

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXVIII¹⁾

Synthese, Struktur und Reaktivität funktionalisierter Phosphamanganacycloalkane

Ekkehard Lindner^{*a}, Karl Anton Starz^a, Norbert Pauls^b und Werner Winter^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 1. Juli 1982

Sechsgliedrige Heterocyclen des Typs $(OC)_4MnPR_2E\overline{CH_2C(O)CH_2}$ (**2a, a', b**) [E = O: R = Me (**a**), Ph (**a'**); E = S: R = Me (**b**)] mit einer Ketogruppe in β -Position erhält man aus 1,3-Dichloroaceton und den bifunktionellen Anionen $[(OC)_4MnPR_2E]^{2-}$ (**1a, a', b**). Die Mn–C- σ -Bindung in **2a, a', b** verhält sich gegenüber Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid indifferent. Bei **2a, a'** läßt sich diese Bindung jedoch durch HCl-Einwirkung unter Bildung von $(OC)_4ClMnPR_2O\overline{CH_2C(O)CH_3}$ (**3a, a'**) spalten. Auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **2a'** monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$ und besitzt eine verzerrte Wannenkonformation. Die Umsetzung der geminalen Dichloride $Cl_2CHC_6H_4X$ (**4m-o**) [X = H (**m**), Cl (**n**), Br (**o**)] mit **1a', b** liefert die substituierten Cyclobutan-Derivate $(OC)_4MnPR_2E\overline{CHC_6H_4X}$ (**5a'm-o, bm**). Mit CO reagiert **5a'm** unter Ringöffnung zu $(OC)_5MnCH(C_6H_5)P(O)Ph_2$ (**6a'm**).

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXVIII¹⁾

Synthesis, Structure, and Reactivity of Functionalized Phosphamanganacycloalkanes

Six-membered heterocycles of the type $(OC)_4MnPR_2E\overline{CH_2C(O)CH_2}$ (**2a, a', b**) [E = O: R = Me (**a**), Ph (**a'**); E = S: R = Me (**b**)] with a keto group in β -position are obtained from 1,3-dichloroacetone and the bifunctional anions $[(OC)_4MnPR_2E]^{2-}$ (**1a, a', b**). The Mn–C σ bond in **2a, a', b** is indifferent towards carbon monoxide and sulfur dioxide. In **2a, a'** this bond can be cleaved, however, by action of HCl with formation of $(OC)_4ClMnPR_2O\overline{CH_2C(O)CH_3}$ (**3a, a'**). On the basis of an X-ray structural analysis **2a'** crystallizes monoclinically in the space group $C2/c$ with $Z = 8$ and has a distorted boat conformation. The reaction of the geminal dichlorides $Cl_2CHC_6H_4X$ (**4m-o**) [X = H (**m**), Cl (**n**), Br (**o**)] with **1a', b** results in the formation of the substituted cyclobutane derivatives $(OC)_4MnPR_2E\overline{CHC_6H_4X}$ (**5a'm-o, bm**). **5a'm** reacts with CO under ring opening to give $(OC)_5MnCH(C_6H_5)P(O)Ph_2$ (**6a'm**).

Metallacyclen, die neben Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen funktionelle Zentren, insbesondere Hydroxy-, Keto- oder Estergruppierungen enthalten, finden in letzter Zeit zunehmendes Interesse²⁻⁵⁾, da sie beispielsweise bei der Aktivierung von Heterocumulen-Systemen an Übergangsmetallen^{6,7)} sowie der C–C-Bindungsknüpfung zwischen

Kohlendioxid und substituierten Alkinen an Nickel(0)-Verbindungen^{8,9} eine wichtige Rolle spielen. In der organischen Synthese finden funktionelle Nickelacyclen Verwendung bei der Darstellung von Cyclobuten- und -pentendionen¹⁰. Vor kurzem gelang es *Vaughn* und *Gladysz*¹¹, α -Hydroxyalkyl-Komplexe des Typs $M-CH(OH)R$, welche bei der homogenen Hydrierung von Kohlenmonoxid als wichtige Zwischenstufen angesehen werden^{12,13}, in Form mangan- und rheniumhaltiger Heterocyclen zu stabilisieren.

In früheren Arbeiten berichteten wir ausführlich über die Darstellung von vier- bis achtgliedrigen Manganacycloalkanen durch zweistufige Reduktion der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2EH$ ($R = Ph, Me$; $E = O, S$)¹⁴ und anschließende Umsetzung der dabei gebildeten bifunktionellen Anionen $[(OC)_4MnPR_2E]^{2-}$ ¹⁵ mit Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten)¹⁶⁻¹⁹. Im Verlauf unserer Untersuchungen über das Verhalten dieser Anionen gegenüber verschiedenen Substraten fanden wir jetzt auch einen Zugang zu neuartigen Metallacyclohexanon-Derivaten sowie halogenhaltigen Cyclobutan-Systemen, welche in ihren Molekülen $M-C-\sigma$ -Bindungen aufweisen.

Unser Interesse gilt dem Einfluß der in β - bzw. α -Stellung zum Metallatom postierten Heterogruppierungen auf Stabilität, Struktur und Reaktivität dieser Metallacyclen.

Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung von 1,3-Dichloraceton auf die zwei unterschiedliche nucleophile Zentren enthaltenden Anionen $[(OC)_4MnPR_2E]^{2-}$ (**1a**, **a'**, **b**)¹⁵ in Dimethoxyethan (DME) bei 70°C erhält man die farblosen, nur in polaren Solventien leicht löslichen Manganacyclohexanone **2a**, **a'**, **b** in recht guten Ausbeuten [Gl. (1)]. Sie schmelzen relativ hoch (unter Zersetzung) und sind aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit im Hochvakuum nicht sublimierbar. Im Gegensatz zu den aliphatischen Grundkörpern $(OC)_4MnPR_2O[CH_2]_n$ ($n = 3, 4$)^{18,20} erweist sich die $Mn-C-\sigma$ -Bindung in **2a**, **a'**, **b** als bemerkenswert stabil hinsichtlich Spaltung durch Schwefeldioxid oder Kohlenmonoxid, auch unter energischen Bedingungen. Für das inerte Verhalten speziell gegenüber SO_2 sind die erheblichen -I- und -M-Effekte der β -ständigen Ketogruppe verantwortlich, die einen Abzug von Elektronendichte vom Mangan und dem benachbarten Kohlenstoffatom verursachen und damit den elektrophilen Angriff eines SO_2 -Moleküls^{21,22} unterbinden. Außerdem bewirkt die Einführung des sp^2 -hybridisierten ketonischen C-Atoms in das Molekülgerüst von **2a**, **a'**, **b** eine Einebnung der C-Kette im Ring, wodurch nach einem Alkyl-Wanderungsmechanismus ablaufende CO-Insertionen^{23,24} erschwert werden. Einen Beleg dafür liefert die Röntgenstrukturanalyse von $(OC)_4MnPPPh_2OCH_2C(O)CH_2$ (**2a'**). Vergleicht man den $Mn(3)-C(4)$ -Abstand und Winkel $Mn(3)-C(4)-C(5)$ von **2a'** mit $(OC)_4MnPPPh_2OCH_2CH_2CH_2$ ¹⁶, so findet man ersteren nur unwesentlich verkürzt, während der Winkel an C(4) mit 103.5° um mehr als 15° verkleinert ist (vgl. Tab. 3). Diese Befunde stehen im Einklang mit früheren Ergebnissen, wonach die Reaktivität eines Metallacycloaliphaten bei Verringerung des Winkels am metallbenachbarten C-Atom abnimmt^{18,25,26}. Etherische Salzsäure öffnet die $Mn-C-\sigma$ -Bindung dagegen leicht unter Bildung der phosphinitsubstituierten Mangankomplexe **3a**, **a'** [Gl. (2)].

insbesondere gegenüber Luftsauerstoff und Nucleophilen aus. In Chlorkohlenwasserstoffen erfolgt alsbaldige Zersetzung.

Mit Schwefeldioxid tritt keine Reaktion ein. Auch mit Kohlenmonoxid beobachtet man keine Insertion in die Mn – C- σ -Bindung, vielmehr bildet sich unter hohem CO-Druck aus **5a'm** unter Spaltung der Mn – P-Bindung das an der Methylengruppe phosphorylierte, nur in polaren Solventien befriedigend lösliche Pentacarbonylbenzylmangan **6a'm** [Gl. (4)]. Analog $(OC)_4MnPPh_2OCH_2$ kann die Bildungsweise von **6a'm** mit einer intramolekularen Umlagerung des primär entstehenden labilen Phosphinit $(OC)_5MnCHPh - O - PPh_2$ zu **6a'm** erklärt werden^{18,25}.

In den Massenspektren von **2a**, **a'**, **b** erkennt man ein einheitliches Fragmentierungsschema. Ausgehend vom wenig intensiven Molekülpeak stellt man eine sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen fest, anschließend wird unter Entbindung von H_2C_2O das Ringgerüst abgebaut und der Basispeak des Spektrums erreicht. Der monomere Aufbau von **3a**, **5a'm - o** sowie **6a'm** ergibt sich aus Felddesorptions-Massenspektren. Für **3a'** findet man selbst unter diesen Bedingungen lediglich das Bruchstück $M - OCH_2COCH_3$ als Peak höchster Massenzahl.

Tab. 1. Einige charakteristische Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Heterocyclen **2** und **5** sowie ihrer Ringöffnungsprodukte **3** und **6**

| 2a | 2a' | 2b | 3a | 3a' | Zuordnung |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| 2076 m ^{a)} | 2078 m ^{a)} | 2076 m ^{a)} | 2097 m ^{d)} | 2097 m ^{d)} | $\nu(C\equiv O)$ |
| 2011 st | 2012 st | 2012 st | 2033 m-st | 2035 st | |
| 1991 sst | 2000 sst | 1995 sst | 2012 sst | 2012 sst | |
| 1960 st-sst | 1958 st-sst | 1959 st-sst | 1964 st | 1971 st | |
| 1674 s | 1677 s | 1661 s | 1726 m ^{b)} | 1744 m ^{b)} | $\nu(>C=O)$ |
| 1040 m ^{b)} | 1036 m ^{b)} | 512 m ^{c)} | 1049 m | 1082 m | $\nu_{as}(P-E-C)$ |
| 5a'm | 5a'n | 5a'o | 5bm | 6a'm | Zuordnung |
| 2070 m ^{a)} | 2070 m ^{a)} | 2070 m ^{a)} | 2067 m ^{a)} | 2116 m ^{d)} | $\nu(C\equiv O)$ |
| 2000 st | 2000 m | 2000 m-st | 2000 m | 2066 s-m | |
| 1988 sst | 1989 sst | 1989 sst | 1983 sst | 2029 sst | |
| 1961 st-sst | 1964 st-sst | 1963 st-sst | 1959 st-sst | 1997 m-st | |
| 868 m ^{b)} | 884 m ^{b)} | 886 m ^{b)} | 492 m ^{c)} | 1174 m ^{b)} | $\nu_{as}(P-E-C)$ $\nu(P=O)$ |

a) In *n*-Hexan. – b) In KBr. – c) Polyethylen. – d) In CCl_4 .

Die IR-Spektren der neuen Verbindungen (vgl. Tab. 1) werden im 5- μ -Bereich durch je vier scharfe Banden terminaler CO-Valenzschwingungen gekennzeichnet, wobei diejenigen der Cyclohexanone **2** aufgrund des –I- und –M-Effektes der Ketogruppe gegenüber den entsprechenden aliphatischen Manganacyclen^{18,19} um ca. 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Während daher auch die Absorptionen der ketonischen Carbonylgruppen in **2** im Vergleich zu Cyclohexanon²⁷⁾ bei erheblich tieferen Wellenzahlen gefunden werden, weisen sie in **3a**, **a'**, bedingt durch den Wegfall der Wechselwirkungen mit dem Manganatom, mit 1726 bzw. 1744 cm^{-1} die für aliphatische Ketone erwarteten Werte auf. Die antisymmetrischen P – O – C-Valenzschwin-

gungen in den Spektren von **2a**, **a'** und **3a**, **a'** werden oberhalb 1030 cm^{-1} zugeordnet; infolge der Winkeldeformation sind sie bei den Cyclobutan-Derivaten **5a'm** – **o** um bis zu 170 cm^{-1} langwellig verschoben. Für das Vorliegen einer P – S – C-Bindung in **2b** und **5bm** sprechen Banden bei 512 bzw. 492 cm^{-1} ²⁸⁾. Im Spektrum von **6a'm** erscheint $\nu(\text{P}=\text{O})$ bei 1174 cm^{-1} und läßt sich mit $\text{PhCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ²⁹⁾ direkt vergleichen.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Manganacycloalkanone **2** (in CDCl_3) und der Cyclobutan-Derivate **5** (in C_6D_6)

| Verbindung | Chemische Verschiebungen δ (ppm) | Kopplungskonstanten J (Hz) |
|-------------|---|------------------------------|
| 2a | 1.67 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 6.34$ |
| | 1.87 (d) | $^2J_{\text{HP}} = 7.07$ |
| | 4.16 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 20.73$ |
| 2a' | 1.87 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 6.10$ |
| | 4.26 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 21.48$ |
| | 7.46 – 7.60 (m) | |
| 2b | 1.80 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 8.19$ |
| | 1.89 (d) | $^2J_{\text{HP}} = 7.41$ |
| | 3.30 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 18.71$ |
| 5a'm | 6.28 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 3.66$ |
| | 6.94 – 8.17 (m) | |
| 5a'n | 6.08 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 3.85$ |
| | 6.97 – 7.76 (m) | |
| 5a'o | 6.03 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 4.12$ |
| | 6.81 – 8.77 (m) | |
| 5bm | 1.05 (d) | $^2J_{\text{HP}} = 6.06$ |
| | 1.15 (d) | $^2J_{\text{HP}} = 6.07$ |
| | 3.21 (d) | $^3J_{\text{HP}} = 8.00$ |
| | 6.85 – 7.53 (m) | |

In den ¹H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) der Manganacyclohexanone **2** und der Manganacyclobutane **5** sind die Signale der metall- und chalcogenbenachbarten Methylenprotonen durch ³¹P-Kopplung aufgespalten. So ergeben die CH_2 -Gruppen in **2** jeweils Dubletts mit $^3J_{\text{HP}}$ (Wechselwirkung über das Chalcogenatom hinweg) bis zu 21.5 Hz. Die *P*-methylsubstituierten Verbindungen **2a**, **b** geben ein intensives Dublett bei ca. $\delta = 1.9$ für die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen. Die erhebliche Tieffeldverschiebung des CH-Signals in **5a'm** – **o** ist für cyclische und offenkettige Verbindungen des Typs $\text{M}-\text{CH}(\text{R})\text{OR}'$ charakteristisch ^{11,30–32)}. Neben der elektronenziehenden Wirkung des Sauerstoffatoms sowie der Arylgruppen in **5a'm** – **o** spielen auch Anisotropie-Effekte der benachbarten $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen ³³⁾ für die Lage dieses Protonen-Signals eine Rolle. Offensichtlich führt der Einbau des größeren und weniger elektronegativen S-Atoms neben der Verschiebung der CH-Resonanz zu höherem Feld ($\delta = 3.21$) auch zu einer Verminderung der Ringspannung in **5bm**, wodurch die Kopplungskonstante $^3J_{\text{HP}}$ vergrößert wird ³⁴⁾. Aufgrund des Asymmetriezentrums am Kohlenstoffatom sind die an Phosphor gebundenen Methylgruppen in **5bm** magnetisch nicht äquivalent. Sie geben deshalb zwei ¹H-NMR-Signale, die infolge von ³¹P-Kopplung in zwei Dubletts mit nahezu gleicher Kopplungskonstante aufgespalten sind ³⁵⁾.

Diskussion der Struktur von 2a'

Bei **2a'** ist der $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Rest in einen Sechsring eingebaut, der neben einer PPh_2O -Gruppe ein ketonisches CH_2COCH_2 -Fragment enthält (vgl. Abb. 1). Im Gegen-

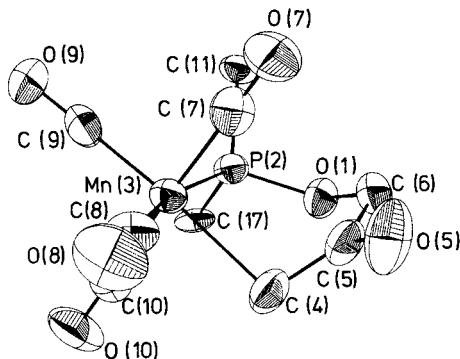


Abb. 1. ORTEP-Bild von $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ (**2a'**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

satz zu seinen aliphatischen Verwandten $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, deren Strukturen vor kurzem bestimmt wurden^{16,20}, weist der Heterocyclus **2a'** eine verzerrte Wannenkongformation auf. Der Grund dafür dürfte

Tab. 3. Einige Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **2a'**. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

| Atome | Abstand | Atome | Abstand |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|
| O(1) – P | 160.5(5) | C(4) – C(5) | 143.2(11) |
| O(1) – C(6) | 142.4(9) | C(5) – O(5) | 120.8(10) |
| P – Mn | 227.9(3) | C(5) – C(6) | 152.2(11) |
| P – C(11) | 182.6(4) | C(7) – O(7) | 114.0(9) |
| P – C(17) | 180.0(4) | C(8) – O(8) | 114.6(10) |
| Mn – C(4) | 220.0(8) | C(9) – O(9) | 115.1(9) |
| Mn – C(7) | 183.7(10) | C(10) – O(10) | 113.6(9) |
| Mn – C(8) | 181.8(11) | | |
| Mn – C(9) | 178.4(10) | | |
| Mn – C(10) | 185.1(10) | | |
| Atome | Winkel | Atome | Winkel |
| P – O(1) – C(6) | 119.5(5) | P – Mn – C(8) | 168.6(3) |
| O(1) – P – Mn | 112.8(2) | C(4) – Mn – C(8) | 87.0(4) |
| Mn – P – C(11) | 120.8(2) | Mn – C(4) – C(5) | 103.5(6) |
| Mn – P – C(17) | 115.7(2) | C(4) – C(5) – C(6) | 117.2(8) |
| C(11) – P – C(17) | 103.1(3) | C(4) – C(5) – O(5) | 125.6(10) |
| P – Mn – C(4) | 81.9(2) | O(5) – C(5) – C(6) | 117.2(9) |
| P – Mn – C(7) | 90.4(3) | O(1) – C(6) – C(5) | 114.4(7) |
| P – Mn – C(9) | 96.5(3) | C(7) – Mn – C(10) | 176.8(4) |
| P – Mn – C(10) | 90.8(3) | | |

in der Ketogruppierung C(5)–O(5) zu suchen sein, die, wie die Addition der Winkel an C(5) ergibt, eine planare Umgebung besitzt. Mit einem Torsionswinkel von 5° liegen die Atome C(4), C(5), C(6) und O(1) nahezu in einer Ebene. Der Abstand C(4)–C(5) (143 pm) ist gegenüber C(5)–C(6) um 9 pm verkürzt (vgl. Tab. 3). Während die Mn–C- σ -Bindung in **2a'** mit 220 pm etwa den gleichen Abstand wie in vergleichbaren aliphatischen Manganacycloalkanen^{16,20,25} aufweist, ist der Winkel P–Mn–C(4), vermutlich aufgrund der Konformationsunterschiede, mit 81.9° um ca. 12° gegenüber demjenigen in $(OC)_4MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2$ verkleinert. Auf die signifikante Verengung des Winkels an C(4) wurde bereits im Zusammenhang mit der Reaktivität von **2a'** mit CO hingewiesen. Mit einem Winkel von 176.8° sind die *trans*-ständigen CO-Gruppen in **2a'** in charakteristischer Weise in Richtung zum metallgebundenen Kohlenstoffatom C(4) abgewinkelt.

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

Experimenteller Teil

Die Darstellung der metallhaltigen Heterocyclen erfolgte unter strengstem Ausschluß von Luft-sauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet³⁰. Alle übrigen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch über $LiAlH_4$ destilliert) und Ar- bzw. N_2 -gesättigt. Die chromatographischen Trennungen erfolgten mit Hilfe einer Mitteldruckchromatographie-Anlage, bestehend aus Duramat-Dosierpumpe der Firma CFG, Lobar-Fertigsäulen Größe B (310/25) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) und LiChroprep RP-8 (40–63 μm) der Firma Merck, sowie UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Firma Isco.

IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektrometer IFS 113 c der Firma Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 90 und WM 400 (int. Standard TMS). – $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.115 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 4000. – Kristallstruktur von **2a'**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung).

I. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Manganacyclohexanone 2a, a', b*: Eine Lösung von 1.0–1.5 mmol $Na_2[(OC)_4MnPR_2E]$ (**1a, a', b**), hergestellt durch Reduktion von $(OC)_4BrMnPR_2EH$ mit ca. 15 mmol fein verteiltem Natrium in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) gemäß Lit.^{15,19}, tropft man bei $70^\circ C$ zu einer solchen von 1.0–1.5 mmol 1,3-Dichloraceton in 50 ml DME. Nach 4 h läßt man abkühlen, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 40 ml *n*-Hexan/ $CHCl_3$ (1 : 1) auf. Anschließend wird durch eine mit etwas Kieselgel (Akt. 0) belegte Fritte (D3) filtriert und das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung liefert die analysenreinen Heterocyclen **2**.

1) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan-5-on (2a)*: Einwaage 430.0 mg (1.32 mmol) $(OC)_4BrMnPMe_2OH$, 360.0 mg (15.65 mmol) Natrium und 167.5 mg (1.32 mmol) 1,3-Dichloracetone. Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule RP-8, *n*-Hexan/ $CHCl_3$ 2:1) ergibt als dritte Fraktion farbloses **2a**. Ausb. 162.5 mg (41.0%), Schmp. 128°C (Zers.). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 151.9$ (s). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 19.5$ (s, MnCC); 21.5 [d, $J_{CP} = 10.5$ Hz; $P(CH_3)_2$]; 70.9 (s, OCC). – MS (70 eV): $m/e = 300$ (3%, M^+), 272 (4, M – CO), 244 (9, M – 2 CO), 216 (24, M – 3 CO), 188 (21, M – 4 CO), 146 (100, M – 4 CO – H_2C_2O).

$C_9H_{10}MnO_6P$ (300.1) Ber. C 36.02 H 3.36 Mn 18.31 Gef. C 36.01 H 3.06 Mn 18.10

2) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan-5-on (2a')*: Einwaage 510.0 mg (1.14 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$, 375.0 mg (16.30 mmol) Natrium und 144.7 mg (1.14 mmol) 1,3-Dichloracetone. Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60, $CHCl_3/n$ -Hexan 2:1) liefert als vierte Fraktion farbloses, kristallines **2a'**. Ausb. 210.0 mg (43.4%), Schmp. 153°C (Zers.). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 164.3$ (s). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.0$ (s, MnCC); 70.4 (s, OCC). – MS (70 eV): $m/e = 424$ (1%, M^+), 396 (1, M – CO), 368 (3, M – 2 CO), 340 (10, M – 3 CO), 312 (46, M – 4 CO), 270 (100, M – 4 CO – H_2C_2O).

$C_{19}H_{14}MnO_6P$ (424.3) Ber. C 53.79 H 3.33 Mn 12.95 Gef. C 53.65 H 3.34 Mn 12.73

3) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-thia-2-phospha-3-manganacyclohexan-5-on (2b)*: Einwaage 485.0 mg (1.42 mmol) $(OC)_4BrMnPMe_2SH$, 390.0 mg (16.96 mmol) Natrium und 180.3 mg (1.42 mmol) 1,3-Dichloracetone. Nach Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule LiChroprep RP-8, *n*-Hexan/ $CHCl_3$ 4:1) erhält man als zweite Fraktion farbloses **2b**. Ausb. 225.0 mg (50.1%), Schmp. 130°C (Zers.). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 72.7$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 316$ (2%, M^+), 288 (3, M – CO), 260 (5, M – 2 CO), 232 (39, M – 3 CO), 204 (30, M – 4 CO), 162 (100, M – 4 CO – H_2C_2O).

$C_9H_{10}MnO_5PS$ (316.2) Ber. C 34.19 H 3.19 Mn 17.38 S 10.14
Gef. C 33.90 H 2.98 Mn 16.66 S 9.86

II. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mangankomplexe 3a, a'*: Die Lösung von ca. 0.2 mmol **2a, a'** in 40 ml Ether wird mit 0.5 ml konz. Salzsäure versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend trocknet man mit ca. 5 g Na_2SO_4 30 min, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den hellgelben Rückstand in 5 ml $CHCl_3$ auf. Mitteldruckchromatographische Trennung (Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60, *n*-Hexan/ $CHCl_3$ 1:1) ergibt die hellgelben Komplexe **3a, a'**.

1) *Tetracarbonylchloro(2-oxopropyl-dimethylphosphinit)mangan (3a)*: Einwaage 54.0 mg (0.18 mmol) **2a**. Ausb. 52.0 mg (86%), Schmp. 75.5°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.98$ [d, $^2J_{HP} = 7.6$ Hz; $P(CH_3)_2$]; 2.19 (s, COCH₃); 4.44 (d, $^3J_{HP} = 9.1$ Hz; POCH₂). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 336$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$C_9H_{11}ClMnO_6P$ (336.6) Ber. C 32.12 H 3.29 Cl 10.53 Mn 16.32
Gef. C 32.72 H 3.50 Cl 10.92 Mn 15.94

2) *Tetracarbonylchloro(2-oxopropyl-diphenylphosphinit)mangan (3a')*: Einwaage 81.5 mg (0.19 mmol) **2a'**. Ausb. 65.8 mg (75%), Schmp. 95°C (Zers.). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.20$ (s, COCH₃); 4.22 (m, POCH₂); 7.31–7.87 [m, $P(C_6H_5)_2$]. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 386$ (M – OCH₂COCH₃, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{19}H_{15}ClMnO_6P$ (460.7) Ber. C 49.54 H 3.28 Cl 7.69 Mn 11.92
Gef. C 48.92 H 3.90 Cl 7.12 Mn 12.10

III. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganacyclobutane 5a'm – o, bm*: Eine Lösung von 1.0–1.5 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{E}]$ (**1a', b**), welche nach Lit.^{15,19)} dargestellt wurde, tropft man bei 20°C zu einer Lösung von 1.0–1.5 mmol des entsprechenden Benzalchlorids **4m – o** in 100 ml *n*-Heptan. Man rührt 15 h, zieht das Solvengemisch ab und extrahiert den Rückstand viermal mit je 30 ml *n*-Hexan. Die vereinigten Extrakte werden filtriert (D 3) und auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung ergibt die analysenreinen Metallacyclen 5.

1) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,4-triphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan (5a'm)*: Einwaage 530.0 mg (1.18 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{OH}$, 410.0 mg (17.83 mmol) Natrium und 190.02 mg (1.18 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ (**4m**). Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule LiChroprep RP-8, *n*-Hexan) liefert als zweite Fraktion farbloses **5a'm**. Ausb. 185.0 mg (34.2%), Schmp. 96°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 116.1$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 74.0$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 50.3$ Hz; C-4). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 458$ (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{MnO}_5\text{P}$ (458.3) Ber. C 60.28 H 3.52 Mn 11.99 Gef. C 60.50 H 3.64 Mn 12.24

2) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-4-(4-chlorphenyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan (5a'n)*: Einwaage 505.0 mg (1.12 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{OH}$, 402.0 mg (17.48 mmol) Natrium und 218.9 mg (1.12 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -(4) (**4n**). Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60, *n*-Hexan/Ether 4:1) ergibt als dritte Fraktion **5a'n**. Ausb. 185.7 mg (33.7%), Schmp. 83°C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 116.5$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 492$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClMnO}_5\text{P}$ (492.7) Ber. C 56.06 H 3.07 Cl 7.19 Mn 11.15
Gef. C 56.55 H 3.31 Cl 6.87 Mn 10.92

3) *4-(4-Bromphenyl)-3,3,3-tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan (5a'o)*: Einwaage 544.0 mg (1.21 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnPPh}_2\text{OH}$, 423.0 mg (18.39 mmol) Natrium und 290.3 mg (1.21 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ -(4) (**4o**). Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60, *n*-Hexan/Ether 4:1) ergibt als vierte Fraktion hellgelbes **5a'o**. Ausb. 195.8 mg (30.1%), Schmp. 82°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 116.0$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 536$ (M^+ , bez. auf ^{79}Br).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BrMnO}_5\text{P}$ (537.2) Ber. C 51.43 H 2.81 Br 14.87 Mn 10.23
Gef. C 51.47 H 2.62 Br 15.17 Mn 10.81

4) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-1-thia-2-phospha-3-manganacyclobutan (5bm)*: Einwaage 427.0 mg (1.25 mmol) $(\text{OC})_4\text{BrMnPMe}_2\text{SH}$, 410.0 mg (17.83 mmol) Natrium und 201.3 mg (1.25 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ (**4m**). Mitteldruckchromatographie (Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60, *n*-Hexan/Ether 4:1) liefert als vierte Fraktion hellgelbes **5bm**. Ausb. 195.5 mg (44.7%), Schmp. 74.5°C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 6.3$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (5%, M^+), 322 (3, M – CO), 294 (9, M – 2 CO), 266 (37, M – 3 CO), 238 (100, M – 4 CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{PS}$ (350.2) Ber. C 44.59 H 3.45 Mn 15.69 S 9.15
Gef. C 44.76 H 3.17 Mn 15.50 S 8.38

IV. *Pentacarbonyl[α -(diphenylphosphinyl)benzyl]mangan (6a'm)*: Die Lösung von 61.0 mg (0.13 mmol) **5a'm** in 30 ml *n*-Heptan wird 20 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar ausgesetzt. Das in *n*-Heptan unlösliche **6a'm** wird aus *n*-Heptan/ CCl_4 (1:1) umkristallisiert. Ausb. 52.8 mg (83.5%), Zers.-P. 115°C. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.25$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.9$ Hz; CHP); 7.28–7.75 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{C}_6\text{H}_5$]. – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 486$ (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{P}$ (486.3) Ber. C 59.28 H 3.32 Mn 11.30 Gef. C 58.86 H 2.97 Mn 11.51

V. *Kristallstruktur von 2a'*): Ein aus *n*-Hexan erhaltener Einkristall mit den ungefähren Dimensionen $0.5 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ konnte für sämtliche Messungen verwendet werden. Bürger-Präzessionsaufnahmen ergaben monokline Kristallsymmetrie und systematische Auslöschungen, die für die Raumgruppe *C2/c* oder *Cc* charakteristisch sind. *C2/c* erwies sich aufgrund der erfolgreichen Strukturverfeinerung als korrekt. Genaue Zellkonstanten (vgl. Tab. 4) wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf dem Diffraktometer anhand von 25 starken Reflexen ermittelt. Die Reflexintensitäten innerhalb des reziproken Raumes $-12 < h < 12$, $-14 < k < 14$

Tab. 4. Kristalldaten von **2a'**

$$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{MnO}_6\text{P}, \text{ Molmasse } 424.227$$

 Kristallklasse monoklin, Raumgruppe *C2/c*

$$a = 2452.9(10), b = 1393.8(7), c = 1246.4(7) \text{ pm}$$

$$\beta = 116.58(5)^\circ, Z = 8, V = 3810.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3, d_{\text{ber.}} = 1.479 \text{ g cm}^{-3}$$

Tab. 5. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter von **2a'** (in pm^2). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. 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} |
|-------|------------|------------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| O(1) | 0.1570(2) | 0.3138(4) | 0.2090(4) | 512(36) | 631(37) | 404(35) | -19(31) | 132(29) | 0(30) |
| P | 0.1130(1) | 0.2559(2) | 0.0903(2) | 343(12) | 516(14) | 426(13) | 9(11) | 172(10) | 8(11) |
| Mn | 0.1425(1) | 0.1006(1) | 0.0924(1) | 388(7) | 562(8) | 470(7) | -16(8) | 212(6) | 4(7) |
| C(4) | 0.2306(3) | 0.1592(7) | 0.2229(8) | 418(60) | 891(80) | 641(70) | -241(57) | 43(51) | 20(52) |
| C(5) | 0.2212(4) | 0.1781(7) | 0.3263(8) | 476(60) | 826(74) | 442(61) | -34(58) | 32(50) | -59(51) |
| O(5) | 0.2407(3) | 0.1303(5) | 0.4167(6) | 1207(60) | 1034(62) | 468(41) | 142(42) | -35(40) | 175(47) |
| C(6) | 0.1831(4) | 0.2655(6) | 0.3217(7) | 616(59) | 700(66) | 411(54) | -27(49) | 233(46) | 4(52) |
| C(7) | 0.1179(4) | 0.0712(6) | 0.2078(8) | 681(63) | 613(69) | 552(61) | 69(50) | 226(53) | 37(48) |
| O(7) | 0.1029(3) | 0.0506(5) | 0.2790(6) | 1040(56) | 1142(61) | 817(51) | 159(45) | 593(46) | -178(45) |
| C(8) | 0.1797(4) | -0.0160(8) | 0.1205(9) | 550(63) | 786(76) | 844(74) | 52(64) | 336(56) | 45(58) |
| O(8) | 0.2033(4) | -0.0892(6) | 0.1443(8) | 1213(65) | 885(58) | 1543(73) | 225(58) | 713(57) | 516(55) |
| C(9) | 0.0723(4) | 0.0591(7) | -0.0249(8) | 607(65) | 807(72) | 512(59) | -140(52) | 310(54) | 33(53) |
| O(9) | 0.0275(3) | 0.0308(6) | -0.1005(6) | 605(45) | 1391(69) | 809(51) | -512(48) | 248(39) | -275(44) |
| C(10) | 0.1717(4) | 0.1290(7) | -0.0176(8) | 614(62) | 684(68) | 577(59) | 40(52) | 233(52) | 157(51) |
| O(10) | 0.1891(3) | 0.1457(6) | -0.0860(6) | 1010(55) | 1348(69) | 960(54) | 86(49) | 764(49) | 141(48) |
| C(11) | 0.0374(2) | 0.2845(4) | 0.0759(5) | 353(48) | 568(57) | 529(51) | 14(44) | 260(42) | 65(46) |
| C(12) | -0.0078(2) | 0.2148(4) | 0.0476(5) | 665(75) | 549(67) | 2377(148) | -240(78) | 927(87) | -125(62) |
| C(13) | -0.0655(2) | 0.2405(4) | 0.0338(5) | 829(92) | 790(95) | 3351(209) | -138(107) | 1414(118) | -82(71) |
| C(14) | -0.0781(2) | 0.3360(4) | 0.0483(5) | 818(82) | 793(83) | 1584(106) | 189(76) | 914(79) | 148(68) |
| C(15) | -0.0329(2) | 0.4056(4) | 0.0766(5) | 884(76) | 670(70) | 1060(79) | -77(65) | 615(66) | 150(68) |
| C(16) | 0.0248(2) | 0.3799(4) | 0.0904(5) | 599(66) | 752(81) | 1021(77) | -207(62) | 397(58) | 105(56) |
| C(17) | 0.1192(2) | 0.3320(4) | -0.0204(5) | 193(45) | 549(58) | 628(60) | 65(46) | 172(44) | 75(39) |
| C(18) | 0.1628(2) | 0.4046(4) | 0.0105(5) | 407(50) | 583(55) | 763(61) | 88(58) | 336(46) | 27(50) |
| C(19) | 0.1680(2) | 0.4582(4) | -0.0790(5) | 482(59) | 699(69) | 1114(85) | 245(68) | 515(65) | 125(51) |
| C(20) | 0.1296(2) | 0.4392(4) | -0.1995(5) | 563(63) | 1026(87) | 927(83) | 454(67) | 514(62) | 270(60) |
| C(21) | 0.0860(2) | 0.3667(4) | -0.2304(5) | 574(66) | 1392(106) | 634(67) | 358(70) | 177(54) | -43(69) |
| C(22) | 0.0808(2) | 0.3131(4) | -0.1409(5) | 445(59) | 973(79) | 628(64) | 174(60) | 196(54) | -83(52) |

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50217, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und $0 < l < 14$ wurden im ω/Θ -scan bei Raumtemp. gemessen (Beugungswinkelbereich $\Theta = 3 - 21^\circ$). Von insgesamt 3128 gemessenen Reflexen wurden nach der LP-Korrektur 1761 symmetrieunabhängige Reflexe als beobachtet eingestuft [$I \geq 2\sigma(I)$]. Anhand einer Patterson-Synthese konnte die Lage des Mn-Atoms bestimmt werden, die übrigen Atomlagen ergaben sich durch Differenz-Fourier-Synthesen und least-squares-Verfeinerungen³⁷⁾. In den letzten Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome wurden die CH_2 - und CH-Gruppen als "rigid groups" mit idealer Geometrie ($d_{\text{C-H}} = 108 \text{ pm}$) verfeinert. Der Übereinstimmungsfaktor betrug $R = 0.04$. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome³⁸⁾ und den in Tab. 5 angegebenen Atomparametern berechnet.

- 1) XXVII. Mittell.: E. Lindner, K. A. Starz und S. Hoehne, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1301 (1982).
- 2) L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon und M. S. South, J. Am. Chem. Soc. 102, 7397 (1980).
- 3) L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South und J. F. Blount, J. Organomet. Chem. 202, C 73 (1980).
- 4) F. Canziani, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta und A. Albinati, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 2395.
- 5) T. H. Tulip und D. L. Thorn, J. Am. Chem. Soc. 103, 2448 (1981).
- 6) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 20, 349 (1981).
- 7) S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 20, 1173 (1981).
- 8) H. Hoberg, D. Schäfer und G. Burkhart, J. Organomet. Chem. 228, C 21 (1982).
- 9) G. Burkhart und H. Hoberg, Angew. Chem. 94, 75 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 76 (1982); Angew. Chem. Suppl. 1982, 147 - 152.
- 10) A. Herrera und H. Hoberg, Synthesis 1981, 831.
- 11) G. D. Vaughn und J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 103, 5608 (1981).
- 12) W. Keim, M. Berger und J. Schlupp, J. Catal. 61, 359 (1980).
- 13) D. R. Fahey, J. Am. Chem. Soc. 103, 136 (1981).
- 14) B. Schilling, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.
- 15) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch., Teil B 33, 1296 (1978).
- 16) E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).
- 17) E. Lindner und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. 191, 143 (1980).
- 18) E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 413 (1981).
- 19) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. 204, 93 (1981).
- 20) E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. 115, 513 (1982).
- 21) G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).
- 22) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).
- 23) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).
- 24) H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).
- 25) H.-J. Eberle, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.
- 26) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 3855 (1981).
- 27) P. von R. Schleyer und R. D. Nicholas, J. Am. Chem. Soc. 83, 182 (1961).
- 28) E. Lindner und W. P. Meier, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).
- 29) G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 33, S. 424, J. Wiley & Sons Inc., New York 1972.
- 30) J. A. Gladysz, J. C. Selover und C. E. Strouse, J. Am. Chem. Soc. 100, 6766 (1978).
- 31) D. L. Johnson und J. A. Gladysz, Inorg. Chem. 20, 2508 (1981).
- 32) B. D. Dombek, J. Am. Chem. Soc. 101, 6466 (1979).
- 33) J. A. Labinger, J. Organomet. Chem. 187, 287 (1980).
- 34) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1965).
- 35) H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem. 81, 570 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 616 (1969).
- 36) H. L. Krauss, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).
- 37) Programmsystem SHEL-76 und XANADU von G. Sheldrick, Univ. Cambridge 1973 und 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Univ. Tübingen.
- 38) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

[205/82]