

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XVII¹⁾

P = S-haltige Metallacyclopentadiene von Mangan und Rhenium – Kristallstruktur von $(OC)_4MnSP(CH_3)_2C(CO_2CH_3)C(CO_2CH_3)$ und Darstellung *P*- und *S*-isomerer Heteromanganacyclopentadiene

Ekkehard Lindner*, Axel Rau und Sigurd Hoehne

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

Eingegangen am 16. Februar 1981

Die instabilen, als Dissoziationsprodukte der anorganischen Heterocyclen $[-(OC)_4MPR_2^1S-]_2$ (**1a, b**) (M = Mn, Re) aufzufassenden dreigliedrigen Systeme $(OC)_4MPR_2^1=S$ lassen sich mit aktivierten Alkinen $R^2C\equiv CR^2$ unter Bildung der Heterometallacyclopentadiene $(OC)_4MSP(R^1)C(R^2)C(R^2)$ (**2aS, 2b-e**) abfangen. Die Einwirkung von $F_3C-C\equiv C-CF_3$ auf **1a** führt auch zu dem *P*-isomeren Heterocyclen $(OC)_4MnP(CH_3)_2SC(CF_3)C(CF_3)$ (**2aP**). **2aS** und **2aP** unterscheiden sich im 5- μ -Bereich der IR-Spektren. Die P=S-Gruppe verhält sich wie ein Olefin. Gegenüber Hydrierungsmitteln ist die C=C-Bindung in **2aS, 2b-d** resistent. **2b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit *Z* = 8.

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XVII¹⁾

P = S-Containing Metallacyclopentadienes of Manganese and Rhenium – Crystal Structure of $(OC)_4MnSP(CH_3)_2C(CO_2CH_3)C(CO_2CH_3)$ and Preparation of *P*- and *S*-isomeric Heteromanganacyclopentadienes

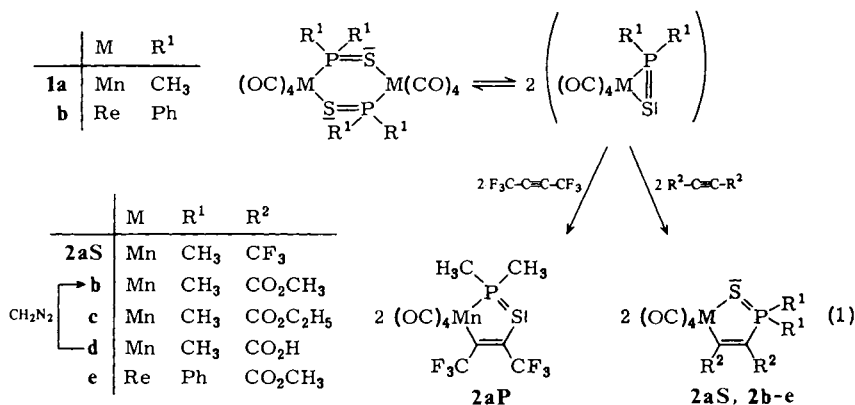
The unstable, three-membered systems $(OC)_4MPR_2^1=S$, which are interpreted as dissociation products of the inorganic heterocycles $[-(OC)_4MPR_2^1S-]_2$ (**1a, b**), are trapped with activated alkynes of the type $R^2C\equiv CR^2$ with formation of the heterometallacyclopentadienes $(OC)_4MSP(R^1)C(R^2)C(R^2)$ (**2aS, 2b-e**). $F_3C-C\equiv C-CF_3$ reacts with **1a** to form also the *P*-isomeric heterocycle $(OC)_4MnP(CH_3)_2SC(CF_3)C(CF_3)$ (**2aP**). The IR spectra of **2aS** and **2aP** differ in the 5 μ region. The P=S group behaves like an olefin. Towards hydrogenation agents the C=C bond in **2aS, 2b-d** is resistent. **2b** crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* with *Z* = 8.

Metallacyclopentadiene haben eine beachtliche Bedeutung in der Übergangsmetallkatalyse erlangt, da sie als reaktive Zwischenstufen bei der katalytischen Cyclotrimerisierung und Cyclocotrimerisierung von Alkinen auftreten²⁻¹⁰. Sie werden durch oxidative Cyclisierung von Acetylenen an verschiedenen Übergangsmetallkomplexen erhalten^{2,6-8,10-14} und zeichnen sich gegenüber den ebenfalls katalytisch wirksamen Metallacyclopentanen¹⁵ durch bemerkenswerte Stabilität aus. Mit Alkinen^{11,14} oder Olefinen^{13,14,16} erfolgt Cyclisierung zu Benzolderivaten bzw. Cyclohexadienen oder deren Metallkomplexen. Durch Umsetzung

mit Nitrilen¹⁷⁾ oder bei der gezielten Substitution des Metalls durch andere Heteroatome¹⁴⁾ lassen sich aus Metallacyclopentadienen neuartige, schwer zugängliche Heterocyklen gewinnen. Diese Arbeit befaßt sich erstmals mit der Synthese von P=S-haltigen Heterometallogen von Mangan und Rhenium, welche ebenfalls im Sinne einer Alkintrimerisierung als Zwischenstufen aufzufassen sind¹⁸⁾ und einen Ausgangspunkt für den Zugang zu schwefel- und phosphorhaltigen Heterocyklen darstellen.

Resultate und Diskussion

Die sechsgliedrigen Heterocyklen **1a, b**¹⁹⁾, deren niedrigere Sauerstoffhomologen durch Kristallstrukturbestimmungen^{20, 21)} charakterisiert sind, erfahren in Lösung eine teilweise Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung. Nach neuesten Untersuchungen handelt es sich bei den Dissoziationsprodukten vermutlich um instabile Dreiringsysteme des Typs $(OC)_4M\overline{P}R_2 = \overline{S}^{22)}$, deren direkter Nachweis noch aussteht. Jedoch lassen sie sich mit elektronenarmen Acetylenen, die sich unter oxidativer Cyclisierung in die Metall-Phosphor-Bindung einschieben, zu λ^4 -Thia- λ^5 -phosphametallacyclopentadienen (**2aS**, **2b-e**) abfangen [Gl. (1)]. Eine Isolierung von **2b-d** gelingt in befriedigenden Ausbeuten nur, wenn ihre Weiterreaktion mit überschüssigem Acetylen durch Reaktionsabbruch und rasches Aufarbeiten verhindert wird. Mit Ausnahme von **2d** lösen sich die gelben Verbindungen **2aS**, **2b** und **c** leicht in polaren organischen Solventien und sind thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff wenig empfindlich.



Die C=C-Doppelbindung in **2aS**, **2b-d** ist gegenüber Hydrierungsmitteln so inert, daß weder mit Raney-Nickel oder Palladium/Aktivkohle, noch mit Diazen eine Wasserstoffübertragung gelingt. Auch gegenüber Entschwefelungsreagenzien verhalten sich die Manganacyklen **2aS**, **2b-d** indifferent. Bei der Umsetzung des Alkins $C_2(CO_2CH_3)_2$ mit **1b** bleibt die Reaktion im Gegensatz zu **2b-d** auf der Stufe des farblosen Rhenacyclus **2e** stehen, der sich in Lösung schon bei Raumtemperatur unter Bildung CO-ärmerer Produkte rasch zersetzt, weshalb seine Identifizierung nur IR- und massenspektroskopisch gelang.

Überraschenderweise liefert die Einwirkung von Hexafluor-2-butan auf **1a** bzw. sein Dissoziationsprodukt²²⁾ nicht nur das Manganacyclopentadien **2aS**, sondern auch das

entsprechende weniger polare Isomere **2aP** mit Mangan-Phosphor-Bindung [Gl. (1)]. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Isomeren **2aS** und **2aP** ist somit ein deutliches Indiz dafür, daß die Bildung von **2aS**, **2aP** und **2b-d** nicht über ein dipolares, offenkettiges Dissoziationsprodukt abläuft, in dem Mangan die äußerst unwahrscheinliche 16-Elektronenkonfiguration zukäme, sondern durch Einschiebung des Alkins sowohl in die Metall-Phosphor- als auch die Metall-Schwefel-Bindung einer cyclischen Zwischenstufe erfolgt. Beide Isomeren lassen sich nicht ineinander umwandeln.

Die extrem polare Verbindung **2d** läßt sich mit Diazomethan in THF/Ether unter schonenden Bedingungen nahezu quantitativ zu **2b** alkylieren.

Die IR-Spektren der Metallacyclen **2aS** und **2b-e** zeigen im 5- μ -Bereich vier intensive Banden terminaler C \equiv O-Valenzschwingungen der Rassen 3A' + A'', wobei die symmetrische Streckschwingung (Rasse A') der zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen längerwellig absorbiert als die Schwingung der irreduziblen Darstellung A'' (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -, $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Heterometallacyclopentadiene **2aP** und **2aS**, **2b-e**

2aP	2aS	2b ¹⁸⁾	2c	2d	2e	Zuordnung
2090 m ^{a)}	2090 m ^{a)}	2087 m ^{a)}	2086 m ^{a)}	2082 m ^{b)}	2101 m ^{a)}	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
2023 st-sst	2016 sst	2012 sst	2011 sst	2006 sst	2006 sst	
2011 sst	1999 st-sst	2008 st-sst	2007 sch	1995 st-sst	1998 st-sst	
1974 st-sst	1976 st-sst	1963 st-sst	1961 st-sst	1955 st-sst	1952 st-sst	
1529 m ^{c)}	1547 m ^{c)}	1527 m ^{c)}	1537 m ^{c)}	1530 m ^{c)}	1495 m ^{c)}	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	522 m ^{d)}	555 s ^{d)}	553 s ^{d)}	551 s ^{d)}		$\nu(\text{P}=\text{S})$

a) In CCl₄. - b) In THF. - c) In KBr. - d) In Polyethylen.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) der Heteromanganacyclopentadiene **2aP** und **2aS**, **2b-d**

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ		<i>J</i> (Hz)
2aP	1.98 (d)	P(CH ₃) ₂	² <i>J</i> _{HP} = 8.0
2aS	2.09 (d)	P(CH ₃) ₂	² <i>J</i> _{HP} = 13.2
2b	2.03 (d)	P(CH ₃) ₂	² <i>J</i> _{HP} = 13.7
	3.76 (s) } 3.86 (s) }	OCH ₃	
2c	1.31 (t) } 1.37 (t) }	OCH ₂ CH ₃	³ <i>J</i> _{HH} = 7.1
	2.03 (d)	P(CH ₃) ₂	² <i>J</i> _{HP} = 13.4
	4.21 (q) } 4.32 (q) }	OCH ₂ CH ₃	³ <i>J</i> _{HH} = 7.1
2d	2.03 (d)	P(CH ₃) ₂	² <i>J</i> _{HP} = 13.9

Im Falle von **2aP** beobachtet man wegen der besseren π -Acceptoreigenschaften des Phosphors das umgekehrte Bild²³⁾. Die C=C-Schwingung tritt im für Metallacyclopentadiene typischen Bereich^{2,24)} auf und ist mit zunehmender Konjugationsbeteiligung

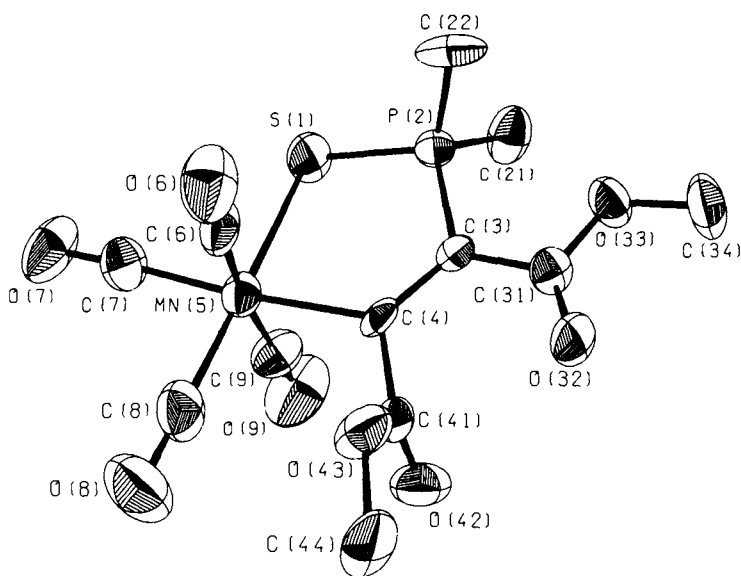
der Estergruppen nach tieferen Frequenzen verschoben. Die Lage von $\nu(\text{P}=\text{S})$ spricht für einen signifikanten Doppelbindungsanteil der $\text{P}=\text{S}$ -Bindung.

In den ^1H -NMR-Spektren von **2aS** und **2b-d** erscheint für die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe infolge ^{31}P -Kopplung ein Dublett (vgl. Tab. 2). Bei der isomeren Verbindung **2aP** tritt dieses Signal wegen der direkten Mangan-Phosphor-Bindung mit kleinerer Kopplungskonstante auf.

Die Absorptionen der olefinischen C-Atome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** befinden sich im typischen Erwartungsbereich. Das Signal des direkt an das Mangan gebundenen Kohlenstoffatoms ist in Übereinstimmung mit Literaturbefunden²⁵⁾ im Vergleich zu demjenigen des benachbarten C-Atoms hochfeldverschoben.

Diskussion der Struktur von **2b**

Das Thiophosphamanganacyclopentadien **2b** bildet einen nahezu ebenen Fünfring (vgl. Abb. 1). Die Summe der Ringwinkel beträgt 538° . Auffallend ist die Länge der $\text{Mn}(5)-\text{S}(1)$ -Bindung, die mit 240.6 pm deutlich über $\text{Mn}-\text{S}$ -Abständen von Dithiooxalato-Mangan-Komplexen²⁶⁾ und von μ_3 -S-verbrückten Manganclustern²⁷⁾ liegt (vgl. Tab. 3). Aus den relativ kurzen Distanzen von $\text{P}(2)-\text{S}(1)$ und $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ geht hervor, daß beide Bindungen über erhebliche π -Anteile verfügen. Auch die $\text{P}(2)-\text{C}(3)$ -Bindung ist etwas verkürzt. Damit verhält sich die $\text{P}=\text{S}$ -Gruppe – dafür spricht auch das chemische Verhalten von **2b** – wie ein Olefin²⁸⁾. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Phosphor und Schwefel annähernd den gleichen Kovalenzradius besitzen und über ähnliche Elektronegativitätswerte verfügen. Infolge



CB83/81.1

Abb. 1. ORTEP-Bild von **2b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

der stereochemisch anspruchsvollen $(OC)_4Mn$ -Gruppe ist der Winkel an C(4) gegenüber dem Erwartungswert aufgeweitet, derjenige an C(3) dagegen verkleinert. Die Koordinationspolyeder am Mangan und Phosphor sind nur wenig verzerrt.

Tab. 3. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [°] in **2b**.
(In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	pm	Atome	Grad	Atome	Grad
S(1)-P(2)	199.6(4)	Mn(5)-S(1)-P(2)	99.9(2)	S(1)-Mn(5)-C(8)	177.2(4)
P(2)-C(3)	178.8(9)	S(1)-P(2)-C(3)	107.7(3)	S(1)-Mn(5)-C(9)	87.0(4)
C(3)-C(4)	135.6(12)	P(2)-C(3)-C(4)	116.9(6)	C(4)-Mn(5)-C(6)	86.1(4)
C(4)-Mn(5)	204.9(8)	C(3)-C(4)-Mn(5)	126.3(6)	C(4)-Mn(5)-C(7)	175.1(4)
Mn(5)-S(1)	240.6(4)	C(4)-Mn(5)-S(1)	87.4(3)	C(4)-Mn(5)-C(8)	94.8(4)
P(2)-C(21)	178.1(14)	S(1)-P(2)-C(21)	109.1(4)	C(4)-Mn(5)-C(9)	87.2(4)
P(2)-C(22)	178.6(12)	S(1)-P(2)-C(22)	112.2(4)	Mn(5)-C(6)-O(6)	176.9(9)
C(3)-C(31)	148.6(11)	C(3)-P(2)-C(21)	111.6(5)	Mn(5)-C(7)-O(7)	176.8(11)
C(4)-C(41)	149.7(13)	C(3)-P(2)-C(22)	109.1(5)	Mn(5)-C(8)-O(8)	177.8(10)
Mn(5)-C(6)	185.4(12)	C(21)-P(2)-C(22)	107.2(6)	Mn(5)-C(9)-O(9)	176.7(11)
Mn(5)-C(7)	183.8(10)	P(2)-C(3)-C(31)	120.8(6)	C(6)-Mn(5)-C(7)	92.4(5)
Mn(5)-C(8)	180.8(12)	C(4)-C(3)-C(31)	122.3(8)	C(6)-Mn(5)-C(8)	91.3(5)
Mn(5)-C(9)	183.2(12)	C(3)-C(4)-C(41)	118.1(7)	C(6)-Mn(5)-C(9)	173.0(4)
C(6)-O(6)	110.7(15)	Mn(5)-C(4)-C(41)	115.6(6)	C(7)-Mn(5)-C(8)	89.9(5)
C(7)-O(7)	113.4(13)	S(1)-Mn(5)-C(6)	90.5(4)	C(7)-Mn(5)-C(9)	94.1(5)
C(8)-O(8)	112.8(16)	S(1)-Mn(5)-C(7)	88.0(4)	C(8)-Mn(5)-C(9)	91.4(6)
C(9)-O(9)	113.3(16)				

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

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 - oder CO-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$), frisch destillierten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Solventien für die chromatographischen Arbeiten waren lediglich filtriert und entgast.

Die Darstellung von **1a** erfolgte nach einer verbesserten Literaturvorschrift¹⁹⁾: Durch eine Lösung von 3.83 g (11.23 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$ in 500 ml Petrolether (60–90°C) leitet man kurzzeitig einen kräftigen NH_3 -Strom. Nach Absetzen des Niederschlags wird die Lösung filtriert (P4) und das Solvens i. Vak. abgezogen. Den Rückstand wäscht man solange mit wenig Methanol, bis dieses nur noch gelb abläuft, abschließend trocknet man ihn i. Vak. Ausb. 1.79 g (61%).

IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H -, ^{13}C { 1H }- und ^{31}P { 1H }-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.1 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Manganbestimmung: Atomabsorptionsspektrophotometer, Modell Beckman 1248. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. – Einkristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung). – Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) (Fa. Merck); Duramat Dosierpumpe von CFG; UV-Detektor Typ 6, Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 der Fa. ISCO.

Tab. 4. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und Temperaturparameter (in pm^2) von **2b**. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}kib^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	0.1365(1)	0.4264(2)	0.0233(4)	465(16)	454(16)	938(24)	305(16)	61(15)	20(13)
P(2)	0.2089(1)	0.3811(2)	0.1638(3)	361(13)	315(13)	441(14)	39(11)	120(11)	-21(10)
C(3)	0.1959(4)	0.2650(6)	0.2081(8)	329(46)	243(43)	340(45)	15(35)	142(37)	31(35)
C(4)	0.1412(4)	0.2319(6)	0.1527(9)	437(53)	225(44)	414(51)	-24(38)	201(43)	101(39)
Mn(5)	0.0704(1)	0.3053(1)	0.0360(1)	318(7)	401(8)	399(8)	35(7)	77(6)	32(7)
C(31)	0.2429(4)	0.2099(7)	0.3059(9)	399(53)	444(58)	326(48)	60(43)	97(40)	6(44)
O(32)	0.2369(3)	0.1373(5)	0.3555(9)	476(45)	430(45)	941(63)	314(44)	32(42)	30(35)
O(33)	0.2930(3)	0.2548(5)	0.3368(8)	364(38)	549(45)	683(49)	191(39)	42(34)	-100(34)
C(34)	0.3426(5)	0.2117(10)	0.4391(13)	377(60)	914(99)	705(80)	149(74)	-60(55)	61(63)
C(141)	0.1300(4)	0.1327(7)	0.1798(10)	312(48)	355(52)	384(49)	-2(43)	-2(40)	54(40)
O(42)	0.1352(3)	0.0705(5)	0.1106(8)	671(51)	426(44)	802(56)	-191(42)	258(43)	-134(39)
O(43)	0.1071(3)	0.1263(5)	0.2797(8)	604(47)	374(39)	755(52)	80(36)	400(42)	53(34)
C(44)	0.0907(5)	0.0328(8)	0.3071(15)	558(75)	532(72)	1300(117)	526(77)	472(78)	118(59)
C(6)	0.0671(4)	0.3530(8)	0.2000(11)	331(52)	581(68)	507(64)	50(53)	29(46)	147(47)
O(6)	0.0673(4)	0.3796(7)	0.3007(8)	606(52)	1176(79)	420(46)	-123(50)	17(39)	234(51)
C(7)	0.0107(4)	0.3801(8)	-0.0653(10)	407(58)	629(69)	400(54)	54(51)	41(46)	19(53)
O(7)	-0.0279(4)	0.4232(6)	-0.1268(8)	720(56)	804(62)	572(52)	26(45)	-63(43)	379(50)
C(8)	0.0186(5)	0.2155(9)	0.0370(12)	397(60)	654(78)	663(74)	202(61)	20(52)	45(57)
O(8)	-0.0148(4)	0.1605(7)	0.0337(12)	580(58)	947(76)	1420(98)	385(69)	81(58)	-271(55)
C(9)	0.0828(5)	0.2540(8)	-0.1144(11)	632(70)	486(62)	463(60)	-41(51)	218(54)	55(53)
O(9)	0.0901(5)	0.2181(7)	-0.2050(9)	1161(81)	1064(82)	566(54)	-119(54)	235(55)	319(65)
C(21)	0.2671(5)	0.3869(9)	0.0949(13)	546(69)	729(83)	789(83)	245(69)	340(64)	142(62)
C(22)	0.2292(6)	0.4512(7)	0.3146(12)	1028(97)	292(55)	752(79)	-161(54)	452(74)	-234(58)

1. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der isomeren Heteromanganacyclopentadiene 2aS und 2aP*: 0.96 mmol **1a** werden in einem 200-ml-Handautoklaven in 140 ml Petrolether (60–90°C) mit 9.88 mmol $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ bei 60°C umgesetzt. Nach 6 d läßt man abkühlen und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wird an Kieselgel mit $\text{CCl}_4/\text{Petrolether}$ (60–90°C) (1:1) mitteldruckchromatographisch gereinigt. Die vierte Fraktion enthält **2aP**, das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. als gelbes Öl vorliegt und innerhalb 48 h kristallisiert. Mit der sechsten Fraktion eluiert man gelbes **2aS**, welches aus Petrolether (60–90°C) umkristallisiert wird.

1. *5,5,5-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-3,4-bis(trifluormethyl)-1 λ^4 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangan-1,3-cyclopentadien (2aS)*: Einwaage 500 mg (0.96 mmol) **1a** und 1.6 g (9.88 mmol) $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$. Ausb. 120 mg (15%), Zers. >117°C. – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 79.2$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 422$ (11%, M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{MnO}_4\text{PS}$ (422.1) Ber. C 28.45 H 1.43 F 27.00 Mn 13.02 S 7.60

2aS: Gef. C 28.63 H 1.31 F 27.45 Mn 13.01 S 7.87

2aP: Gef. C 28.62 H 1.55 F 27.47 Mn 13.41 S 7.32

2. *5,5,5-Tetracarbonyl-1,1-dimethyl-3,4-bis(trifluormethyl)-2 λ^4 -thia-1 λ^5 -phospha-5-mangan-1,3-cyclopentadien (2aP)*: Einwaage 500 mg (0.96 mmol) **1a** und 1.6 g (9.88 mmol) $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$. Ausb. 20 mg (2.5%), Schmp. 65°C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 79.8$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 422$ (22.2%, M^+).

II. Darstellung der Heteromanganacyclopentadiene **2b–d**

a) *Allgemeine Vorschrift*: 0.5–0.8 mmol **1a** und 2.0–3.2 mmol Alkin werden in 100 ml THF unter einer CO-Atmosphäre innerhalb 20 min auf 66°C erhitzt. Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt und nach ca. 15 min, wenn die Menge an **2b–d** ein Maximum erreicht hat, durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. unterbrochen. Das weitere, rasche Aufar-

beiten erfolgt im Falle von **2d** durch mehrmaliges Waschen mit Methanol auf einer Fritte (P3). **2b, c** erhält man durch Chromatographie mit CH_2Cl_2 an einer kurzen Kieselgelsäule, Abziehen des Solvens i. Vak. und mitteldruckflüssigkeitschromatographische Trennung an Kieselgel mit CH_2Cl_2 bzw. $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (2:1) (dritte Fraktion) sowie anschließende Umkristallisation aus Petrolether (60–90°C)/ CHCl_3 bzw. Petrolether (60–90°C)/ CCl_4 .

b) *Darstellung von 2b durch Alkylierung von 2d*: 0.29 mmol **2d** in 50 ml THF werden mit einer Lösung von 1.2 mmol Diazomethan in 10 ml Ether versetzt. Man rührt 1 h, filtriert vom braunen Niederschlag (P3) und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Es wird an Kieselgel mit Benzol/Essigester (5:1) chromatographiert. Die erste Fraktion liegt nach Abziehen des Solvens i. Vak. als gelbes Öl vor, das nach 12 h kristallisiert.

1. *5,5,5,5-Tetracarboxyl-3,3-dimethyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-1,2-dicarbon säure-dimethylester (2b)*

a) *Aus 1a und $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$* : Einwaage 300 mg (0.58 mmol) **1a** und 330 mg (2.32 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Ausb. 240 mg (52%), Zers. >125°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 75.1$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 20.36$ (d, $J_{\text{PC}} = 52.5$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 51.33, 52.46 (s; OCH_3); 128.29 (s; $\text{MnC}=\text{}$); 159.20 (d, $J_{\text{PC}} = 27.4$ Hz; $\text{PC}=\text{}$). – MS (70 eV): $m/e = 402$ (10%, M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MnO}_8\text{PS}$ (402.2) Ber. C 35.84 H 3.01 Mn 13.66 S 7.97

a) Gef. C 36.13 H 3.16 Mn 13.61 S 8.25

b) Gef. C 36.08 H 3.17 Mn 13.50 S 7.79

b) *Aus 2d und CH_2N_2* : Einwaage 110 mg (0.29 mmol) **2d** und 1.2 mmol CH_2N_2 . Ausb. 100 mg (86%), Zers. >125°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 75.1$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 20.36$ (d, $J_{\text{PC}} = 52.5$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 51.33, 52.46 (s; OCH_3); 128.29 (s; $\text{MnC}=\text{}$); 159.20 (d, $J_{\text{PC}} = 27.4$ Hz; $\text{PC}=\text{}$). – MS (70 eV): $m/e = 402$ (10%, M^+).

2. *5,5,5,5-Tetracarboxyl-3,3-dimethyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-1,2-dicarbon säure-diethylester (2c)*: Einwaage 350 mg (0.67 mmol) **1a** und 457 mg (2.69 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ausb. 420 mg (73%), Schmp. 80°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 75.2$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 430$ (8.8%, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{MnO}_8\text{PS}$ (430.2) Ber. C 39.08 H 3.75 Mn 12.77 S 7.45

Gef. C 39.51 H 3.85 Mn 12.43 S 7.32

3. *5,5,5,5-Tetracarboxyl-3,3-dimethyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-1,2-dicarbon säure (2d)*: Einwaage 400 mg (0.77 mmol) **1a** und 351 mg (3.08 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$. Ausb. 130 mg (23%), Zers. >270°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 76.7$ (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{MnO}_8\text{PS}$ (374.1) Ber. C 32.10 H 2.16 Mn 14.68 S 8.57

Gef. C 31.75 H 2.26 Mn 14.29 S 7.95

Molmasse 422 (osmometr. in THF)

III. *5,5,5,5-Tetracarboxyl-3,3-diphenyl-4 λ^4 -thia-3 λ^5 -phospha-5-rhena-1,3-cyclopentadien-1,2-dicarbon säure-dimethylester (2e)*: 400 mg (0.39 mmol) **1b** und 221 mg (1.56 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ werden in 120 ml Toluol unter CO -Atmosphäre auf 90°C erhitzt. Man rührt 4 d bei dieser Temperatur, läßt abkühlen und zieht das Solvens i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird zweimal unter Verwendung einer Mitteldruckflüssigkeitschromatographieanlage an Kieselgel mit $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (2:1) chromatographiert. Ausb. 30 mg (5.8%). – Nachweis IR- und massenspektroskopisch. – MS (70 eV): $m/e = 658$ (7.9%, M^+ , bez. auf ^{187}Re).

IV. *Kristallstruktur von 2b*: Die durch isotherme Destillation mit Dichlormethan/*n*-Hexan erhaltenen Kristalle von **2b** gehören zur monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterkonstanten be-

tragen $a = 2434.9$ (6), $b = 1438.2$ (4), $c = 1032.1$ (9) pm, $\beta = 108.99$ (4)°, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.56$ g/cm³, $V = 3.418 \cdot 10^9$ pm³. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.1$ mm verwendet und in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2264 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem Θ -Wert von 25° registriert. Ihre Lösung gelang mit direkten Methoden²⁹⁾, wobei fast alle Atome (außer H) lokalisiert werden konnten. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen wurden die übrigen Atome identifiziert. Mit anisotropen Temperaturparametern und Einheitsgewichten für alle Atome (H isotrop) konvergierte der R -Wert gegen 0.093. Die Strukturparameter wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome³⁰⁾ und den in Tab. 4 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste mit den beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

- 1) XVI. Mitteil.: E. Lindner, G. Funk und F. Bouachir, Chem. Ber. **114**, 2653 (1981).
- 2) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little und M. F. Sullivan, Inorg. Chem. **7**, 1298 (1968).
- 3) G. M. Whitesides und W. J. Ehmann, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3800 (1969).
- 4) H. Yamazaki und N. Hagihara, J. Organomet. Chem. **21**, 431 (1970).
- 5) A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5928 (1972).
- 6) K. Mosely und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 169.
- 7) J. J. Eisch und J. E. Galle, J. Organomet. Chem. **96**, C23 (1975).
- 8) H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8494 (1976).
- 9) D. R. McAlister, J. E. Bercaw und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1666 (1977).
- 10) L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8232 (1978).
- 11) H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, J. Organomet. Chem. **139**, 157 (1977).
- 12) K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki und H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4363 (1980).
- 13) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 962.
- 14) Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu und H. Yamazaki, Tetrahedron Lett. **1974**, 4549.
- 15) R. H. Grubbs und A. Miyashita, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 864.
- 16) Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **139**, 169 (1977).
- 17) Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1278.
- 18) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.
- 19) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977).
- 20) G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 169 (1977).
- 21) S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **139**, 315 (1977).
- 22) D. H. M. W. Thewissen, J. Organomet. Chem. **192**, 115 (1980); H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 832.
- 23) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **104**, 331 (1976).
- 24) F. Y. Petillon, F. Le Floch-Perennou, J. E. Guerchais und D. W. A. Sharp, J. Organomet. Chem. **173**, 89 (1979).
- 25) H. Le Bozec, A. Gorgues und P. Dixneuf, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 573.
- 26) H. Weber und R. Mattes, Chem. Ber. **112**, 95 (1979).
- 27) V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 224 (1979).
- 28) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.
- 29) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976, Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 30) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).