

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXI¹⁾**Das Verhalten von η^2 -Thiophosphinito-Komplexen des Cobalts gegenüber elektronenarmen Alkinen**

Ekkehard Lindner*, Klaus Erich Frick, Michael Stängle, Riad Fawzi und Wolfgang Hiller

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

Eingegangen am 13. Juli 1988

Keywords: Cyclocotrimerization / Furan derivatives / η^2 -Thiophosphinito complexes of cobalt

In Gegenwart von PPh_3 setzt sich der (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplex $\text{Ph}_3\text{P}[\text{Co}](\eta^2\text{-S}=\text{PEt}_2)$ (**1**) $\{[\text{Co}] = \text{Co}(\text{CO})_2\}$ mit den Alkinen $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ (**2a–d**) [$\text{R}' = \text{CO}_2\text{R}$: $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), $i\text{Pr}$ (**c**), Cy (**d**)] zu den Thiaphosphacobaltacyclopentadienen $\text{Ph}_3\text{P}[\text{Co}]-\text{S}=\text{PEt}_2-\text{CR}'=\text{CR}'$ (**3a–d**) um. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **3b** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. In dem planaren Fünfring besitzt Cobalt eine trigonalbipyramidale Geometrie. Aus **3a** und **2a** erhält man über das nicht isolierbare Cyclocotrimerisat **6a** durch dessen hydrolytischen Abbau und Umlagerung das Furanderivat **7a**, welches bei Abwesenheit von PPh_3 auch direkt durch Reaktion von **1** mit überschüssigem **2a** entsteht. Die Umsetzung von **3b** mit dem gemischt substituierten Alkin $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ (**2e**) liefert die isomeren Furanderivate **8** und **9**.

Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXI¹⁾. – The Behaviour of η^2 -Thiophosphinito Complexes of Cobalt towards Electron-Poor Alkynes

In the presence of PPh_3 , the (η^2 -thiophosphinito)cobalt complex $\text{Ph}_3\text{P}[\text{Co}](\eta^2\text{-S}=\text{PEt}_2)$ (**1**) $\{[\text{Co}] = \text{Co}(\text{CO})_2\}$ reacts with the alkynes $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ (**2a–d**) [$\text{R}' = \text{CO}_2\text{R}$: $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), $i\text{Pr}$ (**c**), Cy (**d**)] to give the thiaphosphacobaltacyclopentadienes $\text{Ph}_3\text{P}[\text{Co}]-\text{S}=\text{PEt}_2-\text{CR}'=\text{CR}'$ (**3a–d**). According to an X-ray structural analysis, **3b** crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$. In the planar five-membered ring cobalt has a trigonal bipyramidal geometry. The furan derivative **7a** is obtained from **3a** and **2a** by hydrolytic decomposition of the nonisolable cyclocotrimerisation product **6a**. Furan **7a** is formed also straightforwardly by the reaction of **1** with excess of **2a** in the absence of PPh_3 . The reaction of **3b** with the mixed substituted alkyne $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ (**2e**) affords the isomeric furan derivatives **8** and **9**.

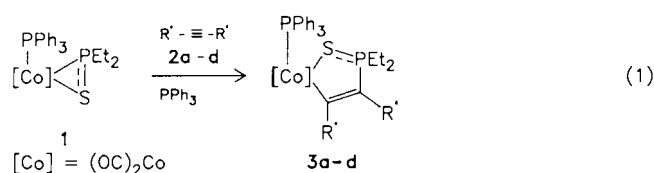
$\eta^2\text{-R}_2\text{P}=\text{S}$ -Komplexe mit 3d-Übergangsmetallen^{2,3)} eignen sich, wie mehrfach gezeigt werden konnte, als Ausgangsverbindungen für die Cyclo-⁴⁾ oder -trimerisierung von Thiophosphiniten mit elektronenarmen Acetylenen⁵⁾. Der alkinartige Charakter der $\text{P}=\text{S}$ -Funktion läßt sich dazu verwenden, um auf relativ einfache Weise zu phosphor- und/oder schwefelhaltigen Heterocyclen zu gelangen. Kürzlich ist es uns gelungen, eine Serie reaktiver η^2 -Thiophosphinito-Komplexe des Cobalts herzustellen⁶⁾. In Abhängigkeit von der sterischen Beschaffenheit der an das Cobalt gebundenen P-Liganden beobachtet man rasche Dimerisierung zu zweikernigen, $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -verbrückten Komplexen. Nachdem Cobalt in der katalytischen Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen⁷⁾, die zu hochsubstituierten Pyridinen führt, eine besondere Bedeutung zukommt, lag es nahe, das Verhalten dieser neuartigen (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplexe gegenüber elektronenarmen Alkinen zu studieren.

Resultate und Diskussion

Cobaltkomplexe des Typs $\text{L}(\text{OC})_2\text{Co}(\eta^2\text{-S}=\text{PR}_2)$ ($\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{R} = \text{Alkyl-}, \text{Aryl-Rest}^6)$ sind in ihrer Reaktivität gegenüber elektronenarmen Alkinen stark von der Größe der Substituenten am Phosphor der $\text{P}=\text{S}$ -Funktion und vom sterischen Anspruch des tertiären Phosphors L im $\text{L}(\text{OC})_2\text{-Co}$ -Komplexrumpf abhängig. Optimale Verhältnisse liegen im dreigliedrigen Ring **1** vor, der sich in Gegenwart von

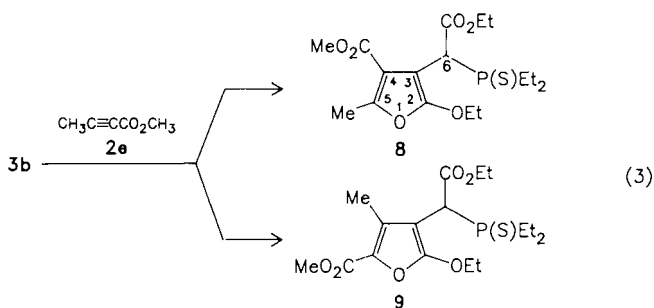
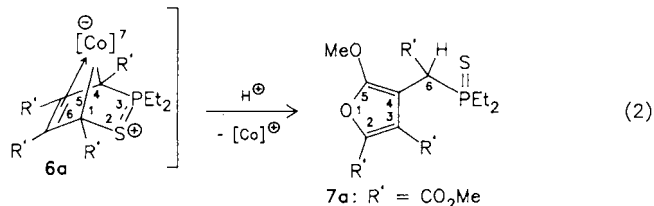
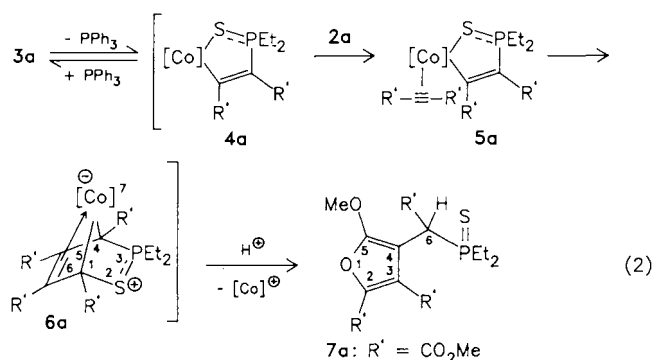
PPh_3 mit den Acetylderivaten **2a–d** bei 55°C rasch und in guten Rohausbeuten zu den Thiaphosphacobaltacyclopentadienen **3a–d** umsetzt, deren Ringstruktur den analogen Mangan-⁸⁾, Eisen-²⁾ und Nickelverbindungen⁴⁾ an die Seite zu stellen ist. Mit dem Alkin **2a** liefert **3a** schon bei 0°C das Furanderivat **7a**. Diese Reaktion läßt sich grundsätzlich auch auf **3b–d** übertragen. Neben dem Thiophen $\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{S}^9$ erhält man **7a** auch direkt aus dem (η^2 -Thiophosphinito)cobalt-Komplex **1** und überschüssigem **2a**. Heterocyclus **3a** ist dabei nicht zu beobachten. Dies läßt sich damit erklären, daß **3a** durch reversible Abspaltung von PPh_3 mit der unterkoordinierten Spezies **4a** im Gleichgewicht steht, welche die Möglichkeit hat, mit weiterem **2a** zum Intermediat **5a** zu reagieren. Solche Zwischenstufen werden auch bei der katalytischen Cyclocotrimerisierung von Alkinen¹⁰⁾ oder der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen⁷⁾ angenommen. Aus **5a** bildet sich unter Einbau des Alkins **2a** in den Heterocyclus zunächst das Cyclocotrimerisat **6a**, das hier nicht isoliert, jedoch in Form seiner Mangan-^{9,11)} und Eisenderivate²⁾ gewonnen und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zu letzteren ist **6a** extrem empfindlich gegenüber protischen Solventien und wird durch Spuren von Feuchtigkeit zum Furanderivat **7a** abgebaut. Deuterierungsversuche erhärten diese Vermutung. Setzt man der Reaktion von **1** mit **2a** gezielt D_2O zu, so stellt man massenspektro-

metrisch und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene C-6-Deuterierung fest. Derartige hydrolytische Abspaltungen organischer Fragmente sind auch bei anderen Systemen¹²⁾ bekannt und stellen häufig den letzten Schritt bei der Synthese organischer Verbindungen mit Hilfe von Übergangsmetallen dar. Ein Indiz für das intermediäre Auftreten von **6a** liefert die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung von **1** mit **2a**. Während der Reaktion taucht ein Signal bei 76.1 ppm auf, das gegenüber δ³¹P der P=S-Funktion von **3a** ähnlich hochfeldverschoben ist wie im Falle der vergleichbaren Mangan-^{8,9,11)} und Eisensysteme²⁾. Einen Einblick in den Reaktionsablauf für die Bildung von **7a** erlaubt die Umsetzung von **3b** mit 2-Butensäure-methylester (**2e**). Nach Gl. (3) entstehen in etwa gleichen Mengen die beiden isomeren Furanderivate **8** und **9**.



R' = CO₂R

R	Me	Et	iPr	Cy
	a	b	c	d



Der in Gl. (2) angegebene Reaktionsablauf erklärt auch die Notwendigkeit des PPh₃-Zusatzes bei der Synthese von **3a–d**. Der Phosphanligand verschiebt das Gleichgewicht **3a** ⇌ **4a** zugunsten von **3a** und erschwert damit die Weiterreaktion zu **7a**. Diese ist grundsätzlich immer nur dann möglich, wenn am Übergangsmetall der Thiaphosphametallacyclopentadiene mindestens ein austauschbarer Ligand vorliegt. So bleibt auch die Reaktion am (η⁵-C₅H₅)Ni-Komplexrumpf wegen des Fehlens eines solchen Liganden auf der Stufe des Nickelacyclopentadiens⁴⁾ stehen.

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren von **7a**, **8** und **9** weisen jeweils relativ intensive Molekülpeaks auf. Ausgehend vom Molekül-Ion erfolgt Abspaltung der Et₂-P=S-Gruppe, die zum Auftreten der für Furanderivate typischen Pyrylium-Ionen führt¹³⁾.

IR-, ¹³C-, ³¹P{¹H}-NMR-Spektren

Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren der fünfgliedrigen Heterocyclen **3a–d** im 5-µm-Bereich zwei CO-Absorptionen, deren Intensitätsverhältnis auf eine äquatoriale Lage der beiden CO-Gruppen in der trigonalen Bipyramide schließen läßt¹⁴⁾. Gegenüber der Ausgangsverbindung **1** sind sie nach höheren Wellenzahlen verschoben⁶⁾. Die Lage der Banden für die C=C- und P=S-Streckschwingungen bei 1506–1520 bzw. 525 cm⁻¹ sprechen für erhebliche lokalisierte Doppelbindungsanteile in diesen Bindungen, entsprechend einer Metallacyclopentadien-Struktur¹⁵⁾. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (in Toluol) der Verbindungen **3a–d** sind vom AX-Typ. |³J_{PP} + ⁴J_{PP}| ist mit 50 Hz überraschend groß, jedoch erheblich kleiner als ²J_{PP} in **1** (92 Hz).

Die Zuordnung der protonenbindenden Kohlenstoffatome in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **7a**, **8** und **9** gelingt durch Multiplizitätenselektion mit der DEPT-Sequenz. Die quartären C-Atome und die Konnektivität des Kohlenstoffgerüsts wurden unter Ausnutzung der Fernkopplung ²J_{CH} und ³J_{CH} durch ein an **8** durchgeführtes H,C-COLOC-Experiment¹⁶⁾ bestimmt. Im Bereich der quartären Kohlenstoffatome korreliert nur C-4 bei 113.8 ppm mit der CH-Funktion und mit den CH₃-Protonen aufgrund einer ³J_{CH}-Kopplung. Die Atome C-2, C-3 und der zum Phosphor α-ständige Carbonylkohlenstoff zeigen nur Fernwechselwirkungen zum CH-Proton, während C-5 nur mit den CH₃-Protonen koppelt. Ferner erkennt man eine ³J_{CH}-Wechselwirkung der Methoxyprotonen über den Sauerstoff zum Carbonylkohlenstoff bei 164.7 ppm. Während das Kohlenstoffatom C-3 im ¹³C-NMR-Spektrum von **8** durch eine ²J_{PC}- und ²J_{CH}-Kopplung ein Dublett von Dubletts liefert, zeigt sich beim Isomer **9** zusätzlich die ³J_{CH}-Wechselwirkung durch die Methylgruppe. Bei allen drei Furanderivaten **7a**, **8**, **9** sind die ¹³C-Signale der Methoxy- bzw. Ethoxygruppe an C-2 gegenüber den Methyl- bzw. Ethylestergruppen tiefelfeldverschoben^{17,18)}. Die Verknüpfung von C-2 mit C-5 über den Sauerstoff und damit die unerwartete Furanstruktur wird bekräftigt durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe C-4 und C-5 mit denen von 2-Methylfuran¹⁹⁾ bzw. C-2 und C-3 in **7a**, **8** und **9** mit denen von 2-Methoxyfuran¹⁸⁾.

Struktur von 3b

Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** schließt die Lücke in der schon bekannten Reihe der Thiaphosphametallacyclopentadiene von Mangan⁸⁾, Eisen²⁾ und Nickel⁴⁾. Hierin besitzen Mangan und Eisen oktaedrische Koordination, Cobalt weist erwartungsgemäß einen trigonal-bipyramidalen Bau auf (vgl. Abb. 1), während man bei Nickel eine tetraedrische Koordinationsgeometrie findet. Mit Ausnahme der Abstände und Winkel in der Umgebung des Metalls stim-

men die Strukturparameter in den genannten Fünfringen nahezu überein. So verfügen die P–S- und C(3)–C(4)-Kontakte über signifikante π -Bindungsanteile und die Winkel an C(4) sind gegenüber dem Erwartungswert aufgeweitet, diejenigen an C(3) dagegen verkleinert (vgl. Tab. 1). In Abhängigkeit von den verschiedenen Koordinationspolyedern beobachtet man in der Reihe der Thiaphosphametalacyclopentadiene bemerkenswerte Unterschiede beim endocyclischen Winkel am Metall. Im Falle der Mangan-⁸⁾ und Eisenverbindung²⁾ beträgt er 87.4°, bei Cobalt 90.3° (**3b**) und bei Nickel⁴⁾ 94.3°. Am deutlichsten tritt die Deformation des

Koordinationspolyeders am Cobalt (**3b**) beim C(1)–Co–C(2)-Winkel in Erscheinung. Die Metall-Schwefel-Bindung ist im Thiaphosphamanganacyclopentadien⁸⁾ mit 240.4 pm am längsten und in der entsprechenden Nickelverbindung⁴⁾ mit 219.4 pm am kürzesten, während sie sich im eisenhaltigen Ring²⁾ und in **3b** mit 235.6 und 236.1 pm nur wenig unterhalb des Mn–S-Abstandes im Manganheterocyclen⁸⁾ befindet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturuntersuchung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung von Argon diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel²⁰⁾. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12, FT-Spektrometer Bruker IFS 114c und IFS 48. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00 bzw. 80.13, 20.11 bzw. 20.15 und 32.39 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O oder 1proz. Phosphorsäure/[D₆]Aceton; Meßbedingungen für das H,C-COLOC-Spektrum¹⁶⁾: 100 mg **8** in 0.5 ml C₆D₆, 64 Experimente zu je 512 Scans mit 4 K Datenpunkten, Relaxationsdelay: 4 s, $\Delta_1 = 100$ ms, $\Delta_2 = 50$ ms; Spektrale Breiten in F 2: 3623 Hz, in F 1: 600 Hz). – ¹H-NMR-Spektren von **3c** und **3d**: Bruker Cryospec WM 400 (int. Standard TMS). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. – Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310–25) Li-Chroprep Si 60 (40–63) (Fa. Merck); Düramat-Pumpe (Fa. CFG) sowie UV-Detektor Typ 6 mit Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 (Fa. ISCO). – Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, Mo-K _{α} -Strahlung) mit Rechner PDP 11/60 der Fa. DEC.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 3a–d: Zu einer Lösung von **1**⁶⁾ und PPh₃ in 70 ml Toluol wird bei 55°C innerhalb 1 h eine solche von **2** in 20 ml Toluol getropft. Man läßt weitere 2 h reagieren, engt die Reaktionslösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens ein, setzt unter Rühren 250 ml Methylcyclohexan zu, filtriert (P4) und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 20 ml Toluol und 80 ml Ethanol auf, filtriert die entstehende Lösung vom bei –5°C entstehenden Niederschlag ab (P4) und engt sie i. Vak. vollständig ein. Den verbleibenden Rest löst man in 3 ml Toluol, fügt 30 ml Ethanol hinzu und lagert die Lösung 24 h bei –5°C. Nach Filtrieren (P4) kristallisiert das Rohprodukt bei –30°C. Man filtriert (P4) abermals und nimmt den Rückstand in 15 ml Toluol und 45 ml Methylcyclohexan auf. Nach Abfiltrieren (P4) von einem feinen Niederschlag kristallisieren bei –5°C die analysenreinen Heterocyclen **3a–d**.

1. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphan)-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethyl-

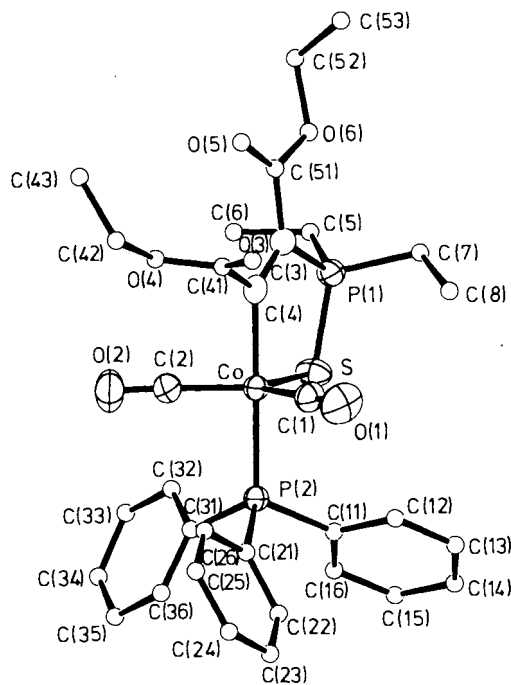


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3b**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **3b** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co–S	236.1(1)	P(1)–C(3)	179.7(5)
Co–P(2)	221.9(1)	C(3)–C(4)	137.0(5)
Co–C(1)	175.5(4)	C(1)–O(1)	114.5(5)
Co–C(4)	194.3(3)	C(2)–O(2)	113.9(6)
S–P(1)	198.9(1)		
Atome	Winkel	Atome	Winkel
S–Co–P(2)	88.4(1)	P(1)–C(3)–C(4)	116.4(4)
S–Co–C(1)	113.9(2)	Co–C(4)–C(3)	126.2(4)
S–Co–C(2)	117.5(2)	S–P(1)–C(5)	110.6(2)
S–Co–C(4)	90.3(1)	S–P(1)–C(7)	112.5(1)
P(2)–Co–C(1)	91.5(1)	C(3)–P(1)–C(5)	113.9(2)
P(2)–Co–C(2)	89.9(1)	C(3)–P(1)–C(7)	108.7(2)
P(2)–Co–C(4)	178.5(1)	C(5)–P(1)–C(7)	104.9(2)
C(1)–Co–C(2)	128.7(2)	Co–C(1)–O(1)	176.0(5)
Co–S–P(1)	99.3(1)	Co–C(2)–O(2)	175.1(5)
S–P(1)–C(3)	106.5(1)		

ester (**3a**): Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol) PPh_3 und 514 mg (3.62 mmol) **2a**. Ausb. 121 mg (8%), Zers.-P. 69°C. – MS (FD, 8 kV): $m/z = 584$ ($\text{M} - 2\text{CO}$). – IR (Toluol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1991$ m, 1929 vs ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1720 w, 1713 w, 1678 w ($\text{C}=\text{O}$); (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1507$ w ($\text{C}=\text{C}$), 525 m ($\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.85 - 1.26$ (m, 6H, PCH_2CH_3), 1.36–2.38 (m, 4H, PCH_2CH_3), 3.30, 3.79 (2 s, je 3H, 2OCH_3), 6.8–7.9 (m, 15H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, PCH_2CH_3), 24.15 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.2$ Hz, CH_2), 48.1, 49.35 (2 s, 2OCH_3), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, C-3, -5, Ph), 130.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, C-4, Ph), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C-2, -6, Ph), 134.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44.5$ Hz, C-1, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -40°C): $\delta = 56.4$ (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PPh_3), 82.4 (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PEt_2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{CoO}_6\text{P}_2\text{S}$ (640.5) Ber. C 56.26 H 4.88 Co 9.20 S 5.01
Gef. C 55.83 H 5.08 Co 8.96 S 5.95

2. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphan)-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonylsäure-dimethylester (**3b**): Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol) PPh_3 und 616 mg (3.62 mmol) **2b**. Ausb. 340 mg (21%), Zers.-P. 68°C. – MS (FD, 8 kV): $m/z = 668$ (M^+). – IR (Toluol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1993$ m, 1930 vs ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1721 w, 1684 w, 1679 w ($\text{C}=\text{O}$); (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1504$ w ($\text{C}=\text{C}$), 525 m ($\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.77 - 1.31$ (m, 6H, PCH_2CH_3), 0.95, 1.30 (2 t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, je 3H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.35–2.45 (m, 4H, PCH_2CH_3), 3.96, 4.41 (2 q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, je 2H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 6.8–7.9 (m, 15H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.7$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, PCH_2CH_3), 14.4, 14.5 (2 s, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 24.55 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.2$ Hz, PCH_2CH_3), 60.55, 61.4 (2 s, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, C-3, -5, Ph), 129.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, $\text{CoC}=\text{C}$), 131.05 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, C-4, Ph), 133.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44.5$ Hz, C-1, Ph), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, C-2, -6, Ph), 159.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.2$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}$), 175.0, 176.5 (2 s, 2COOEt). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -40°C): $\delta = 56.5$ (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PPh_3), 82.7 (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PEt_2).

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{CoO}_6\text{P}_2\text{S}$ (668.6) Ber. C 57.49 H 5.28 Co 8.81 S 4.80
Gef. C 57.35 H 5.50 Co 8.71 S 5.07

3. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphan)-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonylsäure-diisopropylester (**3c**): Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol) PPh_3 und 716 mg (3.62 mmol) **2c**. Ausb. 97 mg (6%), Zers.-P. 73°C. – MS (FD, 8 kV): $m/z = 696$ (M^+). – IR (Toluol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1993$ m, 1931 vs ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1717 w, 1707 w, 1674 w ($\text{C}=\text{O}$); (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1520$ w ($\text{C}=\text{C}$), 524 m ($\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 0.98 - 1.11$ (m, 6H, PCH_2CH_3), 1.04 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.45 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.58–1.72, 2.08–2.23 (2 m, je 2H, PCH_2CH_3), 5.01 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.44 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.92–7.96 (m, 15H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -40°C): $\delta = 56.7$ (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PPh_3), 82.7 (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz, PEt_2).

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{CoO}_6\text{P}_2\text{S}$ (696.6) Ber. C 58.62 H 5.64 Co 8.46 S 4.60
Gef. C 58.46 H 5.58 Co 8.31 S 4.81

4. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphan)-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonylsäure-dicyclohexylester (**3d**): Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol) PPh_3 und 1.01 g (3.62 mmol) **2d**. Ausb. 150 mg (8%), Zers.-P. 83°C. – MS (FD, 8 kV): $m/z = 776$ (M^+). – IR (Toluol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1993$ m, 1929 vs ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1718 w, 1710 w, 1672 w ($\text{C}=\text{O}$); (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1507$ w ($\text{C}=\text{C}$), 523 m ($\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.07$ (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H, PCH_2CH_3), 1.2–2.3 [m, 20H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_5$], 1.61–1.73, 2.11–2.25 (2 m, je 1H, PCH_2CH_3), 4.86, 5.35 [2 m, je 1H, $2\text{CH}(\text{CH}_2)_5$], 6.95–7.85 (m, 15H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -40°C): $\delta =$

56.9 (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.4$ Hz, PPh_3), 82.6 (d, $^3J_{\text{PP}} + ^4J_{\text{PP}} = 50.4$ Hz, PEt_2).

$\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{CoO}_6\text{P}_2\text{S}$ (776.8) Ber. C 61.85 H 6.10 Co 7.59 S 4.14
Gef. C 61.92 H 6.11 Co 7.39 S 4.38

4-[(Diethylthioxophosphoranyl) (methoxycarbonyl) methyl]-5-methoxy-2,3-furandicarbonsäure-dimethylester (**7a**)

Methode a): Zu einer Lösung von 102 mg (0.16 mmol) **3a** in 10 ml Toluol fügt man 34 mg (0.24 mmol) **2a**, rührt 1 h und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 3 ml Ethylacetat und 4 ml *n*-Hexan auf, filtriert über eine 2-cm-Kieselgelsäule (Merck Si 60, 60–200 μm) und wäscht mit 10 ml *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) nach. Bei der anschließenden mitteldruckchromatographischen Reinigung mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) wird **7a** als zweite farblose Fraktion nach zwei dicht aufeinanderfolgenden roten Zonen eluiert. Farbloses Öl. Ausb. 12 mg (18%). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 406 (35, M^+), 285 (100, $\text{M} - \text{Et}_2\text{P}=\text{S}$), 257 (82, 285 – CO), 254 (22, 285 – OCH_3), 239 (7, 254 – CH_3), 211 (6, 239 – CO), 183 (9, 211 – CO), 121 (50, $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.75 - 1.35$ (m, 6H, OCH_2CH_3), 1.50–2.25 (m, 4H, PCH_2CH_3), 3.28, 3.39, 3.44 (3 s, je 3H, $3\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 4.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, 1H, CH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.1$, 6.4 (2 d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, PCH_2CH_3), 22.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 50.4$ Hz, PCH_2CH_3), 44.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.3$ Hz, C-6), 51.9, 52.4, 52.55 (3 s, $3\text{CO}_2\text{CH}_3$), 58.8 (s, OCH_3), 92.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, C-4), 127.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, C-3), 132.8 (s, C-2), 157.4 (s, $3-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 158.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.44$ Hz, C-5), 163.3 (s, $2-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 167.6 (s, CO_2CH_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 60.2$ (s).

Methode b): Zu einer Lösung von 0.50 g (1.00 mmol) **1** in 50 ml Toluol fügt man 0.57 g (4.00 mmol) **2a**, rührt 3 h und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 15 ml Ethylacetat und 23 ml *n*-Hexan auf und filtriert (P4) die Suspension. Bei der säulenchromatographischen (50 \times 2.5 cm) Aufarbeitung an Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 μm , Akt. I, Elutionsmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2) befindet sich **7a** in der dritten, farblosen Fraktion. Weitere mitteldruckchromatographische Reinigung mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) liefert analysenreines **7a** (5. Fraktion) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als farbloses Öl. Ausb. 65 mg (16%). – MS (FD, 8 kV): $m/z = 406$ (M^+). – IR (Film, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1740$ w ($\text{C}=\text{O}$), 1629 m, 1567 s ($\text{C}=\text{C}$), 582 w ($\text{P}=\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.75 - 1.35$ (m, 6H, PCH_2CH_3), 1.50–2.25 (m, 4H, PCH_2CH_3), 3.28, 3.39, 3.44 (3 s, je 3H, $3\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 4.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, 1H, CH). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 60.2$ (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{PS}$ (406.4) Ber. C 47.29 H 5.70 S 7.89
nach b) Gef. C 47.78 H 5.68 S 8.87

Das Thiophen $\overline{\text{CR}^{\text{R}}\text{CR}^{\text{R}}\text{CR}^{\text{R}}\text{CR}^{\text{R}}\text{S}}$ ($\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$)⁹⁾ befindet sich in der 4. Fraktion bei der mitteldruckchromatographischen Aufarbeitung. Ausb. 19 mg (6%), Schmp. 125°C. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (14, M^+), 285 (100, $\text{M} - \text{OCH}_3$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.22$, 3.58 (2 s, je 6H, 4OCH_3).

6. Deuterierungsversuch von **7a**: Eine Mischung aus 10 ml CH_2Cl_2 und 0.2 ml D_2O wird 5 h intensiv gerührt. In der abpipettierten CH_2Cl_2 -Phase werden 0.10 g (0.20 mmol) **1** mit 114 mg (0.80 mmol) **2a** umgesetzt. Nach 3 h wird der Lösung eine Probe zur massenspektrometrischen Untersuchung entnommen. – MS (FD, 8 kV): $m/z = 407$ (M^+) $\cong \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{DO}_8\text{PS}$.

Vorschrift zur Darstellung von 8 und 9: Zu einer Lösung von 669 mg (1.00 mmol) **3b** in 100 ml Toluol gibt man 147 mg (1.50 mmol) **2e**, rührt 5 h bei 60°C und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 15 ml Ethylacetat und 23 ml *n*-Hexan auf und filtriert (P4) die Suspension. Bei der säulenchromatogra-

phischen (50 × 2.5 cm) Aufarbeitung an Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 µm, Akt. I, Elutionsmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2) befindet sich **8** in der ersten von zwei dicht aufeinanderfolgenden roten Fraktionen, während sich **9** direkt an die zweite rote Fraktion anschließt. Durch weitere mitteldruckchromatographische Reinigung der beiden Fraktionen mit *n*-Hexan/Ethylacetat (5:1) lassen sich die analysenreinen Verbindungen **8** (6. Fraktion) und **9** (5. Fraktion) als farblose Öle gewinnen.

7. α -(Diethylthioxophosphoranyl)-2-ethoxy-4-(methoxycarbonyl)-5-methyl-3-furanessigsäure-ethylester (**8**): Ausb. 106 mg (27%). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (17, M⁺), 269 (40, M – Et₂P=S), 241 (8, 269 – CO, 269 – C₂H₄), 209 (2, 269 – HCO₂Me), 195 (100, 269 – HCO₂Et), 121 (21, Et₂P=S). – IR (Film, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1728 vs ($\overset{\curvearrowright}{C=O}$), 1650 m, 1595 s (C=C), 577 w (P=S). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.94, 1.18 (2 t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, je 3H, 2OCH₂CH₃), 0.9–1.5 (m, 6H, PCH₂CH₃), 1.5–2.4 (m, 4H, PCH₂CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 4.18 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 5.40 (d, ²J_{PH} = 17.6 Hz, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 6.5, 7.0 (2 d, ²J_{PC} = 4.8, ²J_{PC} = 4.4 Hz, PCH₂CH₃)²¹), 14.1 (q, ¹J_{CH} = 129.4 Hz, CH₃, qt, ¹J_{CH} = 126.9, ²J_{CH} = 3.0 Hz, OCH₂CH₃), 15.15 (qt, ¹J_{CH} = 126.6, ²J_{CH} = 2.7 Hz, OCH₂CH₃), 23.8, 24.0 (2 d, ¹J_{PC} = 51.4, ¹J_{PC} = 50.0 Hz, PCH₂CH₃)²¹), 43.5 (dd, ¹J_{CH} = 125.6, ¹J_{PC} = 42.1 Hz, C-6), 50.7 (q, ¹J_{CH} = 146.9 Hz, CO₂CH₃), 61.4 (tq, ¹J_{CH} = 147.5, ²J_{CH} = 4.5 Hz, CO₂CH₂CH₃), 69.4 (tq, ¹J_{CH} = 147.7, ²J_{CH} = 4.5 Hz, OCH₂CH₃), 92.45 (dd, ²J_{CH} = 8.9, ²J_{PC} = 4.9 Hz, C-3), 113.9 (d, ³J_{PC} = 2.6 Hz, C-4)²¹), 150.2 (q, ²J_{CH} = 7.6 Hz, C-5), 157.0 (d, ³J_{PC} = 6.6 Hz, C-2)²¹), 164.8 (m, CO₂CH₃), 168.4 (dt, ²J_{CH} = 8.9, ³J_{CH} = 3.14 Hz, CO₂CH₂CH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ = 59.5 (s).

C₁₇H₂₇O₆PS (390.4) Ber. C 52.30 H 6.97 S 8.21
Gef. C 52.70 H 7.25 S 8.61

8. α -(Diethylthioxophosphoranyl)-2-ethoxy-5-(methoxycarbonyl)-4-methyl-3-furanessigsäure-ethylester (**9**): Ausb. 85 mg (22%). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (30, M⁺), 269 (94, M – Et₂P=S), 241 (81, 269 – CO), 211 (15, 241 – C₂H₆), 209 (20, 269 – HCO₂Me), 195 (100, 269 – HCO₂Et), 183 (28, 269 – CHCO₂Et), 121 (36, Et₂P=S). – IR (Film, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1720 vs ($\overset{\curvearrowright}{C=O}$), 1624 m, 1563 s (C=C), 584 w (P=S). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.92, 0.93 (2 t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, je 3H, 2OCH₂CH₃), 0.8–1.4 (m, 6H, PCH₂CH₃), 1.4–2.4 (m, 4H, PCH₂CH₃), 2.67 (s, 3H, CH₃), 3.50 (s, 3H, OCH₃), 3.94 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, 2OCH₂CH₃), 4.21 (d, ²J_{PH} = 16.1 Hz, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.4, 6.85 (2 d, ²J_{PC} = 4.2, ²J_{PC} = 4.4 Hz, PCH₂CH₃)²¹), 12.1 (q, ¹J_{CH} = 129.5 Hz, CH₃), 14.0 (qt, ¹J_{CH} = 127.1, ²J_{CH} = 4.8 Hz, OCH₂CH₃), 14.7 (qt, ¹J_{CH} = 127.1, ²J_{CH} = 4.8 Hz, OCH₂CH₃), 23.45, 24.0 (2 d, ¹J_{PC} = 51.18, ¹J_{PC} = 49.8 Hz, PCH₂CH₃)²¹), 44.9 (dd, ¹J_{CH} = 124.4, ¹J_{PC} = 42.3 Hz, C-6), 50.6 (q, ¹J_{CH} = 146.51 Hz, OCH₃), 61.7 (tq, ¹J_{CH} = 147.0, ²J_{CH} = 4.5 Hz, CO₂CH₂CH₃), 67.4 (tq, ¹J_{CH} = 148.3, ²J_{CH} = 4.5 Hz, OCH₂CH₃), 94.2 (d, ²J_{PC} = 4.63 Hz, C-3)²¹), 131.9 (q, ³J_{CH} = 5.3 Hz, C-5), 135.4 (m, ²J_{CH} = 7.9, ³J_{PC} = 2.42 Hz, C-4), 158.5 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz, C-2)²¹), 159.3 (q, ³J_{CH} = 3.5 Hz, CO₂CH₃), 167.6 (dt, ²J_{CH} = 8.8, ³J_{CH} = 3.1 Hz, CO₂CH₂CH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ = 58.7 (s).

C₁₇H₂₇O₆PS (390.4) Ber. C 52.30 H 6.97 S 8.21
Gef. C 52.51 H 7.08 S 8.06

Röntgenstrukturanalyse von **3b**²²: Einkristalle von **3b** mit den Abmessungen 0.15 × 0.15 × 0.3 mm wurden aus Toluol erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Formel C₃₂H₃₅CoO₆P₂S, Molmasse 668.58, Raumgruppe P $\bar{1}$, Gitterkonstanten a = 1284.9(4), b = 1411.9(4), c = 955.3(3) pm, α =

99.50(3), β = 107.13(3), γ = 76.95(3)°, Zellvolumen V = 1604.4 × 10⁶ pm³, Dichte $d_{\text{ber.}}$ = 1.384 g/cm³, Formeleinheiten Z = 2, $F(000)$ = 696, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 7.3 cm⁻¹, Strahlung Mo-K α (Graphitmonochromator, λ = 0.71073 Å), Meßbereich Θ_{max} = 24°, Scan ω/Θ , Scangeschwindigkeit variabel, h, k, l – 14 → 14, – 16 → 16, 0 → 10, Gesamtzahl der Reflexe 5349, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 4496, verfeinerte Parameter 379, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Es wurde P $\bar{1}$ als trikline Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden²³ und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen²⁴ vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)²⁵ durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen der Phenylgruppen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich der endgültige R -Wert von 0.0414 (R_w = 0.051). Die Lageparameter von **3b** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [Å²] der Atome von **3b**. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co	0.98588(4)	0.74169(4)	0.28589(5)	0.0255(2)
S	1.02623(8)	0.79869(8)	0.0925(1)	0.0400(6)
P(1)	0.87279(8)	0.85196(8)	-0.0199(1)	0.0326(5)
P(2)	1.16684(8)	0.70572(7)	0.3902(1)	0.0253(4)
O(1)	0.9538(3)	0.8874(3)	0.5290(4)	0.060(2)
O(2)	0.9744(3)	0.5379(3)	0.2674(6)	0.087(4)
O(3)	0.7194(2)	0.8077(2)	0.3602(3)	0.053(2)
O(4)	0.7398(2)	0.6576(2)	0.2362(3)	0.046(1)
O(5)	0.5931(2)	0.7984(2)	0.0277(3)	0.049(2)
O(6)	0.6350(2)	0.8705(2)	-0.1362(3)	0.052(2)
C(1)	0.9673(3)	0.8323(3)	0.4308(4)	0.036(2)
C(2)	0.9784(3)	0.6178(3)	0.2683(5)	0.042(3)
C(3)	0.7810(3)	0.8129(3)	0.0595(4)	0.031(2)
C(4)	0.8282(3)	0.7723(3)	0.1895(4)	0.029(2)
C(5)	0.8525(4)	0.8128(4)	-0.2164(5)	0.052(3)
C(6)	0.8526(5)	0.7031(4)	-0.2550(6)	0.073(3)
C(7)	0.8439(4)	0.9848(3)	-0.0062(5)	0.048(3)
C(8)	0.8716(5)	1.0316(4)	0.1555(7)	0.068(4)
C(11)	1.2468(3)	0.7943(3)	0.3764(4)	0.029(2)
C(12)	1.2149(3)	0.8916(3)	0.4267(5)	0.040(2)
C(13)	1.2755(4)	0.9611(3)	0.4248(5)	0.047(2)
C(14)	1.3661(4)	0.9335(3)	0.3692(6)	0.060(3)
C(15)	1.3969(4)	0.8381(4)	0.3152(6)	0.073(3)
C(16)	1.3379(4)	0.7678(3)	0.3198(5)	0.050(2)
C(21)	1.2062(3)	0.6964(3)	0.5887(4)	0.028(2)
C(22)	1.3008(3)	0.7255(3)	0.6807(5)	0.044(2)
C(23)	1.3294(4)	0.7180(4)	0.8314(5)	0.050(3)
C(24)	1.2630(4)	0.6808(4)	0.8883(5)	0.052(3)
C(25)	1.1696(4)	0.6505(4)	0.7982(5)	0.055(3)
C(26)	1.1403(3)	0.6587(3)	0.6477(5)	0.044(2)
C(31)	1.2386(3)	0.5905(3)	0.3161(4)	0.030(2)
C(32)	1.2042(4)	0.5609(3)	0.1660(4)	0.039(2)
C(33)	1.2625(4)	0.4777(3)	0.1037(5)	0.050(3)
C(34)	1.3537(4)	0.4234(3)	0.1903(6)	0.054(3)
C(35)	1.3864(4)	0.4498(3)	0.3404(6)	0.049(3)
C(36)	1.3290(3)	0.5332(3)	0.4027(5)	0.063(2)
C(41)	0.7542(3)	0.7505(3)	0.2701(4)	0.075(3)
C(42)	0.6737(4)	0.6245(4)	0.3140(6)	0.075(3)
C(43)	0.5795(4)	0.5880(4)	0.2019(7)	0.083(4)
C(51)	0.6609(3)	0.8261(3)	-0.0113(5)	0.036(2)
C(52)	0.5226(4)	0.8716(4)	-0.2362(6)	0.055(3)
C(53)	0.4432(5)	0.9585(5)	-0.1906(7)	0.077(4)

CAS-Registry-Nummern

1: 112792-44-6 / 2a: 762-42-5 / 2b: 762-21-0 / 2c: 14447-03-1 / 2d: 79866-97-0 / 2e: 23326-27-4 / 3a: 116928-16-6 / 3b: 116928-17-7 / 3c: 116928-18-8 / 3d: 116928-19-9 / 7a: 116928-12-2 / [D:]7a: 116928-13-3 / 8: 116928-14-4 / 9: 116928-15-5 / Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester: 6579-15-3

- ¹ LX. Mitteilung: E. Lindner, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1421.
- ² E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 523; *Chem. Ber.* **118** (1985) 1398.
- ³ E. Lindner, V. Käss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁴ E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **116** (1983) 46; E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) C37.
- ⁵ E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.
- ⁶ E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1075.
- ⁷ H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248; H. Bönemann, W. Brijoux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 635; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1616; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. v. Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231; Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2715; P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Ronca, *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 337; P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, A. Minutillo, *ibid.* **40** (1987) 359; G. P. Chiusoli, *ibid.* **41** (1987) 75.
- ⁸ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93** (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 787; *Chem. Ber.* **114** (1981) 3281.
- ⁹ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93** (1981) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 788; *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41.
- ¹⁰ D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1666; Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *ibid.* **105** (1983) 1907; H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 157; P. Binger, R. Milcarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Reitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 637.
- ¹¹ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91** (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 534.
- ¹² J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, A. A. Aradi, C. Krüger, M. J. Romão, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 624; J. J. Eisch, J. E. Galle, A. A. Aradi, M. P. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 399; H. Hoberg, E. Hernandez, D. Guhl, *ibid.* **339** (1988) 213; H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, T.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **99** (1987) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 771; H. Hoberg, S. Groß, A. Milchereit, *ibid.* **99** (1987) 567; **26** (1987) 571; E. Hernandez, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 245.
- ¹³ J. Seibl, *Massenspektrometrie*, 2. Aufl., Akademische Verlagsgemeinschaft, Frankfurt am Main 1974.
- ¹⁴ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 739, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- ¹⁵ D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 39.
- ¹⁶ H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* **57** (1984) 331.
- ¹⁷ J. A. Pinock, A. A. Moutsokapas, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 979.
- ¹⁸ E. Taskinen, M.-L. Pentikäinen, *Tetrahedron* **34** (1978) 2365.
- ¹⁹ T. F. Page, T. Alger, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5333.
- ²⁰ H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- ²¹ Aus ¹³C{¹H}-NMR-Spektren entnommen.
- ²² Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53126, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²³ G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- ²⁴ Structure Determination Package (VAXSDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- ²⁵ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[193/88]