</sup>) sind, ist die Darstellung von Metallacycloalkanen über Grignard-Verbindungen auf fünfgliedrige Systeme begrenzt.

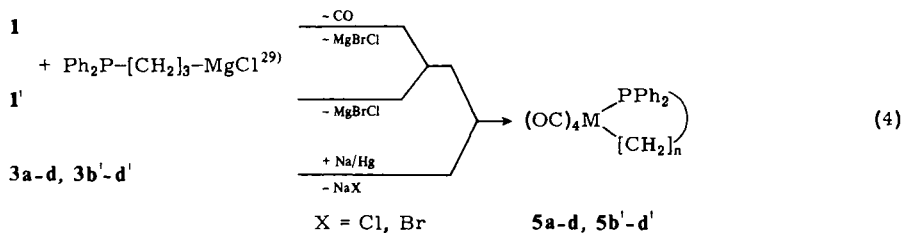
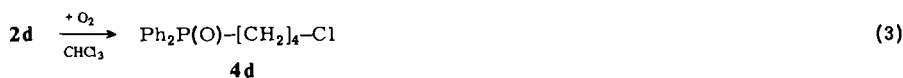
Zur Variation der Ringgröße von Metallacycloalkanen erwies sich vor allem die reduktive Cycloeliminierung mit Natriumamalgam von Erfolg<sup>31-33</sup>). Die hierfür erforderlichen Edukte **3a – d**, **3b' – d'** gewinnt man durch Umsetzung von **1**, **1'** mit den  $\omega$ -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen **2a – d** [Gl. (1)]. In ihrem Verhalten und den

Eigenschaften entsprechen **3a–d**, **3b'–d'** bereits bekannten  $\text{PPh}_3$ -substituierten Carbonyl(bromo)metall-Derivaten von Mangan und Rhenium<sup>34,35</sup>. Bemerkenswert ist die Stabilisierung des äußerst empfindlichen, bislang noch nicht in Substanz isolierten (Chlormethyl)diphenylphosphans (**2a**) in Form des Metallkomplexes **3a**.

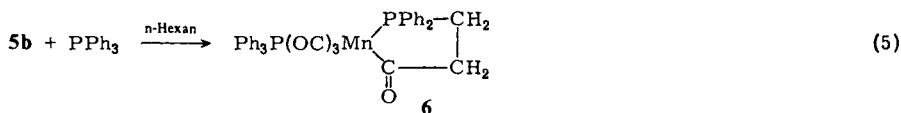


$\mathbf{1}'$	n	1	2	3	4
		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>

	n	1	2	3	4
M					
Mn		<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
Re			<b>3b'</b>	<b>3c'</b>	<b>3d'</b>



	n	1	2	3	4
M					
Mn		<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>
Re			<b>5b'</b>	<b>5c'</b>	<b>5d'</b>



Überschüssiges Natriumamalgam führt tatsächlich zu einer reduktiven Cyclisierung von **3a–d**, **3b'–d'** unter Bildung der drei bis sechsgliedrigen Mangana- und Rhenaphosphacycloalkane **5a–d**, **5b'–d'**. Die Ausbeuten hängen vom Metall und in hohem Maße auch von der Ringgröße ab. Die fünfgliedrigen Systeme **5c**, **5c'** sind erwartungsgemäß besonders bevorzugt, dagegen fällt das Mangana-phosphacyclopropan **5a** in so geringen Mengen an, daß seine Charakterisierung bislang nur IR- und massenspektroskopisch gelang. Die farblosen, zum Teil unter Zersetzung [**5b**] sublimierbaren Metallaphosphacycloaliphaten **5a–d**, **5b'–d'**, deren Löslichkeit in unpolaren organischen Mitteln mit kleiner werdender Ringgliederzahl abnimmt, weisen bezüglich ihrer

thermischen Stabilität und Schmelzpunkte charakteristische Unterschiede auf, welche bei **5c**, **5c'** eindeutig ein Maximum zeigen. Erstaunlich ist die Stabilität von **5a** mit dem in der Literatur noch sehr wenig beschriebenen, dreigliedrigen M – P – C-Gerüst<sup>36–38</sup>, das sich bezüglich seines chemischen Verhaltens von **5b** – **d** erheblich unterscheidet. So läßt sich in die Mn – C- $\sigma$ -Bindung von **5a** kein CO einschieben. **5b** zersetzt sich > 56°C, in Lösung schon bei 20°C unter Insertion von CO. Setzt man einer Lösung von **5b** in n-Hexan PPh<sub>3</sub> zu, so erhält man in glatter Reaktion unter Ringerweiterung das außerordentlich stabile, farblose cyclische Acylderivat **6** [Gl. (5)]. Über systematische Einschleibungsreaktionen von CO und SO<sub>2</sub> in die M – C- $\sigma$ -Bindungen von **5a** – **d**, **5b'** – **d'** wird demnächst an anderer Stelle berichtet<sup>39</sup>.

Im Einklang mit den Stabilitätsverhältnissen stehen die Massenspektren von **5a** – **d** (vgl. Tab. 1). Den bei weitem intensivsten Molekülpeak besitzt **5a**. Der fragmentierte Dreiring tritt auch in den Spektren von **5c**, **d** mit erstaunlicher Intensität auf. Das Abbauschema ist von der Ringgröße unabhängig. Vom Molekülpeak ausgehend findet zunächst sukzessive CO-Entbindung statt, hieran schließt sich die Fragmentierung des C-Gerüsts. Ähnliche Verhältnisse werden in den Massenspektren der Rhenaphosphacycloalkane **5b'** – **d'** beobachtet.

Tab. 1. Massenspektren der Manganaphosphacycloalkane **5a** – **d** bis  $m/e = 100$ ; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C [ $m/e$ , Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit  $I = 100\%$ ]

Fragment $m/e$	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>
[M] <sup>+</sup>	366 (34)		394 (14)	408 (2)
[M – CO] <sup>+</sup>	338 (1)	352 (25)	366 (2)	380 (4)
[M – 2 CO] <sup>+</sup>	310 (4)	324 (5)	338 (16)	352 (4)
[M – 3 CO] <sup>+</sup>	282 (31)	296 (10)	310 (23)	324 (11)
[M – 4 CO] <sup>+</sup>	254 (100)	268 (29)	282 (99)	296 (100)
[M – 4 CO – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		240 (100)	254 (100)	
[M – 4 CO – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>			240 (7)	254 (44)
[M – 4 CO – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>				240 (36)
[Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	199 (57)		199 (37)	199 (29)
[PPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	185 (4)	185 (53)	185 (23)	185 (44)
[P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	183 (10)	183 (45)	183 (27)	183 (71)
[(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	152 (4)	152 (6)	152 (6)	152 (14)
[MnPh] <sup>+</sup>	132 (75)	132 (3)	132 (39)	132 (22)
[PhPCH] <sup>+</sup>	121 (35)		121 (20)	121 (22)
[PhP] <sup>+</sup>	108 (4)	108 (11)	108 (9)	108 (38)

Die IR-Spektren von **5a** – **d**, **5b'** – **d'** und **6** sind im 5- $\mu$ -Bereich durch je vier bzw. drei scharfe CO-Banden gekennzeichnet. Mit zunehmender Ringgröße ist eine geringfügige langwellige Verschiebung von  $\nu(\text{C} - \text{O})$  zu verzeichnen (vgl. Tab. 2). Eine im Spektrum von **6** bei 1613 cm<sup>-1</sup> (in CHCl<sub>3</sub>) vorhandene Absorption wird  $\nu(\text{C} = \text{O})$  zugeordnet.

Infolge gegenseitiger und zusätzlicher <sup>31</sup>P-Kopplung sind die beiden Signale für die metall- und phosphorbenachbarten CH<sub>2</sub>-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5b**, **5b'** zu je einem Dublett von Triplets aufgespalten (vgl. Tab. 3). Die <sup>31</sup>P-Kopplung über

drei Bindungen ist in Übereinstimmung mit Literaturbefunden<sup>40)</sup> größer als die Kopplung  ${}^2J_{\text{PH}}$  über zwei Bindungen hinweg (vgl. Abb. 1). Bei den Cyclopentan- und -hexan-derivaten **5c**, **5d**, **5c'**, **5d'** und beim cyclischen Acylderivat **6** sind die  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren wegen zu geringer Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen  $\text{CH}_2$ -Protonen und den komplexen Kopplungsverhältnissen wenig aussagekräftig.

Tab. 2.  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren der Metallaphosphacycloalkane **5a-d**, **5b'-d'** und des cyclischen Acylderivats **6** (in n-Hexan)

<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>
2062 st	2058 m-st	2058 m-st	2056 m-st
1988 st	1987 st	1987 st	1987 st
1974 sst	1970 sst	1971 sst	1970 sst
1951 st-sst	1947 st-sst	1942 st-sst	1943 st-sst
<b>5b'</b>	<b>5c'</b>	<b>5d'</b>	<b>6</b>
2078 m	2078 m	2076 m	2008 s <sup>a)</sup>
1989 st-sst	1990 st	1992 st	1932 sst
1978 sst	1977 sst	1973 sst	1912 sch
1945 st-sst	1940 st	1942 st	

<sup>a)</sup> In  $\text{CHCl}_3$ .

Tab. 3.  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) der Metallaphosphacycloalkane **5b-d**, **5b'-d'** und des cyclischen Acylderivats **6**

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta(\text{ppm})$		Kopplungskonstanten $J(\text{Hz})$
<b>5b</b>	0.96 (dt)	$\text{MnCH}_2\text{CH}_2$	${}^3J_{\text{HP}} = 18.8$ ; ${}^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ${}^2J_{\text{HP}} = 9.8$ ; ${}^3J_{\text{HH}} = 8.1$
	3.67 (dt)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2$	
	7.33-7.85 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
<b>5c</b>	1.33-2.67 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mn}$	${}^3J_{\text{HH}} = 6.1$
	7.27-7.79 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	0.98 (t)	$\text{MnCH}_2\text{CH}_2$	
<b>5d</b>	1.50-2.45 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	${}^3J_{\text{HH}} = 6.1$
	7.42-7.76 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	0.94 (dt)	$\text{ReCH}_2\text{CH}_2$	
<b>5b'</b>	4.27 (dt)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2$	${}^3J_{\text{HP}} = 23.5$ ; ${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$ ${}^2J_{\text{HP}} = 9.1$ ; ${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$
	7.32-7.66 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	1.36 (t)	$\text{ReCH}_2\text{CH}_2$	
<b>5c'</b>	1.76-2.65 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	${}^3J_{\text{HH}} = 7.2$
	7.29-7.73 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	0.97 (t)	$\text{ReCH}_2\text{CH}_2$	
<b>5d'</b>	1.50-2.61 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	${}^3J_{\text{HH}} = 6.2$
	7.45-7.88 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	2.35-2.73 (m)	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	
<b>6</b>	7.29-7.85 (m)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	

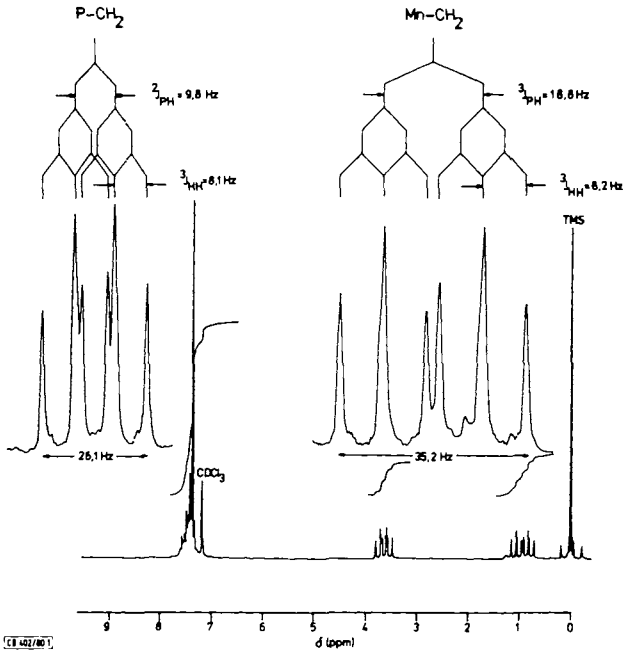


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **5b** mit Kopplungsschema

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen bei den fünfgliedrigen Heterocyclen **5c**, **5c'** im Vergleich zu **5b**, **5b'** und **5d**, **5d'** eine deutliche Tieffeldverschiebung auf. Diese Erscheinung findet man auch bei Alkenylverbindungen und Metallkomplexen mit  $\text{PPh}_2$ -haltigen Chelatliganden<sup>41)</sup>. Das Spektrum von **6** zeigt infolge gegenseitiger Kopplung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne zwei Dubletts, wovon das bei tieferem Feld auftretende Signal auf den im Ringsystem befindlichen Phosphor zurückgeführt wird.

### Diskussion der Strukturen von **5b'** und **5c**

Bei **5b'**, **5c** sind Phosphor und Rhenium bzw. Mangan in einen Cyclobutan- bzw. -pentanring eingebaut (vgl. Abb. 2). Im Gegensatz zum Heteromanganacyclobutan  $(\text{OC})_4\text{MnPPH}_2 - \text{OCH}_2$ , dessen Struktur erst kürzlich bestimmt wurde<sup>23)</sup>, weicht der Vierring **5b'** mit einem Interplanarwinkel von  $25^\circ\text{C}$  wesentlich stärker von einer ebenen Anordnung ab und unterliegt einer erheblichen Ringspannung, die sich vor allem im Winkel  $\text{P}(1) - \text{Re}(2) - \text{C}(3)$  dokumentiert (vgl. Tab. 4) und außerdem eine starke Verzerrung des Koordinationsoktaeders am Rhenium verursacht. Auch der Winkel  $\text{Re}(2) - \text{P}(1) - \text{C}(4)$  weicht deutlich mehr vom Tetraederwinkel ab, als dies bei den Ring-C-Atomen der Fall ist. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die größeren Atome Rhenium und Phosphor stärkere Winkeldeformationen hinnehmen als die kleineren C-Atome.

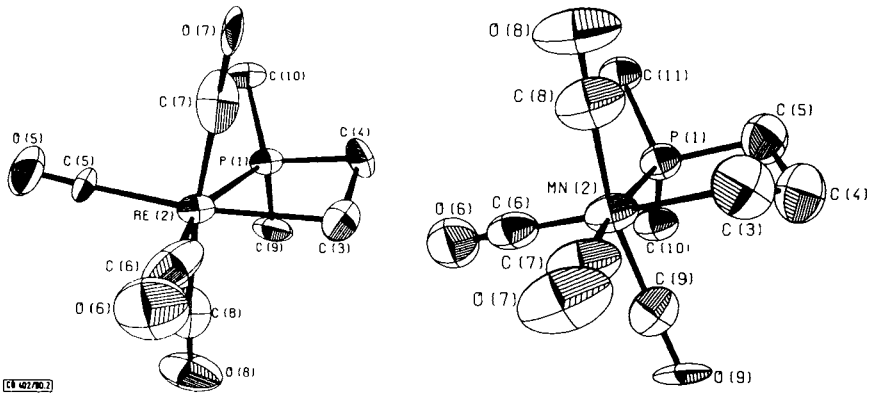


Abb. 2. ORTEP-Bilder von  $(OC)_4RePPh_2-CH_2CH_2$  (**5b'**) (links) und  $(OC)_4MnPPH_2-CH_2CH_2CH_2$  (**5c**) (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 4. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [°] in **5b'**, **5c** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Bindung	$5b'$	$5c$	Bindung	$5b'$	$5c$
P(1)-M(2)	242.8(3)	229.5(2)	M(2)-C(8)	203.1(14)	183.2(3)
P(1)-C(4)	176.7(14)		M(2)-C(9)		179.0(7)
P(1)-C(5)		182.1(9)	C(3)-C(4)	167.7(19)	155.9(17)
P(1)-C(9)	180.6(12)		C(4)-C(5)		152.7(12)
P(1)-C(10)	182.8(11)	180.2(6)	C(5)-O(5)	106.0(13)	
P(1)-C(11)		183.0(6)	C(6)-O(6)	120.9(17)	115.2(10)
M(2)-C(3)	231.1(13)	216.1(9)	C(7)-O(7)	114.6(13)	113.7(9)
M(2)-C(5)	192.2(13)		C(8)-O(8)	113.2(15)	115.1(10)
M(2)-C(6)	185.8(17)	178.5(8)	C(9)-O(9)		116.6(9)
M(2)-C(7)	197.9(13)	181.5(7)			
Winkel	$5b'$	$5c$	Winkel	$5b'$	$5c$
M(2)-P(1)-C(4)	91.8(5)		C(3)-M(2)-C(8)	92.(86)	83.4(4)
M(2)-P(1)-C(5)		105.9(3)	C(3)-M(2)-C(9)		
M(2)-P(1)-C(9)	114.2(3)		C(5)-M(2)-C(6)	97.5(6)	
M(2)-P(1)-C(10)	125.7(4)	115.7(2)	C(5)-M(2)-C(7)	96.9(6)	
M(2)-P(1)-C(11)		119.8(2)	C(5)-M(2)-C(8)	89.7(6)	
C(4)-P(1)-C(9)	106.8(6)		C(6)-M(2)-C(7)	86.1(5)	95.0(3)
C(4)-P(1)-C(10)	112.8(6)		C(6)-M(2)-C(8)	92.9(5)	97.5(3)
C(5)-P(1)-C(10)		106.3(4)	C(6)-M(2)-C(9)		95.8(3)
C(5)-P(1)-C(11)		105.2(3)	C(7)-M(2)-C(8)	173.5(6)	90.4(3)
C(9)-P(1)-C(10)	104.0(5)		C(7)-M(2)-C(9)		86.8(3)
C(10)-P(1)-C(11)		102.9(3)	C(8)-M(2)-C(9)		166.6(3)
P(1)-M(2)-C(3)	66.5(3)	81.7(3)	M(2)-C(3)-C(4)	98.4(7)	111.7(6)
P(1)-M(2)-C(5)	102.2(4)		C(3)-C(4)-P(1)	98.0(7)	
P(1)-M(2)-C(6)	160.1(5)	93.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)		109.1(8)
P(1)-M(2)-C(7)	93.9(4)	171.4(3)	C(4)-C(5)-P(1)		107.4(6)
P(1)-M(2)-C(8)	84.8(3)	91.2(2)	M(2)-C(5)-O(5)	177.3(11)	
P(1)-M(2)-C(9)		89.6(2)	M(2)-C(6)-O(6)	177.4(15)	178.4(6)
C(3)-M(2)-C(5)	168.4(5)		M(2)-C(7)-O(7)	173.7(11)	178.9(7)
C(3)-M(2)-C(6)	93.9(6)	174.8(3)	M(2)-C(8)-O(8)	169.7(13)	177.5(7)
C(3)-M(2)-C(7)	81.7(6)	90.1(4)	M(2)-C(9)-O(9)		177.3(6)

CS-402/90.2

Während sich die Re(2)–P(1)-Distanz mit ca. 243 pm an der unteren Grenze bekannter, diesbezüglicher Bindungslängen befindet<sup>42,43</sup> und diejenigen zwischen Re(2) und C(3) bzw. P(1) und C(4) in der erwarteten Größenordnung liegen<sup>44–46</sup>, ist die C(3)–C(4)-Bindung mit ca. 168 pm ungewöhnlich lang und mit Abständen zu vergleichen, wie sie sonst nur bei sterisch stark beanspruchten Molekülen vorkommen<sup>47</sup>.

Der Heterocyclus **5c** liegt in einer „Briefumschlag-Konformation“ vor, in der das Kohlenstoffatom C(4) 67 pm von der besten Ebene der anderen vier Ringatome entfernt liegt. Der Interplanarwinkel beträgt 48.7°. Die reaktive Mn(2)–C(3)-Bindung<sup>27</sup> ist deutlich länger als die Summe der Einfachbindungsradien (194 pm)<sup>48</sup>.

Infolge von Ringspannung sind die Winkel Mn(2)–P(1)–C(5) und C(3)–Mn(2)–P(1) gegenüber den Koordinationspolyedern des Tetraeders bzw. Oktaeders mit 105.9 bzw. 81.7° deutlich verkleinert. Bei letzterem spielt auch der große Mn(2)–C(3)-Abstand eine erhebliche Rolle.

In **5b'**, **5c** sind die *trans*-ständigen CO-Gruppen in charakteristischer Weise mit einem Winkel von 173.5 bzw. 166.6° in Richtung zu den Heterocycloaliphaten abgewinkelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft, der Schering AG und der DEGUSSA für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit Ausnahme der Oxidation von **2d** zu **4d** wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH<sub>4</sub>, Molekularsieb), frisch destillierten und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113 c der Fa. Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.1 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrophotometer, Modell Beckman 1248. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4F-PDP 11/60 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung; Programmsystem SDP).

### 1. Darstellung von Ph<sub>2</sub>P–[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–Cl (**2d**) und Ph<sub>2</sub>P(O)–[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–Cl (**4d**)

1) (4-Chlorbutyl)diphenylphosphan (**2d**): Zu einer auf –50°C gekühlten Lösung aus 59.2 g (466.1 mmol) Cl–[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–Cl und 100 ml Toluol tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 19.4 g (93.2 mmol) NaPPh<sub>2</sub> in 50 ml THF. Anschließend wird unter Erwärmen auf 50°C das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und 75 ml N<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und 30 min über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Hochvak. wird mit heißem Ethanol aufgenommen. Beim Abkühlen fällt zunächst Ph<sub>2</sub>P–[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–PPh<sub>2</sub> aus. Die Lösung wird filtriert und derselbe Vorgang wiederholt. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat i. Hochvak. bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das beim Stehenlassen zu einer wachsartigen Substanz erstarrt. Ausb. 13.72 g (53%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36–2.23 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz; CH<sub>2</sub>Cl); 7.16–8.10 (m, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = –17.1 (s). – MS (70 eV): m/e = 276 (7%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 241 (100%, M – Cl).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClP (276.7) Ber. C 69.44 H 6.56 Cl 12.81 Gef. C 69.14 H 6.39 Cl 13.12



2) (4-Chlorbutyl)diphenylphosphanoxid (**4d**): Eine Lösung von 2.30 g (8.31 mmol) **2d** in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  wird 24 h unter Luftzufuhr gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.95 g (80%). Schmp. 83 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.64 - 2.55$  (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.51 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.42 – 7.99 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 32.1$  (s). – IR (KBr): 1183  $\text{cm}^{-1}$  (st (P=O)). – MS (70 eV):  $m/e = 292$  (1%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 257 (100%,  $\text{M} - \text{Cl}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClOP}$  (292:7) Ber. C 65.65 H 6.20 Cl 12.11 Gef. C 65.52 H 6.14 Cl 12.32

## II. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(\text{OC})_4\text{BrMPPh}_2 - [\text{CH}_2]_n - \text{Cl}$ (**3a – d**, **3b' – d'**)

1) Bromo(tetracarbonyl)[(chloromethyl)diphenylphosphan]mangan (**3a**): Eine Lösung von 3.05 g (13.0 mmol) frisch dargestelltem  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Cl}$  (**2a**)<sup>29</sup> in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei 45 °C zu einer solchen von 3.57 g (13.0 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) in 100 ml THF. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit heißem n-Hexan extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung auf –40 °C fällt **3a** aus, welches durch erneutes Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein anfällt. Ausb. 3.23 g (52%). Schmp. 89 °C (u. Zers.). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2093 m, 2030 st – sst, 2010 sst, 1966 st ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ); (Polyethylen): 219  $\text{cm}^{-1}$  m (Mn – Br). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.63$  (s,  $\text{PCH}_2$ ); 7.23 – 7.79 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 45.4$  (s). – MS (Felddesorption, 8 kV):  $m/e = 480$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{BrClMnO}_4\text{P}$  (481.5) Ber. C 42.40 H 2.51 Mn 11.41 Gef. C 42.21 H 2.42 Mn 11.62

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe  $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2 - [\text{CH}_2]_n - \text{Cl}$  (**3b – d**): Äquimolare Mengen von  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) und  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{Cl}$  (**2b – d**) werden in 100 ml Cyclohexan bei 50 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung hält man die Temp. noch 1 h aufrecht. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wird filtriert (D3), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus heißem n-Hexan umkristallisiert.

2) Bromo(tetracarbonyl)[(3-chlorethyl)diphenylphosphan]mangan (**3b**): Einwaage 3.36 g (12.22 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) und 3.04 g (12.22 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_2 - \text{Cl}$  (**2b**). Ausb. 4.32 g (71 %). Zers. > 112 °C. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2092 m, 2028 st – sst, 2008 sst, 1961 st ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ); (Polyethylen): 211  $\text{cm}^{-1}$  s (Mn – Br). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.31$  (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.30 – 7.73 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 36.1$  (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrClMnO}_4\text{P}$  (495.6) Ber. C 43.63 H 2.85 Mn 11.09 Gef. C 43.78 H 2.91 Mn 10.88  
Molmasse 491 (osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

3) Bromo(tetracarbonyl)[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]mangan (**3c**): Einwaage 2.92 g (10.62 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) und 2.79 g (10.62 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{Cl}$  (**2c**). Ausb. 3.69 g (68%). Schmp. 101 °C (u. Zers.). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2091 m, 2027 st – sst, 2008 sst, 1960 st ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ); (Polyethylen): 220  $\text{cm}^{-1}$  s (Mn – Br). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.73$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.88 (m,  $\text{PCH}_2$ ; Doppelresonanz: d,  $^2J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz); 3.49 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 7.29 – 7.73 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 38.1$  (s).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrClMnO}_4\text{P}$  (509.6) Ber. C 44.78 H 3.16 Mn 10.78 Gef. C 44.90 H 3.21 Mn 10.48  
Molmasse 496 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

4) Bromo(tetracarbonyl)[(4-chlorbutyl)diphenylphosphan]mangan (**3d**): Einwaage 2.86 g (10.40 mmol)  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) und 2.88 g (10.41 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_4 - \text{Cl}$  (**2d**). Ausb. 3.83 g (70%). Schmp. 70 °C (u. Zers.). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2091 m, 2027 st – sst, 2008 sst, 1960 st ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ); (Polyethylen): 228  $\text{cm}^{-1}$  s (Mn – Br). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11 - 1.95$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ );

2.66 (dt,  $^2J_{PH} = ^3J_{HH} = 8.0$  Hz;  $PCH_2$ ); 3.44 (t,  $^3J_{HH} = 6.2$  Hz;  $CH_2Cl$ ); 7.33–7.82 (m,  $P(C_6H_5)_2$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 37.1$  (s).

$C_{20}H_{18}BrClMnO_4P$  (523.6) Ber. C 45.87 H 3.47 Mn 10.49 Gef. C 45.98 H 3.46 Mn 10.01  
Molmasse 523 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe  $(OC)_4BrRePPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (3b'–d')*: Eine Lösung von  $[BrRe(CO)_4]_2$  (1') wird mit einem 10proz. Überschuß von  $Ph_2P-[CH_2]_n-Cl$  (2b–d) in THF bei 35 °C ca. 5 h umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus heißem n-Hexan umkristallisiert.

5) *Bromo(tetracarbonyl)[(3-chlorethyl)diphenylphosphan]rhenium (3b')*: Einwaage 3.21 g (4.24 mmol)  $[BrRe(CO)_4]_2$  (1') und 2.32 g (9.33 mmol)  $Ph_2P-[CH_2]_2-Cl$  (2b) in 150 ml THF. Ausb. 2.83 g (53%). Schmp. 131 °C (u. Zers.). – IR ( $CCl_4$ ): 2108 m, 2025 st–sst, 2006 sst, 1950 st ( $C\equiv O$ ); (Polyethylen): 194  $cm^{-1}$  s (Re–Br). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.04$ –3.57 (m,  $PCH_2CH_2Cl$ ); 7.36–7.68 (m,  $P(C_6H_5)_2$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = -9.5$  (s).

$C_{18}H_{14}BrClO_4PRE$  (626.8) Ber. C 34.49 H 2.25 Re 29.70 Gef. C 34.32 H 2.13 Re 30.13  
Molmasse 628 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

6) *Bromo(tetracarbonyl)[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]rhenium (3c')*: Einwaage 3.13 g (4.14 mmol)  $[BrRe(CO)_4]_2$  (1') und 2.39 g (9.10 mmol)  $Ph_2P-[CH_2]_3-Cl$  (2c) in 175 ml THF. Ausb. 2.98 g (56%). Schmp. 78 °C (u. Zers.). – IR ( $CCl_4$ ): 2108 m, 2024 st–sst, 2006 sst, 1949 st ( $C\equiv O$ ); (Polyethylen): 196  $cm^{-1}$  s (Re–Br). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.72$  (m,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 2.86 (m,  $PCH_2$ ); Doppelresonanz: d,  $^2J_{PH} = 7.6$  Hz); 3.52 (t,  $^3J_{HH} = 6.2$  Hz;  $CH_2Cl$ ); 7.27–7.73 (m,  $P(C_6H_5)_2$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = -6.3$  (s).

$C_{19}H_{16}BrClO_4PRE$  (640.9) Ber. C 35.61 H 2.52 Re 29.05 Gef. C 35.73 H 2.61 Re 29.53  
Molmasse 607 (osmometr. in  $CH_2Cl_2$ )

7) *Bromo(tetracarbonyl)[(4-chlorbutyl)diphenylphosphan]rhenium (3d')*: Einwaage 3.52 g (4.65 mmol)  $[BrRe(CO)_4]_2$  (1') und 2.83 g (10.23 mmol)  $Ph_2P-[CH_2]_4-Cl$  (2d) in 150 ml THF. Ausb. 2.95 g (48%). Schmp. 73–75 °C (u. Zers.). – IR ( $CCl_4$ ): 2108 m, 2022 st–sst, 2006 sst, 1947 st ( $C\equiv O$ ); (Polyethylen): 184  $cm^{-1}$  s (Re–Br). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.21$ –2.04 (m,  $CH_2CH_2CH_2CH_2$ ); 2.75 (dt,  $^2J_{PH} = 8.3$  Hz;  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz;  $PCH_2$ ); 3.46 (t,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz;  $CH_2Cl$ ); 7.39–7.89 (m,  $P(C_6H_5)_2$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = -5.7$  (s).

$C_{20}H_{18}BrClO_4PRE$  (654.9) Ber. C 36.68 H 2.77 Re 28.43 Gef. C 36.72 H 2.71 Re 28.21  
Molmasse 644 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

### III. Darstellung der Metallaphosphacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPPh_2-[CH_2]_n}$ (5a–d, 5b'–d')

a) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a–d, 5b'–d' durch reduktive Cyclisierung von 3a–d, 3b'–d' mit Natriumamalgam*: Zu einem 40–45fachen Überschuß von 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 0.5–2 mmol  $(OC)_4BrMPPPh_2-[CH_2]_n-Cl$  (3a–d, 3b'–d') in THF. Nach vollständiger Halogenidabspaltung (unterschiedliche Reaktionszeiten) wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 30 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten n-Hexan-Fractionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die weitere Reinigung richtet sich nach der Stabilität der Verbindungen und erfolgt nach unterschiedlichen Methoden: A) Sublimation bei 90 °C i. Hochvak.; B) Umkristallisation aus n-Hexan; C) Mitteldrucksäulenchromatographie [Lobar-Fertigsäule (Fa. Merck) Gr. B LiChroprep Si 60 (40–63  $\mu m$ ) mit Duramat Dosierpumpe (Fa. CFG), UV-Detektor Typ 6, Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 (Fa. ISCO); Eluiermittel: Petrolether 60–90 °C/ $CCl_4$  1:1].

b) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metallaphosphacyclopentane 5c, 5c' durch Umsetzung von 1, 1' mit  $Ph_2P-[CH_2]_3-MgCl$* : Zu einer Lösung von ca. 4.5–5.5 mmol frisch dar-

gestelltem  $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{MgCl}^{29}$  in 100 ml THF gibt man bei  $65^\circ\text{C}$  eine äquimolare Menge von **1**, **1'** in 75 ml heißem THF. Nach Beendigung der heftigen CO-Entwicklung bei **1**, aber auch bei **1'**, wird die Temp. noch 8 h aufrecht erhalten. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 30 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung erfolgt wie bei a) durch Sublimation bei  $90^\circ\text{C}$  i. Hochvak. und anschließende Kristallisation aus n-Hexan.

1) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (5a)*: Einwaage 210 mg (0.44 mmol) **3a** und 43.7 g 1proz. Natriumamalgam in 200 ml THF; Reaktionsdauer 2 h. Reinigung nach A und C ergibt als dritte Fraktion farbloses **5a**. Ausb. 12.1 mg (8%). – Nachweis IR- (vgl. Tab. 2) und massenspektroskopisch (vgl. Tab. 1).

2) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclobutan (5b)*: Einwaage 755 mg (1.52 mmol) **3b** und 152.8 g 1proz. Natriumamalgam in 150 ml THF; Reaktionsdauer 3 h. Reinigung nach B (Temp.  $<25^\circ\text{C}$ ) ergibt hellgelbes **5b**. Ausb. 199 mg (34%). Schmp.  $56^\circ\text{C}$  (u. Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 32.3$  (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{MnO}_4\text{P}$  (380.2) Ber. C 56.86 H 3.71 Mn 14.45 Gef. C 56.98 H 3.62 Mn 14.10

3) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan (5c)*

a) Aus  $(\text{OC})_4\text{BrMnPPH}_2-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$  (**3c**) und Natriumamalgam: Einwaage 890 mg (1.74 mmol) **3c** und 175.2 g 1proz. Natriumamalgam; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, kristallines **5c**. Ausb. 510 mg (74%). Schmp.  $112^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 84.2$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.1$  (s, CCC); 31.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.2$  Hz; MnCC); 34.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 29.1$  Hz; PCC).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MnO}_4\text{P}$  (394.2) Ber. C 57.88 H 4.09 Mn 13.94

a) Gef. C 57.59 H 4.10 Mn 13.82

b) Gef. C 58.09 H 4.18 Mn 13.51

b) Aus  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$  (**1**) und  $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{MgCl}$ : 1320 mg (4.60 mmol) frisch dargestelltes  $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{MgCl}^{29}$  und 1265 mg (4.60 mmol) **1**. Ausb. 519 mg (29%), Schmp.  $112^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 84.2$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.1$  (s, CCC); 31.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.2$  Hz; MnCC); 34.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 29.1$  Hz; PCC).

4) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan (5d)*: Einwaage 853 mg (1.63 mmol) **3d** und 163.4 g 1proz. Natriumamalgam in 175 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, analysenreines **5d**. Ausb. 423.7 mg (64%). Schmp.  $104^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 44.8$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.1$  Hz; MnCC); 26.5 (s, MnCC); 28.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 25.1$  Hz; PCC); 29.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.2$  Hz; PCC).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MnO}_4\text{P}$  (408.3) Ber. C 58.84 H 4.44 Mn 13.46 Gef. C 58.77 H 4.38 Mn 13.62

5) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclobutan (5b')*: Einwaage 745 mg (1.19 mmol) **3b'** und 119.2 g 1proz. Natriumamalgam in 150 ml THF; Reaktionsdauer 5 h. Reinigung nach C liefert als 1. Fraktion farbloses, kristallines **5b'**. Ausb. 278 mg (46%). Schmp.  $78^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 8.3$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 512$  (8%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{187}\text{Re}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{PRe}$  (511.5) Ber. C 42.27 H 2.76 Re 36.40 Gef. C 42.70 H 2.91 Re 36.89

6) *2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclopentan (5c')*

a) Aus  $(\text{OC})_4\text{BrRePPH}_2-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$  (**3c'**) und Natriumamalgam: Einwaage 839 mg (1.31 mmol) **3c'** und 131.3 g 1proz. Natriumamalgam in 170 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reini-

gung nach A und B ergibt farbloses, kristallines 5c'. Ausb. 474 mg (69%). Schmp. 123 °C. –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 36.6$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 526$  (35%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{187}\text{Re}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{PRE}$  (525.5) Ber. C 43.43 H 3.07 Re 35.43

a) Gef. C 43.81 H 3.08 Re 34.81

b) Gef. C 43.11 H 2.98 Re 35.82

Tab. 5. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und Temperaturparameter von 5b' und 5c (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Verbindung 5b': der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$ . Die Werte B sind dimensionslos

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
P(1)	0.808(1)	0.358(1)	0.078(1)	0.005(1)	0.008(1)	0.003(1)	0.001(2)	0.002(1)	0.000(1)
Re(2)	0.696(1)	0.195(1)	-0.010(1)	0.005(1)	0.009(1)	0.003(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.000(1)
C(3)	0.675(3)	0.436(4)	-0.042(2)	0.008(4)	0.009(5)	0.005(2)	0.003(8)	0.000(4)	0.002(5)
C(4)	0.795(4)	0.503(3)	0.016(2)	0.009(3)	0.005(4)	0.005(1)	-0.005(8)	0.004(4)	0.001(6)
C(5)	0.742(3)	0.009(4)	0.031(2)	0.006(3)	0.004(4)	0.005(2)	0.004(6)	0.001(4)	0.001(5)
O(5)	0.770(3)	-0.091(3)	0.055(2)	0.013(3)	0.008(3)	0.007(1)	0.006(6)	0.001(4)	-0.005(4)
C(6)	0.588(4)	0.132(5)	-0.091(2)	0.014(4)	0.022(7)	0.003(1)	0.020(9)	0.006(4)	0.005(5)
O(6)	0.518(3)	0.085(4)	-0.141(2)	0.014(4)	0.027(6)	0.005(1)	-0.002(9)	-0.003(4)	-0.003(5)
C(7)	0.834(4)	0.204(5)	-0.074(1)	0.019(5)	0.010(4)	0.001(1)	0.002(11)	0.002(3)	-0.001(5)
O(7)	0.921(2)	0.213(4)	-0.106(1)	0.017(3)	0.026(5)	0.006(1)	0.008(9)	0.015(3)	0.002(5)
C(8)	0.548(4)	0.208(5)	0.051(1)	0.023(5)	0.019(1)	0.001(1)	-0.017(11)	0.002(4)	-0.013(4)
O(8)	0.456(2)	0.223(3)	0.076(1)	0.009(2)	0.025(5)	0.005(1)	-0.007(6)	0.009(2)	-0.011(4)
C(9)	0.715(3)	0.407(4)	0.150(2)	0.004(3)	0.012(5)	0.003(1)	-0.004(7)	0.002(3)	-0.001(5)
C(10)	0.973(3)	0.334(4)	0.123(2)	0.004(3)	0.013(6)	0.003(1)	0.001(7)	0.001(3)	0.000(5)
C(11)	0.713(3)	0.307(6)	0.207(2)	0.010(3)	0.017(6)	0.004(1)	0.001(12)	0.006(4)	0.000(8)
C(12)	0.640(4)	0.337(5)	0.265(2)	0.014(4)	0.016(8)	0.005(1)	-0.003(10)	0.006(4)	-0.002(6)
C(13)	0.565(3)	0.468(5)	0.261(2)	0.007(4)	0.020(8)	0.005(1)	-0.005(9)	0.003(4)	-0.005(6)
C(14)	0.565(3)	0.560(4)	0.203(2)	0.007(4)	0.015(6)	0.005(2)	0.003(9)	0.002(4)	-0.005(6)
C(15)	0.640(3)	0.538(4)	0.144(2)	0.007(3)	0.011(6)	0.005(2)	0.003(8)	0.002(4)	-0.003(5)
C(16)	1.047(3)	0.218(5)	0.103(2)	0.004(3)	0.016(6)	0.003(1)	-0.002(8)	0.001(3)	-0.003(5)
C(17)	1.176(3)	0.198(6)	0.135(2)	0.006(3)	0.016(5)	0.005(1)	0.000(11)	0.001(4)	0.001(8)
C(18)	1.230(3)	0.288(6)	0.182(2)	0.006(3)	0.020(7)	0.005(1)	-0.001(11)	0.003(4)	0.000(8)
C(19)	1.158(4)	0.413(6)	0.205(3)	0.010(4)	0.028(9)	0.005(2)	-0.013(9)	-0.002(5)	-0.004(8)
C(20)	1.025(3)	0.435(5)	0.170(2)	0.004(3)	0.022(8)	0.006(2)	-0.001(9)	0.001(4)	-0.007(7)

Verbindung 5c: der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{23}k^2l^2c^*{}^2 + 2U_{13}h^2l^2a^*{}^2 + 2U_{12}h^2k^2a^*{}^2b^*{}^2)]$ . Die Werte U sind in  $\text{pm}^2$  angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	0.2470(1)	0.0201(1)	0.3224(1)	456(9)	476(9)	387(8)	15(7)	-40(7)	-8(7)
Mn(2)	0.3047(1)	0.0954(1)	0.4422(1)	518(6)	493(6)	436(5)	59(5)	-172(4)	-104(5)
C(3)	0.4268(5)	0.0624(8)	0.3949(7)	437(47)	1302(85)	908(68)	-26(61)	-110(42)	-188(51)
C(4)	0.4191(6)	-0.0252(8)	0.3431(7)	625(54)	1432(96)	1093(76)	266(73)	151(52)	260(60)
C(5)	0.3410(5)	-0.0186(6)	0.2732(5)	623(48)	821(58)	715(53)	50(46)	69(40)	64(45)
C(6)	0.1991(5)	0.1163(4)	0.4739(4)	700(47)	504(39)	373(34)	24(29)	-132(33)	-32(35)
O(6)	0.1306(4)	0.1277(4)	0.4945(3)	757(36)	944(41)	671(34)	17(29)	24(29)	94(32)
C(7)	0.3658(5)	0.1468(5)	0.5349(5)	914(56)	629(46)	631(46)	89(38)	-266(43)	-223(42)
O(7)	0.4047(4)	0.1776(4)	0.5934(4)	1341(53)	906(42)	863(40)	-61(34)	-663(39)	-257(38)
C(8)	0.3132(5)	0.1964(5)	0.3807(5)	834(54)	714(52)	585(44)	3(41)	-319(39)	-202(42)
O(8)	0.3215(4)	0.2606(4)	0.3438(3)	1394(53)	710(37)	772(37)	284(31)	-298(34)	-43(36)
C(9)	0.3224(4)	-0.0070(5)	0.4978(4)	443(38)	631(45)	626(43)	-64(37)	-137(32)	-48(33)
O(9)	0.3375(4)	-0.0730(3)	0.5344(3)	899(39)	675(34)	870(38)	292(30)	-128(30)	45(29)
C(10)	0.1832(4)	-0.0762(4)	0.3401(3)	669(43)	431(35)	326(31)	-18(27)	-98(28)	-63(31)
C(11)	0.1770(4)	0.0778(4)	0.3078(3)	515(36)	511(38)	336(31)	34(28)	-54(26)	-20(30)
C(12)	0.0930(5)	-0.0687(6)	0.3428(4)	631(49)	766(54)	517(42)	124(38)	-111(34)	-125(43)
C(13)	0.0456(7)	-0.1414(8)	0.3599(5)	738(62)	1091(81)	714(56)	135(53)	-85(48)	-343(60)
C(14)	0.0850(9)	-0.2209(7)	0.3764(6)	1423(102)	805(72)	617(52)	64(48)	-71(58)	-541(75)
C(15)	0.1735(10)	-0.2284(6)	0.3749(6)	1569(113)	522(58)	919(68)	14(49)	44(69)	-181(67)
C(16)	0.2204(7)	-0.1569(5)	0.3581(5)	1084(73)	450(45)	775(55)	28(38)	71(51)	-84(47)
C(17)	0.1640(5)	0.0387(6)	0.1573(4)	900(57)	754(54)	499(43)	-87(40)	-118(39)	143(46)
C(18)	0.1107(6)	0.0833(7)	0.0924(5)	1060(67)	1106(74)	416(43)	-56(47)	-181(43)	262(58)
C(19)	0.0750(5)	0.1611(6)	0.1060(5)	676(49)	905(62)	577(48)	149(45)	-180(39)	180(46)
C(20)	0.0857(5)	0.1990(5)	0.1855(5)	623(45)	651(50)	666(49)	82(40)	-65(37)	188(39)
C(21)	0.1386(4)	0.1562(5)	0.2509(4)	606(42)	565(42)	466(39)	0(33)	-72(33)	26(34)

OR 402/90 Tab. 5

b) Aus  $[BrRe(CO)_4]_2$  (**1'**) und  $Ph_2P-[CH_2]_3-MgCl$ : 1563 mg (5.45 mmol) frisch dargestelltes  $Ph_2P-[CH_2]_3-MgCl$  (**29**) und 2057 mg (2.72 mmol) **1'**. Ausb. 102 mg (4%). Schmp. 123 °C. –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 36.6$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 526$  (35%,  $M^+$ , bez. auf  $^{187}Re$ ).

7) 2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacyclohexan (**5d'**): Einwaage 915 mg (1.40 mmol) **3d'** und 140.1 g 1 proz. Natriumamalgam in 175 ml THF; Reaktionsdauer 6 h. Reinigung nach A und B ergibt farbloses, kristallines **5d'**. Ausb. 468 mg (62%). Schmp. 94 °C. –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 11.3$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 540$  (26%,  $M^+$ , bez. auf  $^{187}Re$ ).

$C_{20}H_{18}O_4PRE$  (539.5) Ber. C 44.52 H 3.36 Re 34.51 Gef. C 44.73 H 3.42 Re 34.12

#### IV. Darstellung der cyclischen Acylverbindung 6

2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-2-(triphenylphosphan)-1-phospha-2-mangana-3-cyclopentanon (**6**): Eine Lösung von 210 mg (0.55 mmol) **5b** in 50 ml n-Hexan wird bei Raumtemp. mit 721 mg (2.75 mmol)  $PPh_3$  umgesetzt. Nach 8 h wird ein farbloser Niederschlag abfiltriert (D4), welcher aus analysenreinem **6** besteht. Ausb. 303 mg (85%). Schmp. 184–186 °C (u. Zers.). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 66.1$  (d,  $^2J_{PP} = 14.5$  Hz;  $PPh_3$ ); 95.2 (d,  $^2J_{PP} = 14.5$  Hz;  $PPh_2CH_2$ ). – MS (Felddesorption, 8 kV): 642 ( $M^+$ ).

$C_{36}H_{29}MnO_4P_2$  (642.5) Ber. C 67.30 H 4.55 Mn 8.55 Gef. C 66.89 H 4.43 Mn 8.31

#### V. Kristallstrukturen von **5b'**, **5c**

Die Verbindungen kristallisieren aus n-Hexan in den monoklinen Raumgruppen  $P2_1/n$  bzw.  $C2/c$ . Für die Strukturbestimmungen wurden Kristalle mit den ungefähren Abmessungen  $0.5 \times 0.2 \times 0.1$  mm bzw.  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm in je ein Markröhrchen eingeschmolzen. Gitterkonstanten für **5b'**:  $a = 1039.7$  (2),  $b = 927.1$  (2),  $c = 1872.0$  (3) pm,  $\beta = 97.04$  (1)°,  $Z = 4$ ,  $d_{ber.} = 1.90$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_{gef.} = 1.87$  g/cm<sup>3</sup>,  $V = 1.791 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup> und für **5c**:  $a = 1532.8$  (29),  $b = 1516.6$  (21),  $c = 1585.4$  (8) pm,  $\beta = 97.28$  (10)°,  $Z = 8$ ,  $d_{ber.} = 1.43$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_{gef.} = 1.41$  g/cm<sup>3</sup>,  $V = 3.660 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>.

Zur Auswertung der Strukturen wurden die Intensitäten von 2627 bzw. 2689 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu  $\Theta$ -Werten von 25° (**5b'**) bzw. 23° (**5c**) registriert. Die Auswertung der Struktur von **5b'** erfolgte durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese, aus der die Lage des Rheniumatoms ermittelt werden konnte. Für **5c** wurden die direkten Methoden angewendet, wobei sich mit Ausnahme einiger Sauerstoffatome der Carbonylgruppen alle Atome lokalisieren ließen<sup>49</sup>). Die Lage der übrigen Atome von **5b'** und **5c** konnte durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden (bei **5b'** mit Ausnahme von Wasserstoff). Nach abschließenden Verfeinerungszyklen unter Zugrundelegung anisotroper Temperaturfaktoren und von Einheitsgewichten für alle Atome betrug der  $R$ -Wert 0.095 (**5b'**) bzw. 0.066 (**5c**). Die Strukturformfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome<sup>50</sup>) sowie den in Tab. 5 angegebenen Atomparametern berechnet. Listen mit den beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ ) Strukturformfaktoren können bei den Autoren angefordert werden.

1) XII. Mittell.: E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. **204**, 93 (1981).

2) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, J. Organomet. Chem. **165**, 253 (1979).

3) N. Calderon, J. P. Lawrence und E. A. Ofstead, Adv. Organomet. Chem. **17**, 449 (1979).

4) C. P. Casey und H. E. Tuinstra, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2270 (1978).

5) A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Sharpley, R. White und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **95**, 597 (1973).

6) M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 376.

7) L. Cassar, P. Eaton und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3515 (1970).

- 8) R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Organomet. Chem.* **161**, 371 (1978).
- 9) S. J. McLain, C. D. Wood und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4558 (1979).
- 10) J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5099 (1979).
- 11) R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7416 (1978).
- 12) B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 105 (1979).
- 13) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89**, 305 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 299 (1977).
- 14) H. A. Skinner, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 309 (1978).
- 15) H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92**, 362 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 362 (1980).
- 16) J. X. McDermott, J. F. White und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4451 (1973).
- 17) P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.* **76**, 219 (1976).
- 18) P. W. Hall, R. J. Puddephat, K. R. Seddon und C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* **81**, 432 (1974).
- 19) R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. M. Liu und P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3863 (1977).
- 20) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1296 (1978).
- 21) E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* **92**, 70 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 73 (1980).
- 22) E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980).
- 23) E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 413 (1981).
- 24) E. Lindner und G. von Au, *Angew. Chem.* **92**, 843 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 824 (1980).
- 25) E. Lindner und G. von Au, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1104 (1980).
- 26) E. Lindner und G. von Au, *J. Organomet. Chem.* **202**, 163 (1980).
- 27) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91**, 569 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 535 (1979).
- 28) P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 52.
- 29) S. O. Grim und R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **94**, 327 (1975).
- 30) W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, *Chem. Ber.* **101**, 2244 (1968).
- 31) K. P. Wainwright und S. B. Wild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 571.
- 32) M. Mickiewicz, K. P. Wainwright und S. B. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 262.
- 33) P. D. Brotherton, C. L. Raston, A. H. White und S. B. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1193.
- 34) W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 125 (1962).
- 35) P. W. Jolly und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5259.
- 36) H. H. Karsch und H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 762 (1977).
- 37) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer, *Chem. Ber.* **110**, 2200 (1977).
- 38) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **110**, 2213, 2222 (1977).
- 39) E. Lindner und G. Funk, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- 40) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *Progr. in N. M. R. Spectroscopy*, Vol. 1, S. 272, Pergamon Press, Braunschweig 1966.
- 41) P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* **14**, 1435 (1975).
- 42) G. La Monica, S. Cenini, E. Forni, M. Manassero und V. G. Albano, *J. Organomet. Chem.* **112**, 297 (1976).
- 43) F. A. Cotton, G. G. Stanley und R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **17**, 2099 (1978).
- 44) D. W. H. Rankin und A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105**, 331 (1976).
- 45) W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und T. v. Criegern, *Chem. Ber.* **113**, 55 (1980).
- 46) S. Hoehne, E. Lindner und J.-P. Gumz, *Chem. Ber.* **111**, 3818 (1978).
- 47) W. Littke und U. Drück, *Angew. Chem.* **91**, 434 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 406 (1979).
- 48) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 217 und 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 49) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 50) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

[402/80]