

Unabhängige Mechanismen der Cyclocotrimerisierung von Thiophosphinitomangan-Komplexen mit Alkinen. — Ein einfacher Zugang zu fünfgliedrigen Heterocyclen

Ekkehard Lindner*, Volker Käss und Hermann A. Mayer

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

Eingegangen am 20. Oktober 1989

Key Words: Thiophosphinitomanganese complexes / Cyclocotrimerization / Thiophenes / Furans / Phospholes

Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXIX¹⁾. — Independent Mechanisms of the Cyclocotrimerization of Thiophosphinito Manganese Complexes with Alkynes. — An Easy Access to Five-Membered Heterocycles

In solution the dimeric thiophosphinitomanganese complexes $[(OC)_4Mn(\mu-S\equiv PR_2)]_2$ [$R^1 = Me$ (1), Et (2), nPr (3)] are in equilibrium with the monomeric species $(OC)_4Mn(\eta^2-S\equiv PR_2)$ (4–6). For $R^1 = iPr$ (7) and Cy (8) the complexes $(OC)_4Mn(\eta^2-S\equiv PR_2)$ are kinetically stabilized. In THF 4–8 react with different activated alkynes $R^2C\equiv CR^2$ to form the *S*-isomeric five-membered heterocycles $(OC)_4Mn-S\equiv PR_2-CR^2=CR^2$ (11a, b, e–i). With additional alkynes $R^3C\equiv CR^4$, 11a, b, e–i are transformed into the thiaphosphamanganabicycloheptadienes 12a–i. The less activated alkyne $HC\equiv CCO_2Me$ inserts regio-specifically into the Mn–C bond of 11a, b. The course of the reaction of 7, 8 with activated alkynes is strongly dependent on the polarity of the solvent. In THF the *P*-isomeric five-

membered heterocycles $(OC)_4Mn-R_2^1P-S-CR^2=CR^2$ (10g to i) are also obtained. In *n*-hexane, the *P*-isomeric seven-membered thiaphosphamanganacycloheptadienes $(OC)_4Mn-R_2^1P-S-CR^2=CR^2-CR^2=CR^2$ (14g–k) are formed in a [2 + 2 + 2] cycloaddition of 7, 8 to two molecules of $R^2C\equiv CR^2$. At elevated temperatures 14g–k eliminate CO with formation of the bicyclic compounds 12g–k. The action of $MeC\equiv CCO_2Me$ on 8 affords the seven-membered ring 15 in a regio-specific [2 + 2 + 2] cycloaddition. 12a–d, h, i and 15 are starting compounds for easy access to the different substituted thiophenes 17, 18a–d, furans 19h, i, and the phosphole complexes 20a, b, h, i.

Komplexe der frühen²⁾ und späten³⁾ Übergangsmetalle spielen eine wichtige Rolle in der Cyclotrimerisierung von Alkinen und der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Heteroalkinen. Im Mittelpunkt stehen dabei Metallacyclopentadiene, welche Ausgangspunkt für die Synthese von hochsubstituierten Benzolderivaten³⁾ und Heterocyclen⁴⁾ sind. Da sich die $P\equiv S$ -Funktion wegen vergleichbarer Atomradien und Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel wie ein Alkin verhält, wurde in zahlreichen Arbeiten deren Cyclocotrimerisierung mit elektronenarmen Alkinen untersucht^{5–14)}.

Bei der Umsetzung von Alkinen mit Metallacyclopentadienen werden zwei verschiedene Reaktionsabläufe diskutiert¹⁵⁾. Entweder erfolgt formale Insertion des Alkins in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung zu Metallacycloheptatrienen oder durch Cycloaddition zu Metallbicycloheptadienen. Alternativ dazu ist auch eine direkte Diels-Alder-Cycloaddition ohne vorherige Koordination des Alkins an das Metall möglich. Sie tritt vor allem bei stark aktivierten Alkinen auf. Auf beiden Wegen besteht der letzte Schritt aus einer reduktiven Eliminierung des Aromaten und Freisetzung des koordinativ ungesättigten Metallkomplexrumpfes.

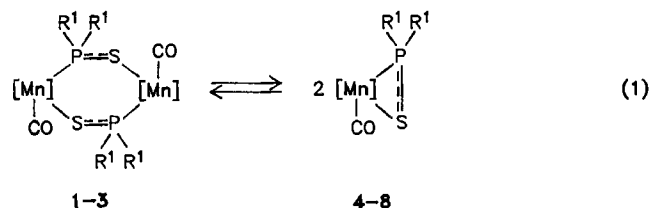
Ausgehend von reaktiven Thiophosphinitomangan-Komplexen, die in Abhängigkeit des sterischen Anspruches der Phosphor-gebundenen Substituenten als monomere (η^2 -

$R_2P\equiv S$)- oder dimere ($\mu-R_2P\equiv S$)-Komplexe vorliegen¹⁶⁾, erhält man mit Alkinen Thiaphosphamanganacyclopentadiene und -bicycloheptadiene. Kürzlich fanden wir einen zweiten, vom ersten unabhängigen Mechanismus der Cyclocotrimerisierung der $R_2P\equiv S$ -Einheit mit Alkinen, bei dem im Rahmen einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition als reaktive Zwischenstufe ein Thiaphosphamanganacycloheptadien auftritt¹²⁾. Ziel der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen, in welcher Weise Parameter wie Polarität des Lösungsmittels und Art der Phosphor-gebundenen Substituenten die Reaktionsabläufe beeinflussen. Darüber hinaus wird überprüft, inwieweit sich die Cyclocotrimerisierung der Thiophosphinito-Bausteine mit Alkinen zur Darstellung hochsubstituierter fünfgliedriger Heterocyclen wie Thiophene, Furane und Phospholkomplexe eignet.

Resultate und Diskussion

Startverbindungen für die Cyclocotrimerisierung der $R_2P\equiv S$ -Funktion mit Alkinen sind die η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplexe 4–8^{7,8,12–14,16)} [Gl. (1)], die nur mit sperrigen Substituenten am Phosphor stabilisiert werden können¹⁶⁾. Für kleinere Alkylreste besteht ein Gleichgewicht zwischen den Dimeren 1–3 und den Monomeren 4–6^{7,8,16)}. Letztere lassen sich jedoch mit aktivierten Alkinen abfangen.

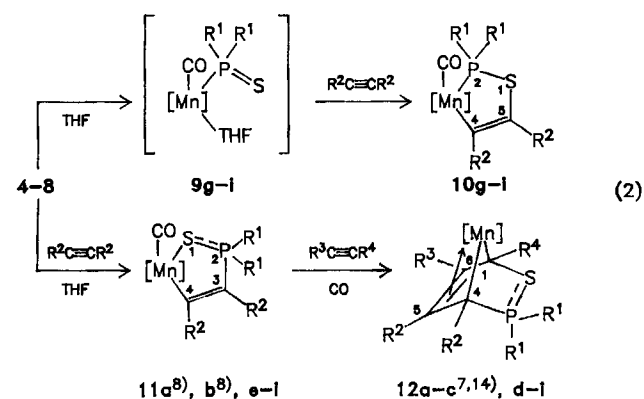
In Abhängigkeit von der Art der Substituenten am Phosphor und der Polarität des Solvens reagieren die η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplexe **4–8** in unterschiedlicher Weise mit Alkinen.



R ¹	Me	Et	<i>n</i> Pr	<i>i</i> Pr	Cy
	1	2	3		
	4	5	6	7	8

Cy = *cyclo*-C₆H₁₁

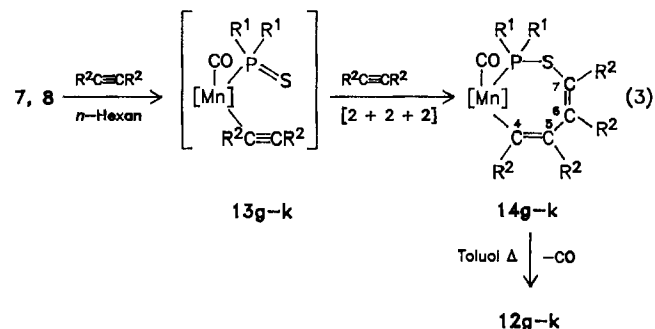
[Mn] = Mn(CO)₃



R ⁴	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ <i>i</i> Pr	CO ₂ Cy	CO ₂ Me	CO ₂ Me	
R ³	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ <i>i</i> Pr	CO ₂ Cy	H	H	
R ¹	R ²	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ <i>i</i> Pr	CO ₂ Cy	CO ₂ Me	CO ₂ Me
Me	a	b			c	d	
Et	e						
<i>n</i> Pr	f						
<i>i</i> Pr	g						
Cy	h	i	j	k			

Arbeitet man in THF als Lösungsmittel [Gl. (2)], so beobachtet man eine formale Insertion der Alkine bevorzugt in die Mangan-Phosphor-Bindung unter Bildung der Thiaphosphamanganacyclopentadiene **11 a, b, e–i**. Mit weiterem Alkin, das anders substituiert sein kann als das zuerst eintretende Acetylen, erfolgt Weiterreaktion zu den Thiaphosphamanganabicycloheptadienen **12 a–i**. Der bisher schon bekannte Weg der Cyclocotrimerisierung läßt sich bereits bei geringem CO-Druck blockieren, eine Diels-Alder-Cycloaddition von **4–8** mit freiem, aktiviertem Acetylen findet also nicht statt. Dies spricht dafür, daß das Alkin primär unter Öffnung der Mangan-Phosphor-Bindung in die Koordinationssphäre des Mangans unter Stabilisierung des 16-Elektronen-Komplexrumpfes eintritt. Sodann erfolgt unter Ringschluß Knüpfung der P–C(Alkin)-Bindung. Als Ne-

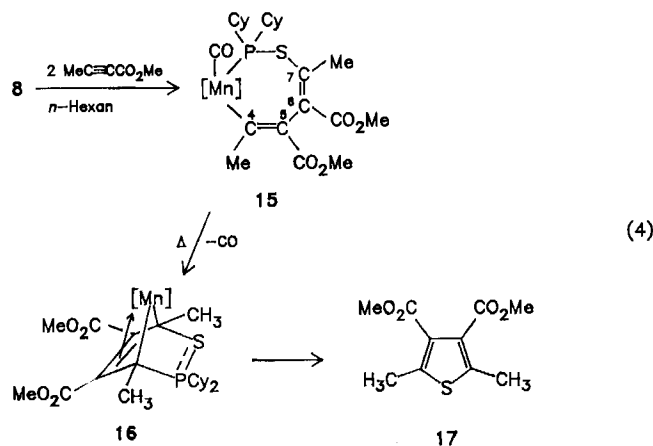
benprodukte werden bei der Umsetzung von **7, 8** mit Alkinen die *P*-isomeren Thiaphosphamanganacyclopentene **10 g–i** beobachtet. Offensichtlich wird bei sterisch anspruchsvollen Resten am Phosphor alternativ die Mangan-Schwefel-Bindung geöffnet, wobei sich vermutlich intermediär das 16-Elektronen-Fragment durch THF zu **9 g–i** stabilisiert. Am Beispiel von **8** ließ sich die Öffnung durch CO-Addition nachweisen¹⁶⁾. Die Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß beim Arbeiten in unpolaren Solventien wie *n*-Hexan die Heterocyclen **10 g–i** nicht auftreten, sondern eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition der P=S-Einheit mit zwei Alkinmolekülen stattfindet. Hierbei wird der 16-Elektronen-Komplex durch ein Alkinmolekül stabilisiert. Läßt man auf die η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplexe **7, 8** Alkine einwirken [Gl. (3)], so wird mit **13 g–k** diese Stufe wahrscheinlich durchlaufen, wobei mit einem zweiten Alkinmolekül im Sinne der erwähnten [2 + 2 + 2]-Cycloaddition die Thiaphosphamanganacycloheptadiene **14 g–k** auftreten. Dieser Weg wird allerdings wiederum nur beschritten, wenn sich am Phosphor sterisch anspruchsvolle Reste wie Isopropyl oder Cyclohexyl befinden, die den Alkinangriff erschweren. Mit kleineren Substituenten bilden sich unabhängig vom Solvens nur die Produkte **11** und **12**. Die Heterocyclen **14 g–k** lagern sich beim Erwärmen in Toluol unter CO-Verlust quantitativ in die Thiaphosphamanganabicycloheptadiene **12 g–k** um. Dagegen erweisen sich die Thiaphosphamanganacyclopentene **10 g–i** gegenüber weiterem Alkin als inert.



Eine an **10 h** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^{17,18)} weist wegen starker Absorptionseffekte und schlechter Kristallqualität verhältnismäßig große Abweichungen in Abständen und Winkeln der Cyclohexylgruppen auf. Trotzdem läßt sich die Fünfringstruktur bestätigen, wobei das Thiaphosphamanganacyclopenten-Gerüst nicht eben ist, sondern in einer Envelope-Konformation mit Phosphor an der Spitze vorliegt. Der P=S-Abstand von 210.2(2) pm befindet sich in der Nähe einer P–S-Einfachbindung, die C=C-Distanz von 134.7(6) pm entspricht genau dem Erwartungswert für C=C-Doppelbindungen. Ein Kalottenmodell¹⁹⁾ der Verbindung zeigt, daß ein Alkinangriff auf die Mangan-Phosphor-Bindung infolge starker sterischer Abschirmung durch die sperrigen Cyclohexylgruppen nicht möglich ist. Die voluminösen Phosphor-Substituenten führen auch zu einer Abwinkelung der axialen Metallcarbonyl-Gruppen. Diese Wechselwirkung bewirkt eine eingeschränkte Rotation der

Cyclohexylgruppen, was sich auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dadurch bemerkbar macht, daß alle ^{13}C -Kerne bei unterschiedlichem Feld absorbieren. Im Vergleich dazu zeigt die Struktur des Thiophosphametalacyclopentadiens **11a**⁸⁾ bei Koordination des Schwefels an das Metall in einem ebenen Fünfring deutlich verkürzte $\text{P}=\text{S}$ -Abstände.

Der η^2 -Thiophosphinitomangan-Komplex **8** ermöglicht erstmals auch den Einsatz weniger stark aktivierter Alkine [Gl. (4)]. Mit dem Butinsäure-methylester $\text{MeC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$ erhält man in einer regio-spezifischen $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition das Thiophosphamanganacycloheptadien **15**. Die Ermittlung der wahrscheinlichen Struktur erfolgte durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit Literaturdaten²⁰⁾. Eine Strukturaufklärung über Pulsexperimente scheitert an zu kleinen Kopplungskonstanten und den sehr kurzen Relaxationszeiten. Durch Gated-Decoupling-Spektren gelingt jedoch die Ermittlung der ^{13}C -Signale der beiden Methylgruppen, die um mehr als 6 ppm voneinander getrennt sind und von denen ein C-Atom mit ^{31}P koppelt. Die Methylprotonen-Resonanzen unterscheiden sich um mehr als 0.5 ppm. Bei den quartären C-Atomen kann das Dublett bei $\delta = 153.5$ aufgrund der relativ großen Linienbreite dem Mn-benachbarten C-4-Atom zugeordnet werden. Zwei nahe beieinander liegende Dubletts bei $\delta = 137.5$ und 140.2 sind auf zwei olefinische C-Atome in ähnlicher Umgebung zurückzuführen, weshalb sie den Atomen C-5, C-6 zugeordnet werden.

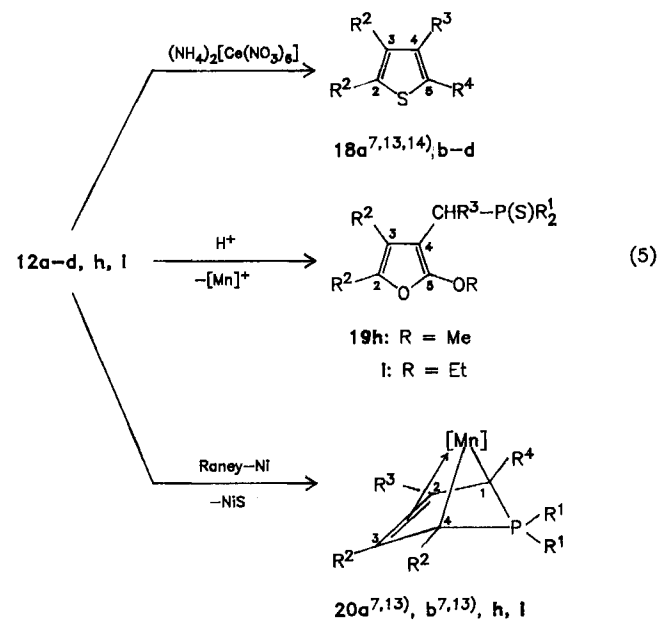


Die thermische Umwandlung von **15** in das Thiophosphamanganabicycloheptadien **16** verläuft uneinheitlich. **16** wird nur in geringer Ausbeute isoliert, da unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen bereits Zersetzung eintritt und das Thiophen **17** gebildet wird^{21,22)}.

Führt man die Cyclocotrimerisierung von **8** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in THF bei 20°C durch, so findet man nach säulenchromatographischer Trennung des Reaktionsgemisches bei -20°C eine weitere, thermisch ziemlich labile reaktive Zwischenstufe. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF) zeigt sie ein scharfes Singulett bei $\delta = 85$. Dies deutet darauf hin, daß der Phosphor nicht an das Mangan gebunden ist. Drei Absorptionen bei 2025, 1932

und 1903 cm^{-1} (CCl_4) in den IR-Spektren dieser Verbindung sprechen für eine meridionale Anordnung der CO-Liganden. Außerdem beobachtet man zwei Keto- $(>\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen bei 1745 und 1728 cm^{-1} für die Estergruppen. Eine weitere Bande bei 1644 cm^{-1} wird auf eine η^2 -koordinierte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zurückgeführt. FD-Massenspektren und die Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren (C_6D_6) deuten auf die Zusammensetzung $[(\text{OC})_3\text{Mn}-\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me})_2]$ hin. Schon oberhalb 20°C wandelt sich diese Zwischenstufe quantitativ in **12h** um. Diese Ergebnisse erhärten die Vermutung, daß es sich hierbei um den Fünfring **11h** handelt, in dem ein CO-Ligand durch ein Alkin ausgetauscht ist.

Der letzte Schritt der Cyclotrimerisierung von Alkinen bzw. der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen stellt die reduktive Eliminierung des organischen Substrats dar^{3,4,15)}. Bei katalytischen Prozessen steht die metallorganische Komponente für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung^{3,4)}. Die Freisetzung der organischen Spezies wird zum Teil aber auch erst durch Zusatz bestimmter Liganden oder Oxidationsmittels erzwungen²³⁾. Während die beschriebene Cyclocotrimerisierung von Thiophosphiniten mit Alkinen über vergleichbare Zwischenstufen erfolgt wie die Cyclocotrimerisierung von Alkinen^{3,15)}, gelingt die Abspaltung des metallorganischen Komplexrumpfes aus **12a-k** mit Hilfe von Cer(IV)-Komplexen unter Freisetzung des Cyclocotrimerisates nicht in dieser Weise. Vielmehr wird der Bildung eines sechsgliedrigen Heterocyclen durch Ringverengung ausgewichen [Gl. (5)]. Mit dem Metallfragment wird auch die PR_2 -Gruppe eliminiert, so daß man in annähernd quantitativer Ausbeute die hochsubstituierten Thiophene **18a-d** erhält. Triebfeder dieser Reaktion ist die Stabilität des entstehenden aromatischen Fünfring-Gerüsts.



Isoliert man die bei der Umsetzung von **1** mit Alkinen anfallenden Thiophosphamanganacyclopentadiene **11a,b** und setzt sie mit anderen, verschieden substituierten Alkinen um, wobei hier auch weniger stark aktivierte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Drei-

fachbindungssysteme verwendbar sind, so entstehen durch regiospezifische Einschiebung in die Mn–C-Bindung die unsymmetrisch substituierten Thiaphosphamanganabicycloheptadiene **12c,d**, aus denen sich die auf herkömmlichen Wegen nicht oder nur schwer²⁴⁾ zugänglichen Thiophene **18c,d** freisetzen lassen. Der eingeschlagene Weg führt also auch zu Thiophenen, welche nicht nur Estergruppen enthalten.

Andererseits besteht auch die Möglichkeit der hydrolytischen Abspaltung des Metallkomplexfragmentes, wie am Beispiel von **12h,i** gezeigt werden konnte. Der Protoneninduzierte Bruch der C–S-Bindung führt zu einer Umlagerung, an deren Ende ein Ringschluß steht, an dem eine der Ester-carbonylgruppen beteiligt ist. Auf diese Weise entstehen Furanderivate, die als weiteren Substituenten in einer Seitenkette einen Thioxophosphoranyl-Rest enthalten. Ein derartiger Abbau wurde kürzlich auch bei der Cobalt-induzierten Cyclocotrimerisierung von Thiophosphiniten mit Alkinen beobachtet und die Position des Protons in der Seitenkette durch Deuterierungsversuche nachgewiesen¹⁰⁾.

Versucht man eine Abspaltung des Metallfragmentes nicht auf oxidativem Wege, sondern reduktiv in Gegenwart von Raney-Nickel, so tritt unter Ringverengung eine selektive Entschwefelung²⁵⁾ zu den Phospholkomplexen **20a,b,h,i** auf, die eine mögliche Quelle für nichtkoordinierte, stark elektronenziehende Substituenten enthaltende

Phosphole sind, die durch klassische Methoden²⁶⁾ nicht herzustellen sind.

Die manganhaltigen Heterocyclen **10–12, 14–16** und **20** zeigen im 5- μm -Bereich der IR-Spektren die für die jeweilige $\text{M}(\text{CO})_n$ -Anordnung erwarteten intensiven Absorptionen terminaler CO-Valenzschwingungen. Die Banden für die $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingung findet man mit Ausnahme von **11g** in einem engen Bereich zwischen 510 und 550 cm^{-1} (vgl. Tab. 1).

Aus der Lage und Breite der ^{31}P -Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Heterocyclen **10–12, 14–16** und **20** läßt sich erkennen, ob der Schwefel oder der Phosphor mit dem Mangan verknüpft ist (vgl. Tab. 1). Die ^{31}P -Singulett der *P*-koordinierten Heterocyclen sind gegenüber den *S*-gebundenen grundsätzlich tieffeldverschoben. Außerdem erfährt $\delta^{31}\text{P}$ mit zunehmendem sterischen Anspruch der Phosphor-gebundenen Substituenten eine Tieffeldverschiebung. Diese macht sich besonders bemerkbar in den Spektren der siebengliedrigen Heterocyclen **14g–k, 15** als Folge der Ringkonformation.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. V. K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. R. Fawzi danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse von **10h**.

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (δ , ppm) und IR-Daten ($\tilde{\nu}$, cm^{-1})

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a)}	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{b)}$				$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{c)}$	$\nu(\text{P}-\text{S})$
10g	150.3	2081s	2022vs	1994vs	1965m	527w	
10h	126.6	2074s	2005sh	1995s	1958m	534w	
10l	123.9	2078s	2040m	1998s	1961m	512w	
11a ⁸⁾	75.1	2087m	2012vs	2008vs	1963s	555w	
11b ⁸⁾	75.2	2086m	2011vs	2007sh	1961s	553w	
11e	95.0	2085m	2010vs	2000s	1958m	525w	
11f	89.1	2085m	2009vs	2000s	1960s	544w	
11g	109.2	2085s	2008vs	1999s	1956s	555w	
11h	101.2	2079s	2001vs	1996s	1950s	534m	
11i	101.7	2077m	2022s	1981vs	1949s	518w	
12a ^{7,14)}	74.4	2028vs	1957s	1944s		530w	
12b ^{7,14)}	73.7	2024vs	1952s	1942s		534w	
12c ^{7,14)}	70.1	2020vs	1949s			536w	
12d	71.4	2019vs	1949s	1936sh		535w	
12e	92.7	2023s	1944sh	1939m		529w	
12f	84.3	2022vs	1949s	1938s		528w	
12g	96.2	2022vs	1949s	1943sh		528w	
12h	91.4	2021vs	1947sh	1938s		525w	
12i	90.2	2016s	1934s			534w	
12j	94.4	2017vs	1944s	1932s		534w	
12k	92.8	2020vs	1946s	1940s	1930s	532w	
14g	173.3	2081m	2018s	1994s	1966m	523m	
14h	166.3	2075m	2013s	1987s	1960m	511w	
14l	162.5	2078m	2016s	1990s	1962m	520w	
14j	163.1	2077m	2013s	1989s	1961m	520w	
14k	162.5	2076m	2011s	1989s	1961m	516w	
15	159.3	2069vs	2006s	1975s	1952m	523w	
16	91.0 ^{d)}	2022vs	1937s			530w	
19h	60.3					599m	
19i	60.7					587m	
20a ^{7,13)}	51.6	2028vs	1958s	1946s			
20b ^{7,13)}	51.4	2026vs	1942s				
20h	74.0	2020vs	1940s				
20l	73.9	2019vs	1940s				

^{a)} THF, -30°C . – ^{b)} CCl_4 . – ^{c)} KBr. – ^{d)} CH_2Cl_2 , -30°C .

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Argon und Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48 und IFS 113c. – ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80, AC 250 und Cryospec WM 400 (Meßfrequenzen 80.13, 250.13 bzw. 400.13, 20.15, 62.86 bzw. 100.62 MHz; int. Standard TMS). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.391 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. – MPLC-Anlage: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310–25 mm) LiChroPrep Si 60 (40–63 m) (Fa. Merck); Pumpe Knauer 6400; Knauer UV-Filterphotometer 9700 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und Einkanal-Schreiber 4100.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiaphosphametalacyclopentene **10g–i**: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **7, 8** in 50 ml THF gibt man 4.0 mmol Alkin und rührt 8 h bei 60°C . Anschließend wird das Solvens i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit telldrucksäulenchromatographisch mit Petrolether ($60–90^\circ\text{C}$)/Ethylacetat (10:1) gereinigt (2. Fraktion).

1. 3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-diisopropyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4-cyclopenten-4,5-dicarbon-säure-dimethylester (**10g**): Einwaage 330 mg (1.04 mmol) **7** und 574 mg (4.04 mmol) $(\text{CO}_2\text{Me})_2$. Ausb. 57 mg (12%), Zers.-P. 133°C . – MS (FD, 8 kV): $m/z = 458$ (M^+). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.92$ [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.24 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.62 [sept, $^2J_{\text{PH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.62, 3.73, (2 s, je 3H, 2 OCH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{MnO}_8\text{PS}$ (458.3) Ber. C 41.93 H 4.40 Mn 11.99 S 7.00
Gef. C 41.21 H 4.62 Mn 11.81 S 6.83

2. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4-cyclopenten-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**10h**): Einwaage 401 mg (1.01 mmol) **8** und 575 mg (4.04 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 102 mg (19%), Zers.-P. 148°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 538 (M⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–2.4 (m, 22H, Cy), 3.72, 3.80 (2 s, je 3H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.62 MHz): δ = 25.60 (s, C-4, Cy), 26.90 (s, C-5, Cy), 27.04 (d, ³J_{PC} = 7.5 Hz, C-3), 28.59 (s, C-6, Cy), 29.04 (s, C-2, Cy), 40.62 (d, ¹J_{PC} = 13.1 Hz, C-1, Cy), 51.18, 52.59 (2 s, 2 OCH₃), 134.02 (d, ²J_{PC} = 14.1 Hz, C-4), 160.54 (d, ²J_{PC} = 8.0 Hz, C-5), 175.37, 177.26 (2 s, 2 CO₂R), 212.98, 213.85, 215.24 [3 s, Mn(CO)₄].

C₂₂H₂₈MnO₈PS (538.4) Ber. C 49.08 H 5.24 Mn 10.20 S 5.95
Gef. C 48.87 H 5.16 Mn 10.04 S 5.69

3. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4-cyclopenten-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**10i**): Einwaage 411 mg (1.03 mmol) **8** und 706 mg (4.15 mmol) (CCO₂Et)₂. Ausb. 247 mg (42%), Zers.-P. 137°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 566 (M⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16–2.33 (m, 6H, OCH₂CH₃, 22H, Cy), 4.07–4.48 (m, 4H, OCH₂CH₃).

C₂₄H₃₂MnO₈PS (566.5) Ber. C 50.89 H 5.69 Mn 9.70 S 5.66
Gef. C 51.42 H 5.88 Mn 9.46 S 5.75

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiaphosphametallacyclopentadiene **11e–i**: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **1–3**, **7**, **8** in 50 ml THF gibt man 2.0 mmol Alkin und rührt 24 h bei 25°C. Anschließend wird das Solvens i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mitteldrucksäulenchromatographisch mit CH₂Cl₂/Ethylacetat (100:1) gereinigt (2. Fraktion).

4. 5,5,5,5-Tetracarboxyl-2,2-diethyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**11e**): Einwaage 332 mg (0.57 mmol) **2** und 327 mg (2.31 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 208 mg (42%), Zers.-P. 62°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 430 (M⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.79–2.7 (m, 4H, CH₂CH₃), 3.73, 3.85 (2 s, je 3H, 2 OCH₃).

C₁₄H₁₆MnO₈PS (430.3) Ber. C 39.08 H 3.75 Mn 12.77 S 7.45
Gef. C 39.33 H 3.85 Mn 12.52 S 7.59

5. 5,5,5,5-Tetracarboxyl-2,2-dipropyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**11f**): Einwaage 337 mg (0.53 mmol) **3** und 302 mg (2.13 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 298 mg (61%), Zers.-P. 61°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 458 (M⁺). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.66 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, je 3H, CH₂CH₂CH₃), 1.4–1.55 (m, 8H, CH₂CH₂CH₃), 3.26, 3.70 (2 s, je 3H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 15.04 (d, ³J_{PC} = 16.5 Hz, CH₂CH₂CH₃), 30.69 (s, CH₂CH₂CH₃), 32.85 (d, ¹J_{PC} = 47.7 Hz, CH₂CH₂CH₃), 50.99, 52.19 (2 s, 2 OCH₃), 130.77 (s, C-4), 158.91 (d, ¹J_{PC} = 28.3 Hz, C-3), 175.37, 176.86 (2 s, 2 CO₂R).

C₁₆H₂₀MnO₈PS (458.3) Ber. C 41.93 H 4.40 Mn 11.99 S 7.00
Gef. C 41.85 H 4.67 Mn 11.88 S 6.70

6. 5,5,5,5-Tetracarboxyl-2,2-diisopropyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**11g**): Einwaage 348 mg (1.10 mmol) **7** und 312 mg (2.20 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 262 mg (52%), Zers.-P. 114°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 458 (M⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87–1.45 [m, 12H, 2 CH(CH₃)₂], 2.73 [dsept, ²J_{PH} = 14.4, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, 2 CH(CH₃)₂], 3.73, 3.83 (2 s, je 3H, 2 OCH₃).

C₁₆H₂₀MnO₈PS (458.3) Ber. C 41.93 H 4.40 Mn 11.99 S 7.00
Gef. C 42.17 H 4.50 Mn 11.43 S 7.02

7. 5,5,5,5-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**11h**): Einwaage 412 mg (1.04 mmol) **8** und 295 mg (2.08 mmol)

(CCO₂Me)₂. Ausb. 263 mg (47%), Zers.-P. 137°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 538 (M⁺), 506 (M – S). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88–1.72 (m, 22H, Cy), 3.73, 3.83 (2 s, je 3H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.62 MHz): δ = 25.53 (s, C-4, Cy), 26.33 (s, C-3, Cy), 26.42 (s, C-2, Cy), 38.72 (d, ¹J_{PC} = 42.2 Hz, C-1, Cy), 51.09, 52.31 (2 s, 2 OCH₃), 129.75 (d, ²J_{PC} = 20.7 Hz, C-4), 159.61 (d, ¹J_{PC} = 27.4 Hz, C-3), 167.64 (s, CO₂R), 176.25 (d, ²J_{PC} = 28.5 Hz, CO₂R), 211.04, 214.62, 216.39 [3 s, Mn(CO)₃], 227.14 (d, ⁴J_{PC} = 34.4 Hz, trans-SMnCO).

C₂₂H₂₈MnO₈PS (538.4) Ber. C 49.08 H 5.24 Mn 10.20 S 5.95
Gef. C 49.03 H 5.66 Mn 10.49 S 6.17

8. 5,5,5,5-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-mangana-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diethylester (**11i**): Einwaage 411 mg (0.96 mmol) **8** und 273 mg (1.94 mmol) (CCO₂Et)₂. Ausb. 191 mg (35%), Zers.-P. 121°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 566 (M⁺). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.90–1.95 (m, 6H, OCH₂CH₃, 22H, Cy), 3.77–4.26 (m, 4H, OCH₂CH₃).

C₂₄H₃₂MnO₈PS (566.5) Ber. C 50.89 H 5.69 Mn 9.70 S 5.66
Gef. C 50.29 H 5.61 Mn 9.51 S 5.60

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiaphosphamangana-cycloheptadiene **14g–k**, **15**: Zu einer Lösung von 0.5 mmol **7**, **8** in 25 ml Hexan gibt man 2.0 mmol Alkin und rührt 12 h. Der Niederschlag wird abfiltriert (P4), mit Hexan gewaschen, in wenig Ether gelöst und mit Hexan erneut ausgefällt. **14i** erhält man als gelbes Öl, das nach längerem Stehenlassen bei –40°C aus Hexan kristallisiert. Für **14g**, **k** und **15** wird mitteldruckflüssigkeitschromatographisch mit CH₂Cl₂/Ethylacetat (100:1) an Kieselgel von unumgesetztem Edukt (1. Fraktion) abgetrennt.

9. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-diisopropyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetramethylester (**14g**): Einwaage 313 mg (0.99 mmol) **7** und 562 mg (3.95 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 229 mg (37%), Zers.-P. 102°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 600 (M⁺), 572 (M – CO), 488 (M – 4 CO). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.79–1.32 (m, 14H, iPr), 3.22, 3.28, 3.57, 3.77 (4 s, je 3H, 4 OCH₃).

C₂₂H₂₆MnO₁₂PS (600.4) Ber. C 44.01 H 4.36 Mn 9.15 S 5.34
Gef. C 43.51 H 4.50 Mn 9.02 S 5.17

10. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetramethylester (**14h**): Einwaage 217 mg (0.55 mmol) **8** und 316 mg (2.22 mmol) (CCO₂Me)₂. Ausb. 359 mg (96%), Zers.-P. 157°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 680 (M⁺), 652 (M – CO), 568 (M – 4 CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26–1.93 (m, 22H, Cy), 3.62, 3.75, 3.84, 3.85 (4 s, je 3H, 4 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 25.60 (s, C-4, Cy), 26.49 (d, ³J_{PC} = 7.7 Hz, C-3, Cy), 27.77 (d, ³J_{PC} = 8.7 Hz, C-5, Cy), 28.15 (s, C-6, Cy), 28.72 (s, C-2, Cy), 41.25 (d, ¹J_{PC} = 12.9 Hz, C-1, Cy), 43.75 (d, ¹J_{PC} = 4.84 Hz, C-1, Cy), 50.90, 51.85, 52.68, 52.73 (4 s, 4 OCH₃), 131.09 (d, ³J_{PC} = 4.0 Hz, C-5), 133.05 (d, ²J_{PC} = 5.2 Hz, C-4), 145.02 (s, C-6), 161.71 (d, ³J_{PC} = 3.0 Hz, CO₂R), 165.08, 167.59, 178.79 (3 s, 3 CO₂R), 193.15 (d, ²J_{PC} = 21.9 Hz, C-7), 209.87, 211.02, 212.63, 213.39 [4 s, Mn(CO)₄].

C₂₈H₃₄MnO₁₂PS (680.5) Ber. C 49.42 H 5.04 Mn 8.07 S 4.71
Gef. C 49.70 H 5.19 Mn 7.91 S 4.53

11. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraethylester (**14i**): Einwaage 194 mg (0.49 mmol) **8** und 333 mg (1.96 mmol) (CCO₂Et)₂. Ausb. 342 mg (95%), Zers.-P. 131°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 736 (M⁺), 708 (M – CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08–2.2 (m, 12H, OCH₂CH₃, 22H, Cy), 3.99–4.42 (m, 8H, OCH₂CH₃).

C₃₂H₄₂MnO₁₂PS (736.6) Ber. C 52.18 H 5.75 Mn 7.46 S 4.35
Gef. C 52.30 H 5.87 Mn 6.94 S 4.53

12. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraisopropylester (**14j**): Einwaage 206 mg (0.52 mmol) **8** und 412 mg (2.08 mmol) (CCO₂iPr)₂. Ausb. 358 mg (87%), Zers.-P. 123°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 792 (M⁺), 764 (M - CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.2 [m, 24H, 4 OCH(CH₃)₂, 22H, Cy], 4.7–5.3 [m, 4H, 4 OCH(CH₃)₂].

C₃₆H₅₀MnO₁₂PS (792.7) Ber. C 54.54 H 6.36 Mn 6.93 S 4.04
Gef. C 54.37 H 6.48 Mn 6.79 S 4.03

13. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetracyclohexylester (**14k**): Einwaage 243 mg (0.61 mmol) **8** und 682 mg (2.45 mmol) (CCO₂Cy)₂. Ausb. 549 mg (94%), gelbes Öl. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 924 (M - CO).

C₄₈H₆₆MnO₁₂PS (953.0) Ber. C 60.49 H 6.98 Mn 5.76 S 3.36
Gef. C 60.81 H 6.94 Mn 5.52 S 3.37

14. 3,3,3,3-Tetracarboxyl-2,2-dicyclohexyl-4,7-dimethyl-1-thia-2 λ^4 -phospha-3-mangana-4,6-cycloheptadien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**15**): Einwaage 260 mg (0.66 mmol) **8** und 259 mg (2.64 mmol) MeC \equiv CCO₂Me. Ausb. 90 mg (23%), Zers.-P. 64°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 592 (M⁺), 564 (M - CO). — ¹H-NMR (C₆D₆, 250.13 MHz): δ = 0.9–2.2 (m, 22H, Cy), 1.96, 2.40 (2 s, je 3H, CH₃), 3.37, 3.54 (2 s, je 3H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 62.896 MHz): δ = 22.17 (d, ³J_{PC} = 1.9 Hz, CH₃), 25.99 (s, C-4, Cy), 26.26 (s, C-4, Cy), 26.57 (d, ³J_{PC} = 8.3 Hz, C-3, Cy), 26.64 (s, CH₃), 26.97 (d, ²J_{PC} = 3.2 Hz, C-5, Cy), 27.17 (d, ²J_{PC} = 4.2 Hz, C-3, Cy), 27.65 (d, ²J_{PC} = 9.3 Hz, C-5, Cy), 28.39 (s, C-2, Cy), 28.39 (s, C-6, Cy), 28.77 (s, C-6, Cy), 29.06 (d, ²J_{PC} = 5.3 Hz, C-2, Cy), 29.41 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, C-2, Cy), 41.67 (d, ¹J_{PC} = 12.5 Hz, C-1, Cy), 44.63 (d, ¹J_{PC} = 5.3 Hz, C-1, Cy), 50.32, 51.76 (2 s, 2 OCH₃), 137.52 (d, ³J_{PC} = 6.5 Hz, C-6), 140.16 (d, ³J_{PC} = 6.0 Hz, C-5), 147.44 (d, ²J_{PC} = 1.5 Hz, C-7), 153.48 (d, ²J_{PC} = 24.8 Hz, C-4), 166.78, 177.67 (2 s, 2 CO₂R), 214.37 [s, Mn(CO)₃].

C₂₆H₃₄MnO₈PS (592.5) Ber. C 52.70 H 5.78 Mn 9.27 S 5.41
Gef. C 52.58 H 5.85 Mn 9.13 S 5.24

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiaphosphamangana-bicycloheptadiene **12e–k**

a) Aus **1–3**, **7**, **8** und Alkinen: Zu einer Lösung von 0.5 mmol **1–3**, **7**, **8** in 50 ml THF gibt man 2.0 mmol Alkin und erwärmt auf 66°C. Man rührt 2 h bei dieser Temp., läßt abkühlen und entfernt anschließend das Solvens i. Vak. Das Rohprodukt wird mittels drucksäulen chromatographisch mit CH₂Cl₂/Ethylacetat (10:1) gereinigt.

b) Aus **14g–k**: Eine Lösung von 0.5 mmol **14** in 50 ml Toluol wird 4 h bei 80°C unter gelegentlichem vorsichtigen Anlegen von Vakuum gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. erfolgt Reinigung durch Säulen chromatographie (*l* = 10 cm, *d* = 2 cm) an Kieselgel (Merck Si 60, 40–63 μ m) mit CH₂Cl₂/Ethylacetat (10:1).

15. 7,7,7-Tricarboxyl-3,3-diethyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**12e**): Methode a); Einwaage 332 mg (0.57 mmol) **2** und 327 mg (2.31 mmol) (CCO₂Me)₂. 3. Fraktion. Ausb. 244 mg (39%), Zers.-P. 141°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 544 (M⁺), 488 (M - 2 CO), 460 (M - 3 CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03–1.49 (m, 6H, CH₂CH₃), 2.13–2.76 (m, 4H, CH₂CH₃), 3.72, 3.74, 3.82, 3.84 (4 s, je 3H, 4 OCH₃).

C₁₉H₂₂MnO₁₁PS (544.4) Ber. C 41.92 H 4.07 Mn 10.09 S 5.89
Gef. C 41.36 H 4.06 Mn 9.77 S 5.70

16. 7,7,7-Tricarboxyl-3,3-dipropyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**12f**): Methode a); Einwaage 208 mg (0.33 mmol) **3** und 303 mg (2.62 mmol) (CCO₂Me)₂. 3. Fraktion. Ausb. 226 mg (60%), Zers.-P. 104°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 572 (M⁺). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.58–1.71 (m, 14H, 2 *n*Pr), 3.34, 3.39, 3.49, 3.58 (4 s, je 3H, 4 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.62 MHz): δ = 15.53, 16.63 (2 s, CH₂CH₂CH₃), 26.85 (d, ²J_{PC} = 39.2 Hz, CH₂CH₂CH₃), 32.77 (d, ¹J_{PC} = 47.3 Hz, CH₂CH₂CH₃), 34.91 (d, ¹J_{PC} = 54.3 Hz, CH₂CH₂CH₃), 42.86 (d, ¹J_{PC} = 66.4 Hz, C-4), 52.09 (s, C-1), 51.99, 52.29, 52.69, 52.90 (4 s, 4 OCH₃), 101.91 (s, C-6), 102.21 (s, C-5), 167.11, 166.76, 170.84, 171.30 (4 s, 4 CO₂R), 223.0 [s, Mn(CO)₃].

C₂₁H₂₆MnO₁₁PS (572.4)

Ber. C 44.07 H 4.58 Mn 9.60 S 5.60
Gef. C 44.04 H 4.87 Mn 9.58 S 5.52

17. 7,7,7-Tricarboxyl-3,3-diisopropyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**12g**): Methode a); Einwaage 177 mg (0.56 mmol) **7** und 335 mg (2.35 mmol) (CCO₂Me)₂. 3. Fraktion. Ausb. 294 mg (92%), Zers.-P. 130°C. — Methode b); 212 mg (0.35 mmol) **14g**. Ausb. 123 mg (61%). — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 572 (M⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12–1.67 [m, 12H, 2 CH(CH₃)₂], 2.5–3.1 [m, 2H, CH(CH₃)₂], 3.63, 3.72 (2 s, je 3H, 2 OCH₃), 3.80 (s, 6H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 16.53 [s, CH(CH₃)₂], 17.31 [s, CH(CH₃)₂], 17.78 [d, ²J_{PC} = 3.1 Hz, CH(CH₃)₂], 19.26 [d, ²J_{PC} = 1.6 Hz, CH(CH₃)₂], 26.98 [d, ¹J_{PC} = 35.3 Hz, CH(CH₃)₂], 29.65 [d, ¹J_{PC} = 39.7 Hz, CH(CH₃)₂], 43.92 (d, ¹J_{PC} = 54.3 Hz, C-4), 51.74, 52.17 (2 s, 2 OCH₃), 52.73 (s, 2 OCH₃), 100.91 (s, C-6), 102.02 (s, C-5), 166.55 (s, CO₂R), 167.38 (d, ⁴J_{PC} = 1.7 Hz, CO₂R), 170.15 (d, ²J_{PC} = 15.5 Hz, CO₂R), 171.01 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz, CO₂R), 220.7 [s, Mn(CO)₃].

C₂₁H₂₆MnO₁₁PS (572.4) Ber. C 44.07 H 4.58 Mn 9.60 S 5.60
nach a): Gef. C 44.27 H 4.66 Mn 9.58 S 5.73
nach b): Gef. C 43.88 H 4.85 Mn 9.57 S 5.75

18. 7,7,7-Tricarboxyl-3,3-dicyclohexyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**12h**): Methode a); Einwaage 208 mg (0.52 mmol) **8** und 303 mg (2.13 mmol) (CCO₂Me)₂. 3. Fraktion. Ausb. 193 mg (57%), Zers.-P. 169°C. — Methode b); Einwaage 331 mg (0.48 mmol) **14h**. Ausb. 331 mg (98%). — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 652 (M⁺), 624 (M - CO), 514 [M - Mn(CO)₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–1.8 (m, 22H, Cy), 3.71, 3.83, (2 s, je 3H, 2 OCH₃), 3.92 (s, 6H, 2 OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.62 MHz): δ = 25.19 (d, ³J_{PC} = 14.5 Hz, C-5, Cy), 25.91 (s, C-4, Cy), 26.24 (d, ³J_{PC} = 13.1 Hz, C-3, Cy), 26.64 (s, C-6, Cy), 27.42 (s, C-2, Cy), 28.50 (s, C-6, Cy), 29.60 (s, C-2, Cy), 35.66 (d, ¹J_{PC} = 33.2 Hz, C-1, Cy), 38.89 (d, ¹J_{PC} = 37.4 Hz, C-1, Cy), 44.08 (d, ¹J_{PC} = 55.6 Hz, C-4), 51.74, 52.11, 52.69, 52.90 (4 s, 4 OCH₃), 67.86 (s, C-1), 101.58 (s, C-6), 103.97 (d, ²J_{PC} = 2.0 Hz, C-5), 162.69, 167.13, 171.17 (3 s, 3 CO₂R), 170.43 (d, ²J_{PC} = 14.1 Hz, CO₂R), 220.81 [s, Mn(CO)₃].

C₂₇H₃₄MnO₁₁PS (652.5) Ber. C 49.70 H 5.25 Mn 8.42 S 4.91
nach a): Gef. C 49.29 H 5.53 Mn 8.37 S 5.13
nach b): Gef. C 50.03 H 5.70 Mn 8.35 S 4.97

19. 7,7,7-Tricarboxyl-3,3-dicyclohexyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (**12i**): Methode a); Einwaage 223 mg (0.56 mmol) **8** und 383 mg (2.25 mmol) (CCO₂Et)₂. 3. Fraktion. Ausb. 87 mg (22%). — Methode b); Einwaage 412 mg (0.56 mmol) **14i**. Ausb. 380 mg (96%), Zers.-P. 112°C. — MS (FD, 8 kV): *m/z* = 708 (M⁺), 624 (M - 3 CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–2.1 (m, 22H, Cy), 1.25 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, 2 CH₂CH₃), 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H,

2 CH_2CH_3), 4.15 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, 2 CH_2CH_3), 4.35 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, 2 CH_2CH_3).

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{MnO}_{11}\text{PS}$ (708.65) Ber. C 52.54 H 5.97 Mn 7.75 S 4.52
nach a): Gef. C 51.16 H 5.86 Mn 7.33 S 4.67
nach b): Gef. C 52.99 H 6.15 Mn 7.27 S 4.61

20. 7,7,7-Tricarbonyl-3,3-dicyclohexyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraisopropylester (**12j**): Methode b); Einwaage 376 mg (0.48 mmol) **14j**. Ausb. 348 mg (96%), Zers.-P. 84°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 764$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ – 2.0 [m, 24H, 4 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 22H, Cy], 4.9–5.3 [m, 4H, 4 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$].

$\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{MnO}_{11}\text{PS}$ (764.7) Ber. C 54.97 H 6.59 Mn 7.18 S 4.19
Gef. C 54.63 H 7.01 Mn 7.09 S 4.16

21. 7,7,7-Tricarbonyl-3,3-dicyclohexyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetracyclohexylester (**12k**): Methode b); Einwaage 402 mg (0.42 mmol) **14k**. Ausb. 371 mg (95%), Zers.-P. 56°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 925$ (M^+).

$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{MnO}_{11}\text{PS}$ (925.02) Ber. C 61.03 H 7.19 Mn 5.94 S 3.47
Gef. C 62.06 H 7.86 Mn 5.88 S 3.37

22. 7,7,7-Tricarbonyl-3,3-dimethyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5-tricarbonsäure-4,5-diethylester-1-methylester (**12d**): Zu einer Lösung von 83 mg (0.19 mmol) **11b** in 50 ml THF gibt man 75 mg (0.89 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ und erwärmt auf 66°C. Man rührt 2 h bei dieser Temp., läßt abkühlen und entfernt anschließend das Solvens i. Vak. Das Rohprodukt wird mitteldrucksäulenchromatographisch mit CH_2Cl_2 /Ethylacetat (10:1) gereinigt. Ausb. 67 mg (72%), Zers.-P. 87°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 486$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.26$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.99 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 3H, PCH_3), 2.22 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, 3H, PCH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.13–4.37 (m, 4H, 2 OCH_2CH_3), 6.25 (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 1H, CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{MnO}_9\text{PS}$ (486.3) Ber. C 41.99 H 4.15 Mn 11.30 S 6.59
Gef. C 42.16 H 4.29 Mn 11.17 S 6.80

Thermische Zersetzung von **15**: Eine Lösung von 175 mg (0.30 mmol) **15** in 50 ml Toluol wird 4 h bei 80°C unter gelegentlichem vorsichtigen Anlegen von Vakuum gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. erfolgt mitteldrucksäulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Merck Si 60, 40–63 μm) mit CH_2Cl_2 /Ethylacetat (10:1).

23. 7,7,7-Tricarbonyl-3,3-dicyclohexyl-1,4-dimethyl-2 λ^3 -thia-3 λ^5 -phospha- η^2 -7-manganabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-5,6-dicarbon-säure-dimethylester (**16**): 3. Fraktion. Ausb. 19.6 mg (12%), Zers.-P. 56°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 564$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.8$ – 2.4 (m, 22H, Cy), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 3H, CH_3), 2.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 3H, CH_3), 3.84 (s, 6H, 2 OCH_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{MnO}_7\text{PS}$ (564.5) Ber. C 53.19 H 6.07 Mn 9.73 S 5.68
Gef. C 53.04 H 6.29 Mn 9.55 S 5.69

24. 2,5-Dimethyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (**17**): 5. Fraktion. Ausb. 12.3 mg (18%), Schmp. 60°C (Lit.²¹) 63–64°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 228$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.98$ (s, 6H, CH_3), 3.73 (s, 6H, OCH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (228.3) Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.05
Gef. C 52.53 H 5.76 S 14.36

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiophene **18b–d**: Einer Lösung von 0.5 mmol **12b–d** in 5 ml Benzol/Methanol (10:1) fügt man bei 5°C so lange $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ portionsweise hinzu, bis die stürmische Gasentwicklung aufhört. Anschließend wird kurz

bei 20°C gerührt und die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Benzol extrahiert und das unlösliche Cersalz von der Lösung abfiltriert (**P4**). Anschließend entfernt man das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand in 1–2 ml CH_2Cl_2 auf und chromatographiert mit CH_2Cl_2 /Ethylacetat (5:1) an Kieselgel ($l = 20$ cm, $d = 2$ cm, Merck Si 60, 40–63 μm , Akt. I). Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. erfolgt Umkristallisieren aus Methanol.

25. 2,3,4,5-Thiophentetracarbonsäure-tetraethylester (**18b**): Einwaage 216 mg (0.41 mmol) **12b** und 850 mg (1.5 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ausb. 62 mg (41%), Schmp. 132°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 372$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12H, 4 CH_2CH_3), 4.35 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8H, 4 CH_2CH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.89$, 14.00 (2 s, 2 CH_2CH_3), 62.16, 62.44 (2 s, 2 CH_2CH_3), 136.26 (s, C-2, -5), 137.08 (s, C-3, -4), 159.92, 162.43 (2 s, CO_2R).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$ (372.3) Ber. C 51.60 H 5.41 S 8.61
Gef. C 51.96 H 5.68 S 8.77

26. 2,3,5-Thiophentricarbonsäure-trimethylester (**18c**): Einwaage 240 mg (0.52 mmol) **12c** und 850 mg (1.5 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ausb. 79 mg (59%), Schmp. 85°C (Lit.²⁴) 85–86°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 258$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.91$ (s, 9H, 3 OCH_3), 7.91 (s, 1H, CH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 52.70$, 53.04, 53.17 (3 s, 3 OCH_3), 133.58 (s, C-4), 136.04 (s, C-3), 136.36 (s, C-5), 136.98 (s, C-2), 160.22, 162.78 (2 s, 3 CO_2R).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ (258.2) Ber. C 46.51 H 3.90 S 12.41
Gef. C 46.12 H 4.08 S 12.27

27. 2,3,5-Thiophentricarbonsäure-2,3-diethylester-5-methylester (**18d**): Einwaage 52 mg (0.10 mmol) **12d** und 400 mg (0.70 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ausb. 19 mg (62%), Schmp. 61°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 286$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.52$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 4.37 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 7.72 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ (286.3) Ber. C 50.34 H 4.93 S 11.20
Gef. C 49.80 H 5.20 S 11.05

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Furane **19h,i**: Eine Lösung von 0.38 mmol **12h,i** in 100 ml Methanol wird mit 1 ml konz. wäbr. HCl versetzt und 2 h bei 65°C gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat an einer kurzen Kieselgel-Säule chromatographiert ($l = 10$ cm, $d = 2$ cm, Merck Si 60, 40–63 μm , Akt. I).

28. 4-[(Dicyclohexylthioxophosphoranyl)(methoxycarbonyl)methyl]-5-methoxy-2,3-furandicarbonsäure-dimethylester (**19h**): Einwaage 249 mg (0.38 mmol) **12h**. Ausb. 82 mg (42%), Schmp. 71°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 514$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.93$ – 2.0 (m, 22H, Cy), 3.76, 3.79, 3.83, 3.90 (4 s, je 3H, 4 OCH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{PS}$ (514.5) Ber. C 56.02 H 6.86 S 6.23
Gef. C 52.93 H 6.02 S 6.32

29. 4-[(Dicyclohexylthioxophosphoranyl)(ethoxycarbonyl)methyl]-5-ethoxy-2,3-furandicarbonsäure-diethylester (**19i**): Einwaage 290 mg (0.41 mmol) **12i**. Ausb. 147 mg (63%), Schmp. 62°C. — MS (FD, 8 kV): $m/z = 570$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8$ – 2.1 (m, 12H, CH_2CH_3 , 22H, Cy), 3.8–4.3 (m, 8H, 4 CH_2CH_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_8\text{PS}$ (570.7) Ber. C 58.93 H 7.59 S 5.62
Gef. C 57.92 H 7.27 S 6.19

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phospholkomplexe **20h,i**: Zu einer Suspension von ca. 17 mmol neutralem Raney-Nickel in 100 ml Methanol gibt man 0.6 mmol **12h,i** und rührt 24 h. Die Reaktionslösung wird auf eine kurze Kieselgelsäule ($l = 10$ cm, $d = 2$ cm, Merck Si 60, 40–63 μm) aufgetragen und mit Methanol eluiert.

30. 6,6,6-Tricarbonyl-5,5-dicyclohexyl-5 λ^4 -phospha- η^2 -6-manganabicyclo[2.1.1]-hex-2-en-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (**20h**): Einwaage 448 mg (0.68 mmol) **12h**. Ausb. 285 mg (67%), Zers.-P. 103°C. — MS (FD, 8 kV): m/z = 620 (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.87–1.90 (m, 22H, Cy), 3.30, 3.70 (2 s, je 6H, 4 OCH_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{MnO}_{11}\text{P}$ (620.4) Ber. C 52.27 H 5.52 Mn 8.85
Gef. C 53.02 H 5.73 Mn 8.63

31. 6,6,6-Tricarbonyl-5,5-dicyclohexyl-5 λ^4 -phospha- η^2 -6-manganabicyclo[2.1.1]-hex-2-en-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetraethylester (**20i**): Einwaage 547 mg (0.77 mmol) **12i**. Ausb. 423 mg (63%), Zers.-P. 98°C. — MS (FD, 8 kV): m/z = 676 (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.95 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, OCH_2CH_3), 1.12 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 1.38–2.20 (m, 22H, Cy), 3.80–4.24 (m, 8H, OCH_2CH_3).

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{MnO}_{11}\text{P}$ (676.5) Ber. C 55.03 H 6.26 Mn 8.12
Gef. C 54.39 H 6.82 Mn 8.05

CAS-Registry-Nummern

2: 123541-83-3 / 3: 123541-84-4 / 7: 123541-82-2 / 8: 119208-87-6 / **10g**: 124686-80-2 / **10h**: 119208-91-2 / **10i**: 124686-81-3 / **11b**: 78857-09-7 / **11e**: 124686-82-4 / **11f**: 124686-83-5 / **11g**: 124686-84-6 / **11h**: 119208-89-8 / **11i**: 124686-85-7 / **12b**: 70644-06-3 / **12c**: 80057-88-1 / **12d**: 124686-96-0 / **12e**: 124686-90-4 / **12f**: 124686-91-5 / **12g**: 124686-92-6 / **12h**: 119208-92-3 / **12i**: 124686-93-7 / **12j**: 124686-94-8 / **12k**: 124686-95-9 / **14g**: 124686-86-8 / **14h**: 119208-90-1 / **14i**: 119208-88-7 / **14j**: 124686-87-9 / **14k**: 124686-88-0 / **15**: 124686-89-1 / **16**: 124686-97-1 / **17**: 103324-33-0 / **18b**: 124686-76-6 / **18c**: 99059-44-6 / **18d**: 124686-77-7 / **19h**: 124686-78-8 / **19i**: 124686-79-9 / **20h**: 124686-98-2 / **20i**: 124686-99-3 / (CCO_2Me)₂: 762-42-5 / (CCO_2Et)₂: 762-21-0 / (CCO_2iPr)₂: 14447-03-1 / (CCO_2Cy)₂: 79866-97-0 / $\text{MeC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 23326-27-4 / $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 922-67-8 / $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$: 16774-21-3

- ¹⁾ LXVIII. Mitteilung: E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 107.
²⁾ J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405; H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, M. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1398; A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 630; V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 15; S. L. Buchwald, R. B. Nielson, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2870.
³⁾ P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 93; K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **10** (1977) 1; G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 677.
⁴⁾ H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248; Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1278; Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4549; Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *ibid.* **1973**, 3383; P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrassio, A. Lucherini, P. Ronca, *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 337; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger, M. J. Romao, *J. Organomet. Chem.* **266** (1984) 203; H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger, Y. H. Tsay, *ibid.* **252** (1983) 365; M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484.
⁵⁾ E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.

- ⁶⁾ E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1398.
⁷⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41.
⁸⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93** (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 787.
⁹⁾ E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 523.
¹⁰⁾ E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 53.
¹¹⁾ E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **116** (1983) 46; E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) C37; E. Lindner, A. Nothdurft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
¹²⁾ E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 448.
¹³⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93** (1981) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 788.
¹⁴⁾ E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91** (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 534.
¹⁵⁾ D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1666; L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai, J. A. Ibers, *ibid.* **100** (1978) 8232; R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 161.
¹⁶⁾ E. Lindner, V. Käss, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2269.
¹⁷⁾ V. Käss, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1989.
¹⁸⁾ Die Röntgenstrukturanalyse von **10h** wird nicht ausführlich publiziert, da die schlechte Kristallqualität zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt hat. Wir sahen deshalb auch davon ab, die Daten beim Fachinformationszentrum Karlsruhe zu hinterlegen. — Kristalldaten: **10h** kristallisiert aus Methanol (233 K), monoklin, $P2_1/n$, Gitterkonstanten $a = 1218.2(1)$, $b = 1701.2(1)$, $c = 1235.9(1)$ pm, $\beta = 94.97(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2551.6 \cdot 10^6$ pm³, $d_{\text{ber.}} = 1.402$ g cm⁻³, Cu-K α -Strahlung (Graphitmonochromator), $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 59.53$, $\text{Mc}\beta$ bereich $\Theta_{\text{max.}} = 65^\circ$, Gesamtzahl der Reflexe 6108, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 2573, verfeinerte Parameter 299, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS), $R = 0.062$, $R_w = 0.065$, Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden (SHELXS).
¹⁹⁾ SCHAKAL, E. Keller, Univ. Freiburg, 1988.
²⁰⁾ B. E. Mann, B. E. Taylor, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981; D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16** (1983) 1.
²¹⁾ Y. L. Goldfarb, V. P. Litvinov, *Zh. Obshch. Khim.* **30** (1960) 2719.
²²⁾ H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 157; H. Wynberg, D. J. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1919.
²³⁾ S. G. Davies, S. E. Thomas, P. F. Gordon, *Gen. Synth. Methods* **8** (1986) 312; M. F. Semmelhack, H. T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3535; P. Eilbracht, R. Jelitte, *Chem. Ber.* **116** (1983) 243; E. P. Kündig, D. P. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1320; J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, A. A. Aradi, C. Krüger, M. J. Romao, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 624; H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, T.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **99** (1987) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 771.
²⁴⁾ M. Janda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26** (1961) 1889; A. J. Carpenter, D. J. Chadwick, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 5335.
²⁵⁾ G. R. Pettit, E. E. van Tamelen, *Org. React.* **12** (1962) 356; H. R. Billica, H. Adkins, *Org. Synth.* **29** (1949) 24; L. K. Keefer, G. Lunn, *Chem. Rev.* **89** (1989) 459.
²⁶⁾ F. Mathey, *Chem. Rev.* **88** (1988) 429; A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983; K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4363; L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, S. 30, Wiley-Interscience, New York 1981.

[343/89]