

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXXVII¹⁾

Untersuchungen zur Reaktivität und zum Zerfall instabiler Oxaphosphamanganacyclopentane

Ekkehard Lindner* und Andreas Brösamle

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

Eingegangen am 27. Oktober 1983

Die thermisch labilen fünfgliedrigen Metallacyclen $(OC)_4MnPPH_2OCHR^1CHR^2$ (**3a–c**) [$R^1 = H$; $R^2 = H$ (**a**), CH_3 (**b**); $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$ (**c**)] erhält man durch reduktive Cycloelimination von $(OC)_4BrMnPPH_2OCHR^1CHR^2Cl$ (**2a–c**) mit Natriumamalgam bei 0°C in Ether. Nach kinetischen Untersuchungen folgt der Zerfall von **3a–c** in $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ (**4**) und Ethen bzw. Propen dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Für die abnehmende Stabilität in der Reihe **3b** > **3a** > **3c** sprechen die abgeschätzten Aktivierungsparameter ΔH^* , ΔS^* und ΔG^* . Die Einwirkung von CO oder HBr auf **3a** liefert den Phosphanoxid-Komplex $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ (**5**) bzw. $(OC)_4BrMnPPH_2OH$ (**6**). Schwefeldioxid wird glatt in die Mn–C- σ -Bindung von **3a–c** unter Bildung der stabilen cyclischen Sulfinato-S-Komplexe $(OC)_4MnPPH_2OCHR^1CHR^2SO_2$ (**7a–c**) eingeschoben.

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXXVII¹⁾

Investigations on the Reactivity and Decomposition of Unstable Oxaphosphamanganacyclopentanes

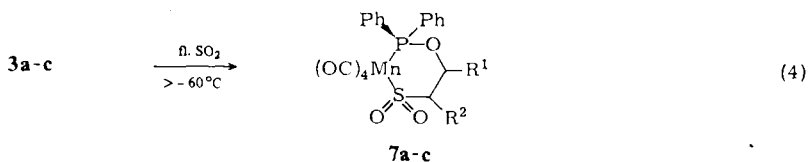
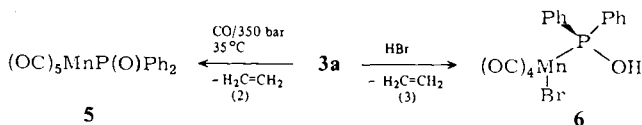
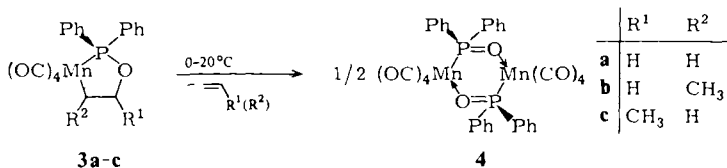
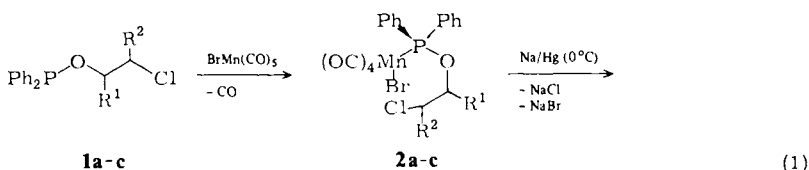
The thermally labile five-membered metallacycles $(OC)_4MnPPH_2OCHR^1CHR^2$ (**3a–c**) [$R^1 = H$; $R^2 = H$ (**a**), CH_3 (**b**); $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$ (**c**)] are obtained by reductive cycloelimination of $(OC)_4BrMnPPH_2OCHR^1CHR^2Cl$ (**2a–c**) with sodium amalgam at 0°C in ether. According to kinetic investigations the decomposition of **3a–c**, which results in the formation of $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ (**4**) and ethene or propene, respectively, follows a first-order rate law. The estimated activation parameters ΔH^* , ΔS^* , and ΔG^* indicate decreasing stability within the series **3b** > **3a** > **3c**. The action of CO or HBr on **3a** generates the phosphane oxide complex $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ (**5**) and $(OC)_4BrMnPPH_2OH$ (**6**), respectively. Sulfur dioxide is easily inserted into the Mn–C σ -bond of **3a–c** with formation of the stable cyclic sulfinato-S complexes $(OC)_4MnPPH_2OCHR^1CHR^2SO_2$ (**7a–c**).

Die Bedeutung reaktiver M–C- σ -Bindungen in Metallacycloalkanen für wichtige, in homogener Phase stattfindende katalytische Prozesse ist unbestritten^{2–4)}. Unter Erhaltung typischer Eigenschaften dieser Spezies gelang es kürzlich^{5–7)} durch Einbau einer metallbenachbarten Donorfunktion entsprechende stabilisierte Heterocyclen zugänglich zu machen, welche sich für chemische, spektroskopische und kristallographische

Untersuchungen eignen. Obwohl sich speziell fünfgliedrige Ringsysteme im allgemeinen durch besondere thermodynamische Stabilität auszeichnen, blieb der Synthesversuch eines Manganacyclopentans mit Mn – P – O-Ringgerüst nach der Methode der nucleophilen Eliminierungscycloaddition unbefriedigend^{5,8)}. In einer früheren Arbeit⁹⁾ wurde das fünfgliedrige Ringsystem $(OC)_4MnP(CF_3)_2OCH_2CH_2$ als reaktive Zwischenstufe angenommen. Ausreichende chemische und spektroskopische Untersuchungen an diesem Intermediat werden jedoch nicht mitgeteilt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich erstmals mit dem Versuch, Heterocyclen des genannten Typs gezielt zu erzeugen und ihre Reaktivität und insbesondere ihren Zerfall in die stabilen Endprodukte zu studieren.

Resultate und Diskussion

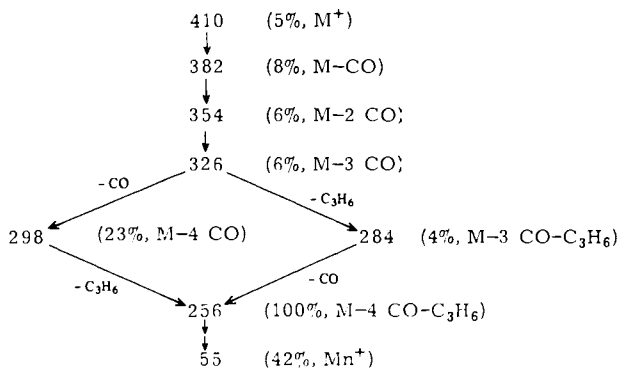
Zunächst wurde geprüft, ob das gesuchte Zielmolekül $(OC)_4MnPPh_2OCH_2CH_2$ (**3a**) durch Einwirkung von 1,2-Ethandiyl-bis(nonafluorbutansulfonat), $(n-C_4F_9SO_2OCH_2-)_2$, auf das bifunktionelle Anion $[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$ ¹⁰⁾ isolierbar ist. In 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Solvens läßt sich allerdings nur der schon früher beschriebene¹⁰⁾ dimethylierte Komplex $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$ in geringer Menge nachweisen; in siedendem DME steigt die Ausbeute wesentlich an. Offensichtlich wirken die beiden carbeniumartigen Methylene-C-Atome des „Nonaflats“ hier wohl im Sinne einer Lewis-Säure. Die Spaltung der Etherbindung in DME führt zur Methylierung des Dianions. Bei Fehlen des „Nonaflats“ tritt keine Methylierung ein. Außerdem wird gezeigt, daß sich $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$ nicht durch α -C – C-Bindungsbruch aus intermediär auftretendem **3a** unter Lösungsmittelbeteiligung bilden kann.



Erfolgreich erwies sich dagegen die reduktive Cycloelimierung^{7,11}. Voraussetzung war die Synthese der teilweise schon bekannten¹²⁻¹⁴ (2-Chlorethoxy)diphenylphosphane $\text{PPh}_2\text{OCHR}^1\text{CHR}^2\text{Cl}$ (**1a-c**), die man in Anlehnung an bekannte Vorschriften¹⁵ aus PPh_2Cl und den betreffenden 2-Chlorethanol in Gegenwart einer Hilfsbase erhält. Bei der Hochvakuumdestillation der farblosen, viskosen Flüssigkeiten **1a-c** tritt Isomerisierung zu den Oxiden $\text{PPh}_2(\text{O})\text{CHR}^1\text{CHR}^2\text{Cl}$ ¹⁶ ein. Die zur reduktiven Cycloelimierung benötigten Vorstufen **2a-c** fallen bei der Substitution von Kohlenoxid in $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ durch **1a-c** in *n*-Hexan bei ca. 40 °C an. Anschließende Reduktion von **2a-c** unterhalb 0 °C mit Natriumamalgam in Diethylether oder THF liefert die thermisch überraschend empfindlichen Oxaphosphamanganacyclopentane **3a-c** in befriedigenden Ausbeuten. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 10–20 °C in Lösung und im festen Zustand rasch unter Bildung von bekanntem **4**¹⁷) und Ethen (aus **3a**) bzw. Propen (aus **3b, c**). Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt maßgeblich von der Art der Substituenten R^1, R^2 ab. Der Grund für die merkliche Labilität von **3a-c** ist im geringen Energieinhalt der Zersetzungsprodukte zu suchen. Außerdem ist Olefinabsplattung ohne Wasserstoffverschiebung möglich.

Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von **3a, b** tritt der Molekülpeak nur mit geringer Intensität auf. Der Basispeak entspricht in beiden Fällen dem Fragment $[\text{MnPPh}_2\text{O}]^+$. Bei dem besonders instabilen **3c**, von dem keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden konnte, beobachtet man den Molekülpeak nur im Felddesorptions-Massenspektrum, das aber auch schon beginnende Zersetzung anzeigt. Da die Spaltprodukte C_2H_4 und CO die gleiche Masse besitzen, läßt sich die Reihenfolge der Fragmentierung von **3a** nicht festlegen. Der Abbau von **3b** ist in Schema 1 wiedergegeben.

Schema 1. Fragmentierungsschema von **3b**; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C



Wie ihre niedrigeren und höheren, thermisch stabilen Homologen $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{O}[\text{CH}_2]_n$ ($n = 1, 3, 4$)^{5,18} zeichnen sich die fast farblosen Heterocyklen **3a-c** durch leichte Löslichkeit in unpolaren Solventien aus. Die $\text{Mn}-\text{C}-\sigma$ -Bindung in **3a-c** erweist sich als labil und reaktiv. Kohlenmonoxid-Insertion gelingt selbst unter milden Bedingungen (35 °C/350 bar CO-Druck) nicht. **3a** liefert unter Ethen-Abspaltung und CO-Aufnahme

erstmal den Phosphanoxid-Komplex **5**. Auch die Behandlung mit Lewis-Säuren¹⁹⁻²¹⁾ führt selbst bei 0°C nach Zugabe von AlBr₃ zur sofortigen Bildung von **4**. Die Olefin-Abspaltung aus **3a-c** wird unter dem Einfluß von Lewis-Säuren beschleunigt und bei Gegenwart von Lewis-Basen verlangsamt. Versetzt man **3a** mit 46proz. wäßriger HBr-Lösung, so tritt zwar die erwartete nucleophile Öffnung der Mn-C-σ-Bindung ein, die Alkylfunktion bleibt aber nicht erhalten. In glatter Reaktion entsteht unter Ethen-Eliminierung der Phosphinigsäure-Komplex **6**²²⁾. Bei Anwesenheit von Lewis-Basen wie CO oder PPh₃ erfolgt die Olefinabspaltung erst unter energischeren Bedingungen [vgl. Gl. (2)]. Selbst bei 300 bar CO-Druck und 20°C konnte bei **3a** im Verlaufe mehrerer Stunden keinerlei Zersetzung beobachtet werden. Ohne Schwierigkeiten verläuft dagegen die Ringerweiterung von **3a-c** mit Schwefeldioxid. In Analogie zu offenkettigen σ-Alkyl-Komplexen²³⁾ wird schon oberhalb -60°C unter Bildung der cyclischen S-Sulfinate **7a-c** SO₂ in die Mn-C-σ-Bindung eingeschoben. Gemäß ihres im Vergleich zu **3a-c** polaren Charakters lösen sich die farblosen Verbindungen **7a-c** nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Acetonitril oder THF. Ihre Zusammensetzung wird durch Felddesorptions-Massenspektren belegt.

Die IR-Spektren der auf -15°C gekühlten *n*-Hexan-Lösungen von **3a-c** zeigen im 5-μ-Bereich je 4 scharfe CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristische Valenzschwingungen [cm⁻¹] in den IR-Spektren von **3a-c**, **5** und **7a-c**

3a ^{a)}	3b ^{a)}	3c ^{a)}	5 ^{b)}	Zuordnung
2067 m	2064 m	2067 m	2121 s-m	v(C≡O)
1998 m-st	1995 m-st	1998 m-st	2070 s	
1983 sst	1981 sst	1983 sst	2030 sst	
1949 st	1950 st	1950 st	2011 m	
			1129 m	v(P=O) ^{d)}
7a ^{b)}	7b ^{b)}	7c ^{c)}	Zuordnung	
2101 st	2098 st	2100 st	v(C≡O)	
2046 st-sst	2044 st-sst	2041 st-sst		
2022 sst	2022 sst	2022 sst		
1995 st	1986 st	1990 st		
1187 m	1185 m	1198 m	v _{as} (SO ₂) ^{d)}	
1046 st	1035 st	1045 st	v _s (SO ₂) ^{d)}	
	1032 sch	1028 m	v(P-O) ^{d)}	

a) In *n*-Hexan. - b) In CCl₄. - c) In CH₂Cl₂/CCl₄. - d) In KBr.

Bei **3b** sind die Banden infolge des +I-Effekts der α-Methylgruppe geringfügig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben^{7,24,25)}. Befindet sich wie bei **3c** der CH₃-Substituent in β-Position zum Metall, so hat er keinen Einfluß mehr auf die Lage von v(C≡O). Im festen Zustand (KBr) lassen sich die Heterocyclen infolge ihrer Empfindlichkeit nur unzureichend untersuchen. Bei ähnlicher Topologie erfahren die C≡O-Absorptionen in den Spektren der cyclischen Sulfinato-Komplexe **7a-c** wegen des Abzugs von Elektronendichte durch die SO₂-Gruppierung eine Verschiebung zu höheren

Frequenzen. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Streckschwingungen lassen sich im für diese Verbindungen erwarteten Bereich^{26,27)} festlegen.

Die P–O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **7a–c** können nur teilweise zugeordnet werden, da sie im Gebiet der intensiven Bande von $\nu_s(\text{SO}_2)$ auftreten.

Auf eine merkliche Beteiligung der Grenzstruktur $(\text{OC})_5\text{MnP}^+(\text{Ph})_2\text{:O}^-$ deutet die Lage von $\nu(\text{P}=\text{O})$ im Spektrum von **5** bei 1129 cm^{-1} hin. Die Bindungsverhältnisse befinden sich damit in Übereinstimmung mit denjenigen im schon früher²⁸⁾ dargestellten Komplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{FeP}(\text{Ph})_2\text{O}$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** (CDCl_3 , -25°C) erscheinen zwei durch Protonenkopplung verursachte Triplets, welche durch Wechselwirkung mit dem ^{31}P -Kern aufgespalten sind (vgl. Abb. 1). Zu unübersichtlichen Multipletts führt dagegen das Vorliegen chiraler C-Atome in den α - und β -methylsubstituierten Derivaten **3b, c**.

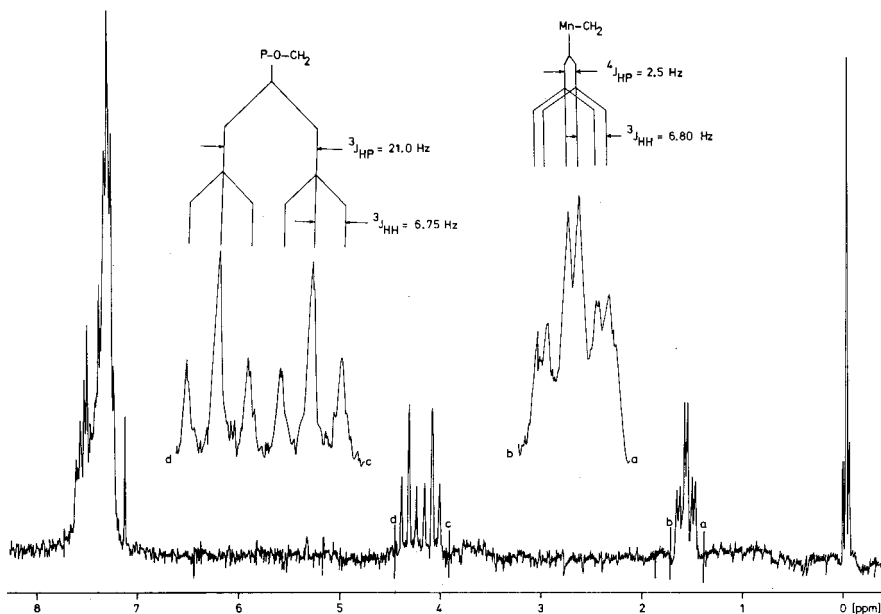


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3 , -30°C) von **3a** mit Kopplungsschema und -konstanten

Tab. 2. Vergleichende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [δ in ppm] der homologen Heterocyclen $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{O}[\text{CH}_2]_n$ ($n = 1-4$) und von **3b, c** (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O)

n	1	2 (3a)	3	4	3b	3c
δ	118.1 ^{a)}	178.9 ^{b)}	147.5 ^{a)}	164.6 ^{a)}	178.3 ^{b)}	169.8 ^{b)}

a) In THF. – b) In CHCl_3 bei -25°C .

Einen weiteren Hinweis für die Existenz von **3a–c** liefert der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Vergleich homologer Oxaphosphamanganacycloalkane (vgl. Tab. 2). Bei **3a–c** erkennt man die für P-haltige fünfgliedrige Chelatringe erwartete charakteristische Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale²⁹. Die elektronenschiebende Wirkung der β -Methylgruppe von **3c** bewirkt eine Abschirmung des Phosphorkerns, womit die im Vergleich zu **3a, b** festgestellte Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals verständlich wird.

Kinetische Messungen

Die durch den Zerfall von **3a–c** bedingte Extinktionsabnahme der CO-Bande bei 1983 (**3a, c**) bzw. 1981 cm^{-1} (**3b**) erlaubt eine quantitative Verfolgung der Zersetzung. Um Vorstellungen über den Mechanismus zu entwickeln, ist die Ermittlung der Reaktionsordnung und die Abschätzung der Aktivierungsparameter von besonderem Interesse. Die Einheitlichkeit der irreversibel verlaufenden Reaktionen kann hier nicht mit Hilfe von Extinktionsdiagrammen geprüft werden³⁰. Daß es sich um unverzweigte Reaktionen handelt, erkennt man aber aus der IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen und gaschromatographischen Analyse der Folgeprodukte. Die Extinktionsabnahme von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ von **3a–c** (vgl. Abb. 2) wurde im Bereich $1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit

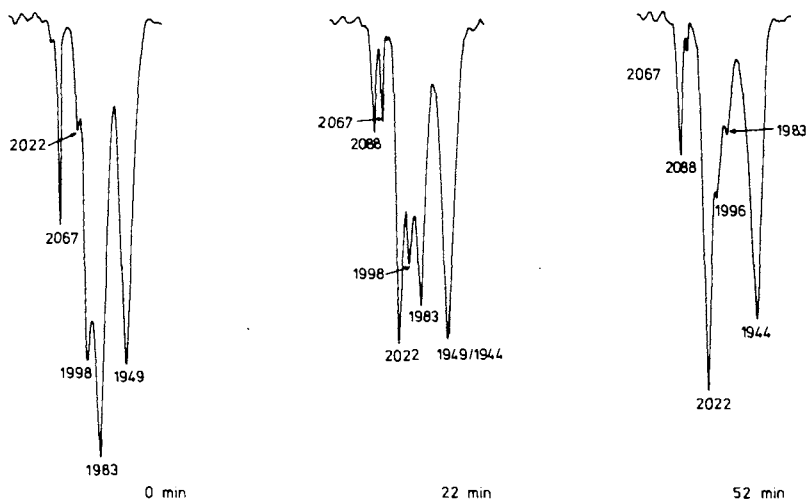


Abb. 2. Zeitabhängige Intensitätsänderungen von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bei der Zersetzung von **3a** (in CCl_4 , 37.5°C)

von Zeit und Temperatur gemessen. Die so erhaltenen Extinktionswerte wurden durch Subtraktion der Extinktion von reinem **4** bei der entsprechenden Wellenlänge korrigiert. Anschließend erfolgte eine Kontrolle, ob die Ergebnisse mit dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für Reaktionen 1. Ordnung im Einklang stehen. Trägt man den Logarithmus von E_λ^{3a} , E_λ^{3b} , E_λ^{3c} ($1/\lambda = 1983\text{ cm}^{-1}$ für **3a, c**; 1981 cm^{-1} für **3b**) als Funktion der Zeit auf, so ergibt sich für alle Meßreihen in sehr guter Näherung eine Gerade. Da

die Signifikanz dieser Methode wegen der logarithmischen Darstellung nicht ausreichend ist³¹⁾, wurden die Messungen nach dem Verfahren von *Kezdy*³²⁾ und *Swinbourne*³³⁾ ausgewertet und Stichproben gemäß *Guggenheim*³⁴⁾ durchgeführt. Die graphischen Darstellungen weisen in jedem Falle die für Reaktionen 1. Ordnung geforderte Linearität auf. Aus der Steigung der Geraden lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Eine weitere Stütze, daß es sich bei den beobachteten Abbauvorgängen tatsächlich um Reaktionen 1. Ordnung gemäß Gl. (5) handelt, liefert die Auswertung nach dem von *Mauser et al.*^{30,31)} entwickelten Verfahren der formalen Integration. Die so rechnerisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{dc_3}{dt} = -k_1 c_3 \quad (5)$$

(Tab. 3) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus Diagrammen nach *Kezdy*³²⁾ und *Swinbourne*³³⁾ entnommenen Zahlenwerten. Bei Auswertung mittels formaler Integration kann außerdem die Gesamttextinktion bei der entsprechenden Wellenlänge in die Rechnung eingesetzt werden. Eine Auswertung der Ergebnisse auch nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für Reaktionen 2. Ordnung führt zu keinem sinnvollen Resultat.

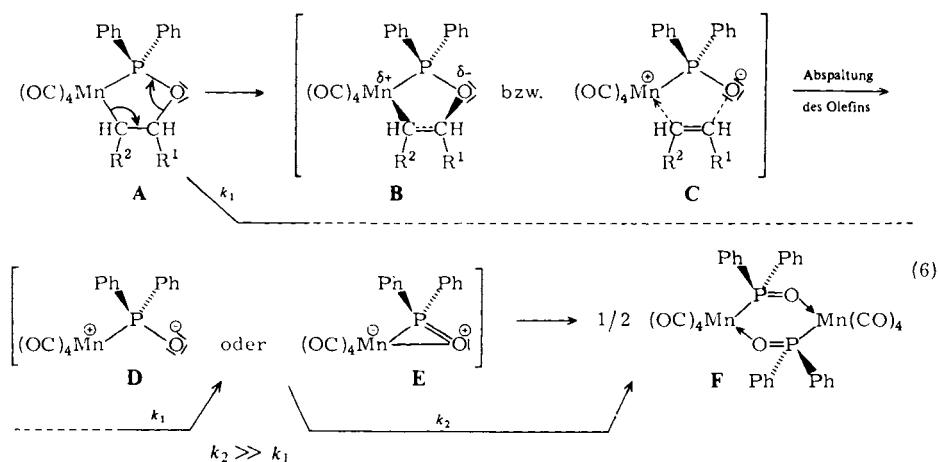
Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und abgeschätzte Aktivierungsparameter für die thermische Zersetzung von **3a**–**c**; ΔG^* wurde für 25°C berechnet

	Aktivierungsparameter			Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \cdot 10^{-4} [s^{-1}]$	Temp. [°C]
	ΔH^* [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^* [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	ΔG^* [kJ·mol ⁻¹]		
3a	86 ± 6	-29 ± 17	94.6	3.0800 ± 0.0924	30
				3.8333 ± 0.1533	32.5
				5.0667 ± 0.0831	35
				7.5500 ± 0.1464	37.5
				8.9167 ± 0.1783	40
3b	74 ± 4	-67 ± 12	94.4	6.1717 ± 0.1630	37.5
				7.7083 ± 0.1731	40
				10.3220 ± 0.1197	42.5
				12.2130 ± 0.1270	45
3c	80 ± 7	-27 ± 16	87.6	4.4900 ± 0.0471	10
				6.0300 ± 0.1930	11.5
				7.6400 ± 0.1910	14
				10.7980 ± 0.1760	17

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abgeschätzten Aktivierungsparameter ΔH^* , ΔS^* und ΔG^* (Tab. 3) stimmen mit der beobachteten Reihenfolge abnehmender Stabilität **3b** > **3a** > **3c** gut überein. Während die ΔG^* -Werte für **3a**, **b** in derselben Größenordnung liegen, weichen die Aktivierungsentropien ΔS^* etwas voneinander ab. Möglicherweise wird die Realisierung des Übergangszustandes bei **3b** geringfügig erschwert, welcher ebene Geometrie aufweisen sollte³⁵⁾. Für den instabileren Metallacyclus **3c** findet man erwartungsgemäß eine niedrigere Freie Aktivierungsenthalpie. Infolge der elektronenschiebenden Wirkung der

Methylgruppe in Nachbarstellung zum Sauerstoff wird die Spaltung der C–O-Bindung erleichtert. Die pseudosynchrone Abspaltung des Olefins wird damit bestätigt. Wenn nur die Öffnung der Mn–C- σ -Bindung geschwindigkeitsbestimmend wäre, so sollten **3a, c** von vergleichbarer Stabilität sein. In Übereinstimmung damit konnte in keinem Experiment die nucleophile Öffnung der Mn–C- σ -Bindung unter gleichzeitigem Erhalt der Alkylkette beobachtet werden [vgl. Gl. (3)].

Die ermittelten kinetischen Daten sprechen für die in Gl. (6) angegebene Reaktionsfolge. Aus **A** (**3a–c**) wird das Olefin über **B, C** durch eine wahrscheinlich synchrone Elektronenverschiebung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (k_1) in einer Reaktion 1. Ordnung eliminiert, wobei sich eine Wasserstoffverschiebung erübrigt. Die sehr kurzlebige Zwischenstufe **D** oder **E** dimerisiert in einem folgenden Schritt ($k_2 \gg k_1$) sehr schnell zu **F** (**4**). Tatsächlich liefert die basenunterstützte HBr-Abspaltung aus **6** unmittelbar das Dimere **4**²²; eine monomere Spezies entsprechend **D** oder **E** konnte nicht nachgewiesen werden.



Der Stabilitätsvergleich homologer Heterocyclen des Typs $(OC)_4Mn\overline{PPh_2[CH_2]_n}$ ($n = 1 - 5$)^{7,25,36} bekräftigt die Vorstellung, daß die Möglichkeit, Olefin ohne Wasserstoffverschiebung abspalten zu können, eine erhebliche Destabilisierung des Metallacyclus bedingt. Erwähnt sei hier insbesondere der sich durch auffällige Zersetzlichkeit auszeichnende Vierring mit $n = 2$ ⁷. Die zusätzliche Anwesenheit von Sauerstoff in **3a–c** erleichtert die Abspaltungstendenz des Olefins noch beträchtlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem danken wir der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sowie Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, für wertvolle Anregungen bei der Auswertung der kinetischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Zur Reinigung und Trocknung von Schwefeldioxid diente P_4O_{10} , H_2SO_4 und Molekularsieb. Alle anderen Arbeitsschritte erfolgten unter N_2 , die Reduktion von **6** und anschließende Umsetzung des Anions unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel³⁷⁾ gereinigtem Argon. Sämtliche Lösungsmittel (auch für die Chromatographie) wurden getrocknet (Natrium/ $LiAlH_4$ oder P_4O_{10}) und schutzgasgesättigt über Molekularsieb aufbewahrt. Ether, THF und DME wurden jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert.

IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. – Raman-Spektren: Coderg-PH 1 (Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 nm, Energie 300 mW). – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). – $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – GC-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400 mit FID; gepackte Säulen: Porapak Q und S. – GC-MS-Untersuchung: Carlo Erba, Modell Fractovap 2900 (gepackte Säule Porapak Q) kombiniert mit Massenspektrometer Varian MAT 112 S. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104; Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000.

1. Versuch zur Darstellung von **3a** durch nucleophile Eliminierungscycloaddition

1) *1,2-Ethandiyl-bis(nonafluorbutansulfonat)*: Zur Suspension von 24.8 g (43.0 mmol) $(C_4F_9SO_2)_2O$ ³⁸⁾ in ca. 50 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren im Eisbad innerhalb von 1–1.5 h eine Mischung aus 1.3 g (21.0 mmol) Pyridin und 1.33 g (21.5 mmol) Ethylenglycol in ca. 20 ml CH_2Cl_2 . Anschließend wird noch 15 min gerührt, filtriert (P 3) und der Rückstand mit 100 ml CH_2Cl_2 behandelt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Nonaflat innerhalb 24 h bei 0°C. Dekantieren des Solvens und Einengen der Mutterlauge i. Vak. liefert weiteres Produkt. Die vereinigten Fraktionen werden auf einer P 3-Fritte mit 30 ml kaltem Wasser digeriert und mit 10 ml eiskaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man analysenreines Nonaflat in Form dünner, wachsartiger, farbloser Blättchen. Ausb. 6.46 g (48%). Chromatographie über eine kurze Kieselsäule (Akt. 0, $l = 5$ cm, $\varnothing 3$ cm, Elutionsmittel CH_2Cl_2) bedingt hohe Ausbeuteverluste. Schmp. 85°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.81$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 343$ (15%, $M - C_4F_9SO_2$); 327 (2, $M - C_4F_9SO_3$); 283 (6, $C_4F_9SO_2^+$); 263 (18, $C_4F_7SO_3H_2^+$); 219 (70, $C_4F_9^+$); 197 (6, $C_3F_7C_2H_4^+$); 69 (100, CF_3^+).

$C_{10}H_4F_{18}O_6S_2$ (626.2) Ber. C 19.18 H 0.64 F 54.61 S 10.24
Gef. C 18.79 H 0.63 F 54.19 S 9.87

2) *Tetracarbonyl(methoxydiphenylphosphan)methylmangan*¹⁰⁾: Eine durch Reduktion von 298 mg (0.65 mmol) **6** mit 230 mg (10.0 mmol) fein verteiltem Natrium erhaltene Lösung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ ¹⁰⁾ in ca. 30 ml DME tropft man innerhalb 1 h zu einer solchen aus 375 mg (0.6 mmol) $(C_4F_9SO_2OCH_2)_2$ in 30 ml siedendem DME. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. ausfallende Verunreinigungen werden abfiltriert (P 3). Das nach Entfernen des Solvens i. Vak. zurückbleibende Öl wird dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (P 3). Nach Abziehen des Solvens reinigt man entweder durch Hochvakuumsublimation bei 30°C oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Akt. III, $l = 20$ cm, $\varnothing 2.5$ cm, *n*-Hexan). Farbloses Öl, Ausb. 74 mg (31%). – IR (*n*-Hexan): 2062, 1994, 1974, 1944 cm^{-1} (CO) (Lit.¹⁰⁾ 2062, 1994, 1974, 1943). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.49$ (d, $^3J_{HP} = 8.1$ Hz; $MnCH_3$); 3.41 (d, $^3J_{HP} = 12.3$ Hz; OCH_3); 7.4–7.7 (m, Ph) [Lit.¹⁰⁾ -0.49 (7.6 Hz); 3.38 (12.3 Hz)]. – MS (70 eV): $m/e = 398$ (12%, M^+); 383 (10, $M - CH_3$); 370 (2, $M - CO$).

II. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden **1a-c**

Durch langsames Zutropfen einer Lösung des entsprechenden Chlorethanolis in Ether zu einer äquimolaren 1:1-Mischung aus CIPPh_2 und NEt_3 im gleichen Ethervolumen bei 0°C entstehen **1a-c** unter Abspaltung von $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$. Nach Beendigung der Alkoholzugabe wird noch 30 min gerührt, anschließend über Seesand/Glaswolle filtriert (P4) und der Rückstand mit reichlich Ether nachgewaschen. Während des Einengens der Lösung i. Vak wird von Unlöslichem abfiltriert (P4). Nach vollständiger Entfernung des Solvens erhält man **1a-c** als analysenreine viskose, fast farblose Flüssigkeiten, die bei -30°C wachsartige Konsistenz annehmen.

1) (2-Chlorethoxy)diphenylphosphan (**1a**). Einwaage 3.3 g (15.0 mmol) PPh_2Cl und 1.51 g (15.0 mmol) NEt_3 in 60 ml Ether sowie 1.21 g (15.0 mmol) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Ausb. 3.9 g (98%). – IR (Film): 1035 cm^{-1} , st (PO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.65$ (td, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$; $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz; CH_2Cl); 3.9–4.2 (m, OCH_2); 7.2–7.7 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 117.2$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 264$ (15%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 229 (92, M – Cl); 201 (100, OPPh_2^+); 185 (15, PPh_2^+); 183 (19, $\text{PPh}_2 - 2\text{H}$); 154 (6, Ph_2^+); 77 (35, Ph^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClOP}$ (264.7) Ber. C 63.53 H 5.33 Cl 13.40 Gef. C 64.12 H 6.05 Cl 13.60

2) (2-Chlorpropoxy)diphenylphosphan (**1b**): Einwaage 2.21 g (10.0 mmol) PPh_2Cl und 1.01 g (10.0 mmol) NEt_3 in 50 ml Ether sowie 0.95 g (10.0 mmol) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$. Ausb. 2.67 g (96%). – IR (Film): 1040 cm^{-1} , m (PO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; CH_3); 3.5–4.5 (m, OCH_2CH); 7.2–8.0 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 117.2$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 278$ (5%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 243 (70, M – Cl); 203 (60, $\text{OPPh}_2\text{H}_2^+$); 201 (100, OPPh_2^+); 185 (40, PPh_2^+); 154 (35, Ph_2^+); 77 (45, Ph^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClOP}$ (278.7) Ber. C 64.64 H 5.79 Cl 12.72 **1b**: Gef. C 63.78 H 5.52 Cl 11.87
1c: Gef. C 64.43 H 6.33 Cl 13.02

3) (2-Chlor-1-methylethoxy)diphenylphosphan (**1c**): Einwaage 5.53 g (25.0 mmol) PPh_2Cl und 2.53 g (25.0 mmol) NEt_3 in 110 ml Ether sowie 2.36 g (25.0 mmol) $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$. Ausb. 6.81 g (98%). – IR (Film): 1030 cm^{-1} , m (PO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz; CH_3); 3.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; CH_2Cl); 4.0–4.4 (m, OCH); 7.3–7.7 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 111.5$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 278$ (5%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 243 (20, M – Cl); 202 (43, OPPh_2H^+); 201 (100, OPPh_2^+); 77 (38, Ph^+).

4) Isomerisierung von **1a**: Beim langsamen Erhitzen von **1a** ohne Lösungsmittel auf 160°C innerhalb 4 h i. Vak. entsteht in quantitativer Ausb. (2-Chlorethoxy)diphenylphosphanoxid. Schmp. 123°C (Lit.¹⁶ $125-127^\circ\text{C}$). – IR (KBr): 1183 cm^{-1} , sst (P=O) (Lit.¹⁶ 1176). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.6-3.0$ (m, P(O) CH_2); 3.6–4.0 (m, CH_2Cl); 7.4–8.0 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 28.4$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 264$ (1%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 228 (4, M – HCl); 202 (75, H(O)PPH $_2^+$); 201 (100, OPPh_2^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClOP}$ (264.7) Ber. C 63.53 H 5.29 Cl 13.42 Gef. C 64.15 H 6.08 Cl 14.14

III. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **2a-c**

Äquimolare Gemische aus $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und **1a-c** werden in 100 ml *n*-Hexan gelöst bzw. suspendiert. Es ist zweckmäßig, **1a-c** zunächst im geringen Unterschub zuzusetzen und die Reaktion 2 h bei 45°C zu führen. Unter IR-spektroskopischer Kontrolle beendet man die Umsetzung durch Zugabe von restlichem **1a-c** und steigert die Temperatur auf 60°C . Nach 1/2 h wird heiß filtriert (D3) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die weitere Reinigung von **2a-c** erfolgt durch Umkristallisieren aus heißem *n*-Hexan oder chromatographisch (Kieselgel, Akt. III, $l = 25\text{ cm}$, $\varnothing 3\text{ cm}$, $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$).

1) Bromotetracarbonyl[(2-chlorethoxy)diphenylphosphan]mangan (**2a**): Einwaage 2.00 g (7.27 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und 1.92 g (7.27 mmol) **1a** in 120 ml *n*-Hexan. Gelbe Kristalle vom

Schmp. 87°C (aus *n*-Hexan), Ausb. 3.12 g (86%). – IR (*n*-Hexan): 2092 st, 2034 st-sst, 2009 sst, 1975 st, 1960 m (CO); (KBr): 2095 st, 2040 st-sst, 2005 sst, 1978 st-sst (CO); 1032 m (PO); (Polyethylen): 215 cm⁻¹, m (Mn–Br). – Raman (Festkörper): 2093 st, 2034 sst, 1983 cm⁻¹, m (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.5–4.0 (m, CH₂CH₂); 7.4–7.9 (m, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 42.7 (d, ³J_{PC} = 9.0 Hz; POCC); 67.5 (d, ²J_{PC} = 9.0 Hz; POC). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 148.8 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 514 (2%, M⁺, bez. auf ³⁷Cl, ⁸¹Br); 431 (5, M–Br, bez. auf ³⁵Cl); 403 (6, M–Br–CO); 375 (4, M–Br–2 CO); 347 (4, M–Br–3 CO); 319 (12, M–Br–4 CO); 291 (12, M–Br–4 CO–C₂H₄); 264 (20, PPh₂OCH₂CH₂Cl⁺, bez. auf ³⁵Cl); 229 (100, PPh₂OCH₂CH₂⁺); 201 (100, OPPh₂⁺).

C₁₈H₁₄BrClMnO₅P (511.75) Ber. C 42.26 H 2.76 Mn 10.74 Gef. C 42.01 H 2.81 Mn 10.08

2) *Bromotetracarbonyl[(2-chlorpropoxy)diphenylphosphan]mangan (2b)*: Einwaage 0.91 g (3.3 mmol) BrMn(CO)₅ und 0.92 g (3.3 mmol) **1b** in 100 ml *n*-Hexan. Säulenchromatographie liefert als 2. Fraktion ein dunkelorange farbenes zähes Öl, Ausb. 1.09 g (63%). – IR (*n*-Hexan): 2093 st, 2034 st-sst, 2012 sst, 1975 st, 1961 m (CO); (Film): 1031 cm⁻¹, st (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz; CH₃); 3.6–3.8 (m, OCH₂); 3.9–4.3 (m, CHCl); 7.35–8.05 (m, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 149.9 (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 21.4 (s, CH₃); 54.5 (d, ³J_{PC} = 8.0 Hz; POCC); 71.4 (d, ²J_{PC} = 10.3 Hz, POC). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 526 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ⁸¹Br).

C₁₉H₁₆BrClMnO₅P (525.6) Ber. C 43.42 H 3.07 Mn 10.45 Gef. C 44.18 H 3.02 Mn 10.21

3) *Bromotetracarbonyl[(2-chlor-1-methylethoxy)diphenylphosphan]mangan (2c)*: Einwaage 0.91 g (3.3 mmol) BrMn(CO)₅ und 0.92 g (3.32 mmol) **1c** in 100 ml *n*-Hexan. Säulenchromatographie liefert als 2. Fraktion ein braungelbes Öl, welches beim Stehenlassen nach längerer Zeit wachsartige Konsistenz annimmt. Ausb. 1.20 g (69%). – IR (*n*-Hexan): 2093 st, 2032 st-sst, 2010 sst, 1974 st, 1962 m (CO); (Film): 1030 cm⁻¹, m (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz; CH₃); 3.33 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz; CH₂Cl); 4.1–4.8 (m, OCH); 7.2–7.8 (m, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 145.2 (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 19.2 (s, CH₃); 48.0 (d, ³J_{PC} = 8.9 Hz; POCCl); 74.5 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz; POC). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 526 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ⁸¹Br).

C₁₉H₁₆BrClMnO₅P (525.6) Ber. C 43.42 H 3.07 Mn 10.45 Gef. C 43.07 H 2.88 Mn 10.12

IV. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyklen **3a–c**

Zu einem ca. 40fachen Überschuß von 0.9proz. Natriumamalgam, das mit 2/3 der erforderlichen Ethermenge überschichtet ist, tropft man unterhalb 0°C eine Lösung von 0.5–2.5 mmol **2a–c** in der restlichen Ethermenge. Nach beendeter Reaktion kühlt man das Reaktionsgemisch auf –15°C und preßt die überstehende Lösung mit Argon in eine Fritte (P 4), deren Boden mit Seesand und Watte bedeckt ist. Nach Filtrieren bei 0°C entfernt man das Lösungsmittel bei –30°C i. Hochvak. und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 60–100 ml *n*-Pentan. Nun wird bei –70°C filtriert (D 3, Frittenboden mit Watte/Seesand belegt) und das Solvens i. Vak. bei –30°C entfernt. Bei der abschließenden säulenchromatographischen Reinigung von **3a, b** bei –45°C (Kieselgel, Akt. III, *l* = 20–25 cm, Ø 3 cm, *n*-Pentan) erhält man farblose Verbindungen.

1) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan (3a)*: Einwaage 1.12 g (2.2 mmol) **2a** und 449 g 0.9proz. Natriumamalgam in 250 ml Ether. Reaktionsdauer 2.5 h; 2. Fraktion bei der Säulenchromatographie. Kristallisation bei –80°C (aus *n*-Pentan) liefert farblose, kleine Nadeln. Zers. > 0°C. Ausb. ca. 350 mg (40%). – IR (Nujol): 1016 cm⁻¹ (PO). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, –25°C): δ = 13.9 (d, ²J_{PC} = 11.0 Hz; PMn); 74.6 (d, ²J_{PC} = 12.0 Hz; POC). – MS (70 eV): *m/e* = 396 (12%, M⁺); 368 (0.5, M–CO oder M–C₂H₄); 340 (12, M–2 CO oder M–CO–C₂H₄); 312 (10, M–3 CO oder M–2 CO–C₂H₄); 284 (30,

M - 4 CO oder M - 3 CO - C₂H₄); 256 (100, M - 4 CO - C₂H₄); 154 (20, Ph₂⁺); 77 (58, Ph⁺); 55 (36, Mn⁺).

C₁₈H₁₄MnO₅P (396.2) Ber. C 54.57 H 3.56 Mn 13.87 Gef. C 53.55 H 4.14 Mn 13.47

2) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-4-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan (3b): Einwaage 0.80 g (1.52 mmol) **2b** und 288 g 0.9proz. Natriumamalgam in 200 ml Ether. Reaktionsdauer 6 h; 2. Fraktion bei der Säulenchromatographie liefert nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein farbloses Öl, welches bei -30°C nach einigen Wochen kristallisiert. Zers. > 10°C. Ausb. ca. 220 mg (35%). - ¹H-NMR (CDCl₃, -30°C): δ = 1.45 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz; CH₃); 2.2-2.8 (m, 4-H); 3.3-3.9 (m, OCH₂); 7.2-7.9 (m, Ph). - MS (70 eV): m/e = 410 (5%, M⁺).

C₁₉H₁₆MnO₅P (410.2) Ber. C 55.62 H 3.93 Mn 13.39 Gef. C 55.51 H 3.80 Mn 13.07

3) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan (3c): Einwaage 0.95 g (1.8 mmol) **2c** und 364 g 0.9proz. Natriumamalgam in 200 ml Ether. Reaktionsdauer 2 h; zweimaliges Filtrieren (D 3) der *n*-Pentanlösung bei -70°C ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei -30°C ein hellgelbes Pulver. Zers. > 0°C. Ausb. ca. 300 mg (40%). - ¹H-NMR (CDCl₃, -10°C): δ = 1.6-2.1 (m, CH₂, CH₃); 4.20 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz; OCH); 7.3-7.8 (m, Ph). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 410 (M⁺).

V. Nachweis der Zersetzungsprodukte von **3a-c**

Zum gaschromatographischen Nachweis der Zerfallsprodukte wurden 0.03-0.05 mmol **3a-c** bei -10°C in ca. 30 ml *n*-Hexan gelöst und die Lösungen in Headspace-Gläschen abgefüllt. Die Messung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte in CDCl₃-Lösungen von **3a, c** in abgeschmolzenen ¹H-NMR-Röhrchen. Ethen läßt sich durch Headspace-Gaschromatographie (Vergleich mit authentischer Probe), Propen durch kombinierte GC/MS-Analyse identifizieren. GC-Untersuchungen: Gepackte Säule 1.5 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak S (80/100 mesh) für Ethen; gepackte Säule 1.8 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh) für Propen; Trägergas He (25 ml/min).

1) *Nachweis von 4*: 0.05-0.1 mmol **3a-c** werden bei -10°C in ca. 30 ml *n*-Hexan gelöst. Einengen der Lösungen i. Vak. bei Raumtemp. und Digerieren des jeweiligen Rückstandes auf einer D 3-Fritte mit wenig Methanol ergibt gelbes **4**. - IR (Cyclohexan): 2088, 2022, 1996, 1945 (CO) [Lit.¹⁷] (Cyclohexan): 2088, 2022, 1996, 1944]. - IR (KBr): 1046 cm⁻¹ (PO) [Lit.¹⁷] (KBr): 1046]. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 736 (M⁺).

2) *Nachweis von Ethen aus 3a*: GC: Retentionszeit 1.66 min; Temperaturen: Injektor 50°C; Säule 40°C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.40 (s) [Lit.³⁹] (CCl₄): 5.28].

3) *Nachweis von Propen aus 3b*: GC: Retentionszeit 1.47 min; Temperaturen: Injektor 160°C; Säule 150°C.

4) *Nachweis von Propen aus 3c*: GC: Retentionszeit 2.15 min; Temperaturen: Injektor 150°C; Säule 140°C. - GC/MS: m/e = 42 (74%, C₃H₆⁺); 41 (100, C₃H₅⁺). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (m, CH₃); 4.83-5.17 (m, H^a + H^b); 5.80 (m, H^c) [Lit.⁴⁰] (CCl₄): 1.72; 4.88; 4.97; 5.73].

VI. Umsetzungen von **3a** mit CO und HBr

1) *Pentacarbonyl(diphenylphosphoryl)mangan (5)*: Eine in einem 40-ml-Gläseinsatz befindliche, auf -15°C gekühlte Lösung von ca. 250 mg (0.6 mmol) **3a** in 25 ml *n*-Heptan wird in einem 0.5-Liter-Rollautoklaven 6 h bei 35°C einem CO-Druck von 350 bar ausgesetzt. Nach Öffnen des Autoklaven scheidet sich aus der Lösung bei 0°C innerhalb mehrerer h hellgelbes **5** ab. Nach Dekantieren behandelt man den Rückstand mit 10 ml kaltem *n*-Hexan und dekantiert nochmals. Dabei erhält man ein elfenbeinfarbenes feines Pulver, Schmp. 83.5°C (Zers.), Ausb. 96 mg (39%). - MS (70 eV): m/e = 396 (3%, M⁺); 368 (10, M - CO); 312 (20, M - 3 CO); 284 (24,

M – 4 CO); 256 (100, M – 5 CO); 202 (28, HOPPh₂⁺); 201 (60, OPhPh₂⁺); 132 (40, MnPh⁺); 55 (54, Mn⁺).

C₁₇H₁₀MnO₆P (396.2) Ber. C 51.54 H 2.54 Mn 13.87 Gef. C 51.37 H 2.38 Mn 13.91

2) *Bromotetracarbonyl(hydroxydiphenylphosphan)mangan (6)*: Eine Lösung von ca. 100 mg (0.25 mmol) **3a** in 20 ml *n*-Hexan und 5 ml THF wird mit 10 Tropfen 47proz. wäbr. HBr-Lösung versetzt und bei 15–20°C einige h gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. nimmt man den Rückstand in 20 ml *n*-Hexan auf und trocknet die Lösung über Na₂SO₄. Aus der Lösung kristallisiert **6** innerhalb einiger d bei 0°C. Ausb. quantitativ. – IR (*n*-Hexan): 2097, 2032, 2024, 1963 cm⁻¹ (CO) [Lit.²²] (*n*-Hexan): 2096, 2032, 2023, 1961]. – MS (70 eV): *m/e* = 448 (3%, M⁺, bez. auf ⁷⁹Br).

VII. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der cyclischen S-Sulfinate **7a–c**

Auf **3a–c** werden bei –60°C 25 ml SO₂ kondensiert. Man rührt 3 h und erhält nach Verdampfen von SO₂ **7a–c** als Rohprodukte.

1) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-thia-2-phospha-3-manganacyclohexan-S,S-dioxid (7a)*: Einwaage ca. 200 mg (0.5 mmol) **3a**, Reaktionstemp. –40°C. Reinigung erfolgt entweder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl₄/*n*-Hexan oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Akt. 0, *l* = 15 cm, Ø 3 cm, Probe in Ethanol/CHCl₃ aufgetragen). Zunächst werden mit CHCl₃ die Verunreinigungen als breite gelbe Fraktionen eluiert. Anschließende Elution mit Ethanol führt zu reinem farblosen **7a**. Ausb. 195 mg (83%), Zers. > 155°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.20 (s, SCH₂); 4.75 (d, ³J_{PH} = 14.8 Hz; OCH₂); 7.4–7.9 (m, Ph). – ¹³C¹H₁-NMR (CDCl₃): δ = 64.0–65.6 (m, OCCMn). – ³¹P¹H¹-NMR (CHCl₃): δ = 152.5 (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 460 (M⁺).

C₁₈H₁₄MnO₇PS (460.3) Ber. C 46.97 H 3.07 Mn 11.94 S 6.97

Gef. C 46.61 H 3.15 Mn 11.81 S 6.71

2) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-5-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-thia-2-phospha-3-manganacyclohexan-S,S-dioxid (7b)*: Einwaage ca. 250 mg (0.6 mmol) **3b**, Reaktionstemp. –40°C. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß 1) durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie. Zers. > 135°C, Ausb. 270 mg (93%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (d, 3.1 Hz; CH₃); 3.04 (m, SCH); 4.51 (d, ³J_{PH} = 18.1 Hz; OCH₂); 7.3–7.9 (m, Ph). – ¹³C¹H₁-NMR (CDCl₃): δ = 8.10 (s, CH₃); 66.45 (m, POC); 69.80 (s, SC). – ³¹P¹H¹-NMR (CHCl₃): δ = 144.8 (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 474 (M⁺).

C₁₉H₁₆MnO₇PS (474.3) Ber. C 48.12 H 3.40 Mn 11.58 S 6.76

7b: Gef. C 48.71 H 3.77 Mn 10.82 S 6.28

7c: Gef. C 47.01 H 3.00 Mn 11.91 S 5.98

3) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-6-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-thia-2-phospha-3-manganacyclohexan-S,S-dioxid (7c)*: Einwaage ca. 250 mg (0.6 mmol) **3c**, Reaktionstemp. –60°C. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl₄/*n*-Hexan entsteht ein farbloses Pulver. Zers. > 130°C, Ausb. 23 mg (8%). – ³¹P¹H¹-NMR (CHCl₃): δ = 155.6 (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 474 (M⁺).

VIII. Bestimmung der kinetischen Daten

Die Extinktionsänderungen wurden anhand der CO-Absorptionen von **3a–c** IR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu diente ein Gitterspektralphotometer der Fa. Beckman, Modell IR 12. Kleine Proben (ca. 0.2 ml) frisch bereiteter CCl₄-Lösungen (–10°C) von **3a–c** wurden in thermostatisierte (Lauda-Ultrathermostat NB-D 8/17, Genauigkeit ± 0.01°C) Küvetten (AgCl-Fenster, Schichtdicke 0.1 mm) gebracht, um die Extinktionsabnahme zu vermessen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und deren Fehler wurde nach der Methode der formalen Integration

mit einem Programmsystem⁴¹⁾ durchgeführt, wobei jeweils die ersten zwei bzw. drei Meßwerte nicht berücksichtigt wurden³¹⁾.

Die Aktivierungsparameter ergeben sich nach

$$R \cdot \ln \frac{k_1 h}{k T} = \Delta S^* - \Delta H^* \cdot 1/T$$

durch lineare Regression, die Fehler nach den in Lit.⁴²⁾ angegebenen Formeln.

Durch Aufnahme von Spektren für 5 unterschiedliche Konzentrationen von **4** wird eine Eichkurve für die Extinktion von reinem **4** bei der beobachteten Wellenlänge in Abhängigkeit der Extinktion von **4** bei 2088 cm⁻¹ erstellt. Subtraktion der Extinktion von reinem **4** von der Gesamttextinction bei 1981 bzw. 1983 cm⁻¹ liefert die Extinktion von **3a** – **c** an dieser Stelle.

-
- ¹⁾ XXXVI. Mitteil.: E. Lindner und E. U. Küster, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 115 (1984).
²⁾ D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. **15**, 147 (1977).
³⁾ R. J. Puddephatt, Comments Inorg. Chem. **2**, 69 (1982).
⁴⁾ P. Binger, A. Brinkmann und P. Wedemann, Chem. Ber. **116**, 2920 (1983).
⁵⁾ E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 413 (1981).
⁶⁾ E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem. **202**, 163 (1980).
⁷⁾ E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 2465 (1981).
⁸⁾ E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Chem. Ber. **114**, 810 (1981).
⁹⁾ W. Clegg und S. Morton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1452.
¹⁰⁾ E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1296 (1978).
¹¹⁾ K. P. Wainwright und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 571.
¹²⁾ Stauffer Chemical Co. (Erf. R. S. Cooper), US-Pat. 3005000 (7. Juli 1960) [Chem. Abstr. **56**, P 4795 f (1962)].
¹³⁾ M. I. Kabachnik, T. Ya. Medved, Yu. M. Polikarpov und K. S. Yudina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1961**, 2029 [Chem. Abstr. **56**, 11609 (1962)].
¹⁴⁾ Chemische Werke Hüls AG (Erf. H. Leithaeuser), D.B.P. 1180729 (23. März 1964) [Chem. Abstr. **62**, P 1572d (1965)].
¹⁵⁾ G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 4, S. 473, Verlag Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
¹⁶⁾ H. Hellmann und J. Bader, Tetrahedron Lett. **1961**, 724; J. Bader, Dissertation, Univ. Tübingen 1962; Stauffer Chemical Co. (Erf. R. S. Cooper), US-Pat. 3035096 (7. Juli 1960) [Chem. Abstr. **57** P 13805h (1962)]; J. Gloede, J. Prakt. Chem. **314**, 281 (1972).
¹⁷⁾ E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977); S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. **139**, 315 (1977).
¹⁸⁾ E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem. **92**, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980); E. Lindner und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. **191**, 143 (1980).
¹⁹⁾ S. B. Butts, E. M. Holt, S. H. Strauss, N. W. Alcock, R. E. Stimson und D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5864 (1979).
²⁰⁾ S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock und D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5093 (1980).
²¹⁾ G. Richmond, F. Basolo und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **21**, 1272 (1982).
²²⁾ E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3266 (1977).
²³⁾ F. A. Hartman und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **7**, 1504 (1968).
²⁴⁾ E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 3855 (1981).
²⁵⁾ E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber. **116**, 1209 (1983).
²⁶⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971).
²⁷⁾ R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, Struct. Bonding (Berlin) **46**, 47 (1981).
²⁸⁾ R. J. Haines, A. L. Du Preez und I. L. Marais, J. Organomet. Chem. **28**, 405 (1971).
²⁹⁾ P. E. Garrou, Chem. Rev. **81**, 229 (1981).
³⁰⁾ H. Mauser, Formale Kinetik, Universitätsverlag Bertelsmann, Düsseldorf 1974.
³¹⁾ G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. **26**, 205, 597 (1982).

- ³²⁾ F. J. Kezdy, J. Jaz und A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg. **67**, 687 (1958).
³³⁾ E. S. Swinbourne, J. Chem. Soc. **1960**, 2371.
³⁴⁾ Lit.³¹⁾, S. 609.
³⁵⁾ H. Höver, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, S. 271, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
³⁶⁾ E. Lindner und F. Zinßer, unveröffentlichte Ergebnisse.
³⁷⁾ H. L. Krauss, Nachr. Chem. Tech. Lab. **16**, 260 (1968).
³⁸⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. **105**, 1565 (1972).
³⁹⁾ C. P. J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966).
⁴⁰⁾ W. Brügel, Handbook of NMR Spectral Parameters, Bd. 2, S. 342, Verlag Hayden, London, Philadelphia, Rheine 1979.
⁴¹⁾ Tischrechner Apple II, Programm Kinalyse, Universität Tübingen.
⁴²⁾ F. Bandermann in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V, S. 41, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

[346/83]