

*Journal of Organometallic Chemistry*, 218 (1981) 41–60  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLEN

### XX \*. DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND KRISTALLSTRUKTUR VON $\lambda^4$ -THIA- $\lambda^5$ -PHOSPHA- $h^2$ -METALLABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR SYNTHESE VON METALLORGANISCHEN UND ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

EKKEHARD LINDNER \*, AXEL RAU und SIGURD HOEHNE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. März 1981)

#### Summary

The novel  $\lambda^4$ -thia- $\lambda^5$ -phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.2.1]heptadienes  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2PR^1_2S}]$  ( $R^1 = CH_3, C_6H_5$ ;  $R^2 = CO_2CH_3, CO_2C_2H_5, CO_2C_6H_{11}$ ) are formed by action of the activated alkynes  $R^2C\equiv CR^2$  on the heterocycles  $[(OC)_4MnPR^1_2S]_2$  via the isolable, five-membered heterometallacyclopentadienes  $(OC)_4MnSPR^1_2C(R^2)C(R^2)$ . The compound with  $R^1 = CH_3$  and  $R^2 = CO_2CH_3$  crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$  and separates quantitatively the thiophene derivative  $\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2S}$  under CO pressure or by reaction with  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ . The use of various acetylenes and of acetylenes with different alkyl groups yields the unsymmetric substituted manganabicycloheptadienes  $(OC)_3Mn[\overline{CR^4CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3, R^3 = R^4 = CO_2C_2H_5$ ;  $R^2 = R^4 = CO_2CH_3, R^3 = H$ ). With propionic acid methylester the alkyne insertion proceeds regiospecifically. With Raney nickel selective S elimination under ring contraction and formation of the  $\lambda^4$ -phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.1.1]hexenes  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^3CR^2CR^2PR^1_2}]$  ( $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = R^3 = CO_2CH_3, CO_2C_2H_5$ ;  $R^2 = CO_2CH_3, R^3 = H$ ;  $R^1 = C_6H_5$ ;  $R^2 = R^3 = CO_2C_2H_5$ ) occurs.  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2}]$  ( $R^2 = R^3 = CO_2CH_3$ ) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/m$  with  $Z = 2$ . The IR and NMR spectra of the heterocycles are discussed in detail.

\* Für XIX. Mitteilung siehe Lit. [29].

## Zusammenfassung

Durch Einwirkung der aktivierten Alkine  $R^2C\equiv CR^2$  ( $R^2 = CO_2CH_3, CO_2C_2H_5, CO_2C_6H_{11}$ ) auf die Heterocyclen  $[(OC)_4MnPR_2S]_2$  ( $R^1 = CH_3, C_6H_5$ ), entstehen über die isolierbaren, fünfgliedrigen Heterometallacyclopentadiene  $(OC)_4MnSPR_2C(R^2)C(R^2)$  die neuartigen  $\lambda^4$ -Thia- $\lambda^5$ -phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.2.1]heptadiene  $(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2PR_2S]$ . Die Verbindung mit  $R^1 = CH_3$  und  $R^2 = CO_2CH_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und spaltet unter CO-Druck oder bei der Reaktion mit  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  quantitativ das Thiophen-Derivat  $CR^2CR^2CR^2CR^2S$  ab. Die Verwendung unterschiedlicher Acetylene bzw. solcher mit verschiedenen Resten liefert die unsymmetrisch substituierten Manganabicycloheptadiene  $(OC)_3Mn[CR^4CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2S]$  ( $R^2 = CO_2CH_3, R^3 = R^4 = CO_2C_2H_5; R^2 = R^4 = CO_2CH_3, R^3 = H$ ). Mit Propinsäuremethylester verläuft die Alkineinschiebung regiospezifisch. Mit Raney-Nickel erfolgt eine selektive S-Eliminierung unter Ringverengung und Bildung der  $\lambda^4$ -Phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.1.1]hexene  $(OC)_3Mn[CR^2CR^3CR^2CR^2PR_2]$  ( $R^1 = CH_3; R^2 = R^3 = CO_2CH_3, CO_2C_2H_5; R^2 = CO_2CH_3, R^3 = H; R^1 = C_6H_5; R^2 = R^3 = CO_2C_2H_5$ ).  $(OC)_3Mn[CR^2CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2]$  ( $R^2 = R^3 = CO_2CH_3$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit  $Z = 2$ . Die IR- und NMR-Spektren der Heterocyclen werden ausführlich diskutiert.

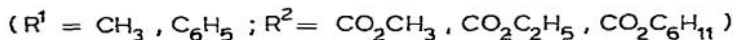
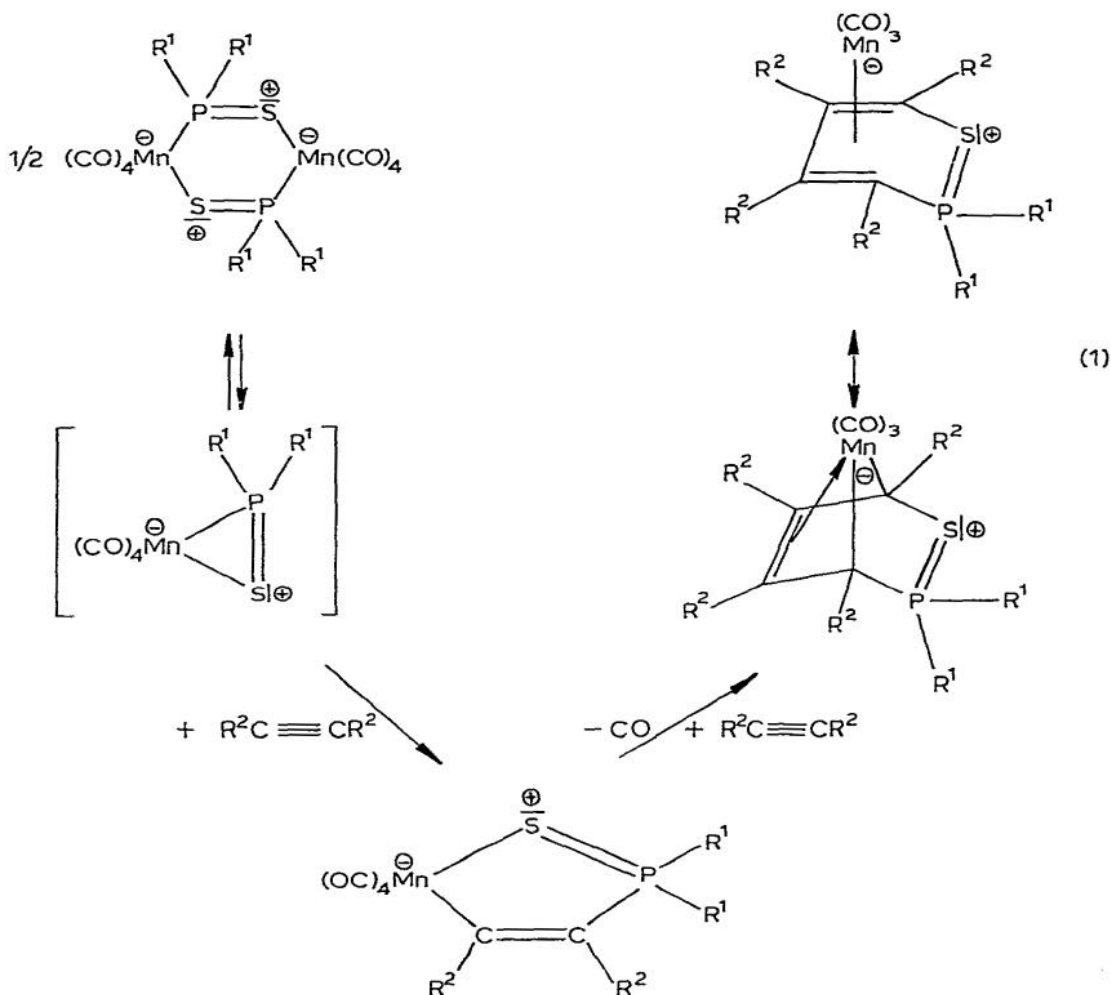
## Einleitung

Bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen und der Cyclocotrimerisierung von Alkinen und Olefinen treten Metallacyclopentadiene oder Metallacyclopentene als Zwischenstufen auf [1,2]. Wie Untersuchungen an Modellverbindungen gezeigt haben, reagieren diese mit weiterem Alkin unter Bildung von  $h^2$ -Metallabicyclo[2.2.1]heptadienen bzw. -heptenen [3–9]. Solche Systeme sind auch als  $h^4$ -Benzol- bzw.  $h^4$ -Cyclohexadien-Komplexe aufzufassen, welche, wie bei den katalytischen Prozessen, freiwillig oder nach Zusatz von bestimmten Liganden bzw. Oxidationsmitteln unter Abspaltung des Metallrestes in das entsprechende Benzol- oder Cyclohexadien-Derivat übergehen. Die Übertragung dieses Prinzips auf die Darstellung von Heterocyclen gelang bislang nur bei der kobaltkatalysierten Cyclotrimerisierung von Acetylenen und Nitrilen zu Pyridinverbindungen [10]. Hier ist jedoch die Isolierung der N-haltigen Zwischenstufen noch nicht gelungen [11]. In dieser Arbeit wird erstmals ausführlich über die Synthese phosphor- und schwefelanaloger Systeme aus P=S-haltigen Metallacyclopentadienen [12,13] berichtet und ihr Verhalten [14] im Hinblick auf Heterocyclensynthesen untersucht.

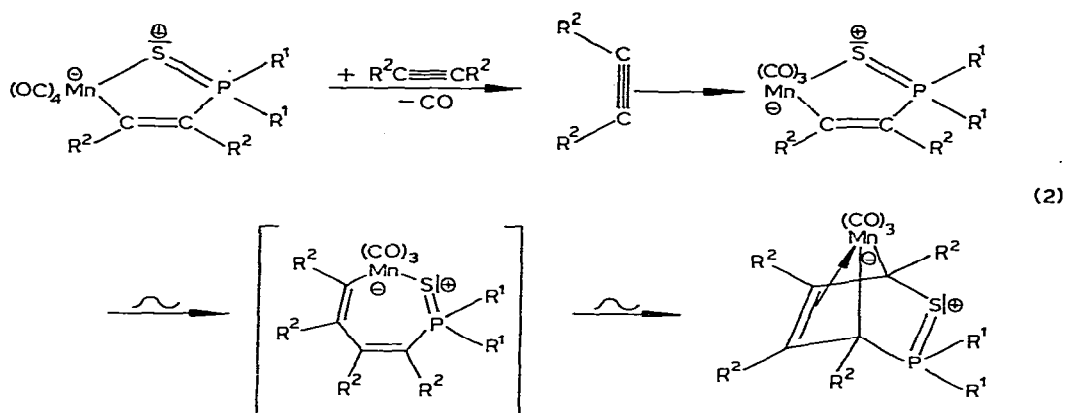
## Resultate und Diskussion

Vor einiger Zeit berichteten wir über neuartige  $\lambda^4$ -Thia- $\lambda^5$ -phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.2.1]heptadiene [15], die einen Ausgangspunkt für die Synthese organischer Substrate bilden. Inzwischen konnte gezeigt werden, dass es sich hier um eine allgemein anwendbare Reaktion handelt, sofern elektronenarme

Alkine verwendet werden. Nach neueren Untersuchungen verlaufen die Reaktionen über die Stufe der gegenüber aktivierten Acetylenen kinetisch labilen  $\lambda^4$ -Thia- $\lambda^5$ -phosphamanganacyclopentadiene des Typs  $(OC)_4MnSPR_2C(R^2)C(R^2)$  [13], welche durch Einschiebung solcher Alkine in die Metall-Phosphor-Bindung der dreigliedrigen cyclischen Dissoziationsprodukte  $(OC)_4MnPR_2S$  der Heterocyclen  $[(OC)_4MnPR_2S]_2$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) [16] entstehen.

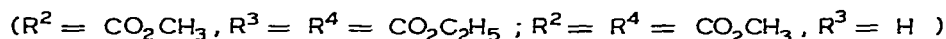
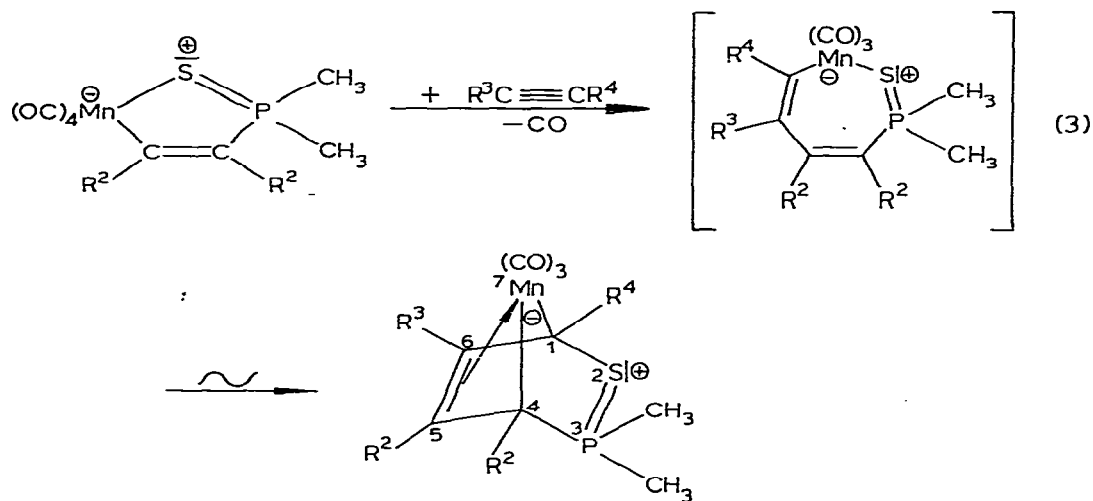


Unter Aufnahme von weiterem Alkin tritt CO-Substitution in den Heterometalolen ein. Die hierbei intermediär gebildeten  $h^2$ -Alkinheteromanganacyclopentadien-Komplexe sind allerdings nicht fassbar und lagern sich unter Einschiebung des  $h^2$ -gebundenen Alkins in die Mangan-Kohlenstoff-Bindung zum unterkoordinierten Heteromanganacycloheptatrien um. Letzteres geht unter reduktiver C-S-Kupplung in das koordinativ gesättigte  $\lambda^4$ -Thia- $\lambda^5$ -phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.2.1]heptadien über.



Ein Hinweis, der für das Auftreten eines Metallacycloheptatriens als Intermediat und gegen einen Diels—Alder-ähnlichen Mechanismus spricht, sind Untersuchungen an C-analogen Rutheniumkomplexen, bei denen erstmals die Cyclotrimerisierung von Acetylenen auf der Stufe eines isolierbaren Ruthenacycloheptadiens angehalten werden konnte [17].

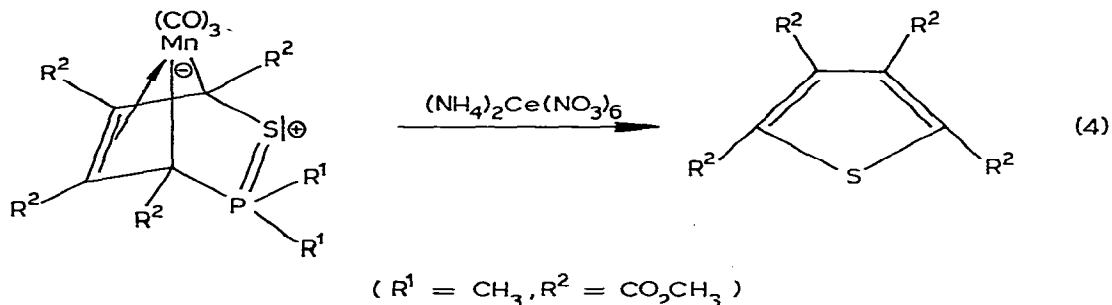
Isoliert man die primär entstehenden Heteromanganacyclopentadiene und setzt sie dann mit Acetylenen um, so lassen sich die  $h^2$ -Heteromanganabicyclo[2.2.1]heptadiene gezielt und in hohen Ausbeuten darstellen. Durch Verwendung unterschiedlicher Acetylene in beiden Reaktionsstufen bzw. solcher mit verschiedenen Resten sind unsymmetrisch substituierte Metallabicycloheptadiene zugänglich.



Regiospezifisch verläuft die Einschiebung des Propiolsäuremethylesters in die Mn—C-Bindung von  $(\text{OC})_4\text{MnSP}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  wobei sich, wie die NMR-Spektren zeigen, ausschliesslich das  $h^2$ -Heteromanganabicycloheptadien mit an C(6) gebundenem Proton bildet. Das Auftreten des zweiten Alkins mit den beiden Kohlenstoffatomen in C(1)- und C(6)-Stellung im Hetero-

metallabicyclus ist somit ein weiteres Indiz für den vorgeschlagenen Mechanismus.

Die in polaren organischen Solventien gut löslichen, thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabilen Verbindungen  $(OC)_3Mn-[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2PR_2^1S}]$  spalten bei der Einwirkung von CO (200 bar) oder Cer(IV)-Salzen den  $Mn(CO)_3^-$  [6] und  $PR_2^1$ -Rest ab, wie am Beispiel von  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) gezeigt werden konnte. Bei dem verbleibenden Fragment handelt es sich um das in hohen Ausbeuten anfallende Thiophen-Derivat  $\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2S}$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) [18]. Triebfeder



dieses Reaktionsverlaufs ist zweifelsohne die hohe Stabilität des entsprechenden aromatischen Thiophens.

Bei den Bedingungen der katalytischen Hydrierung beobachtet man mit Raney-Nickel eine andere Art der Eliminierung. Unter Ringverengung tritt eine selektive Entschwefelung [19] zum  $\lambda^4$ -Phospha- $h^2$ -manganabicyclo[2.1.1]-hexen ein, welches auch als  $h^4$ -Phospholkomplex aufgefasst werden kann. Die

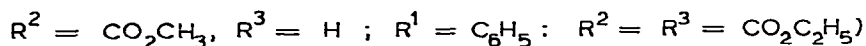
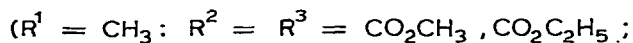
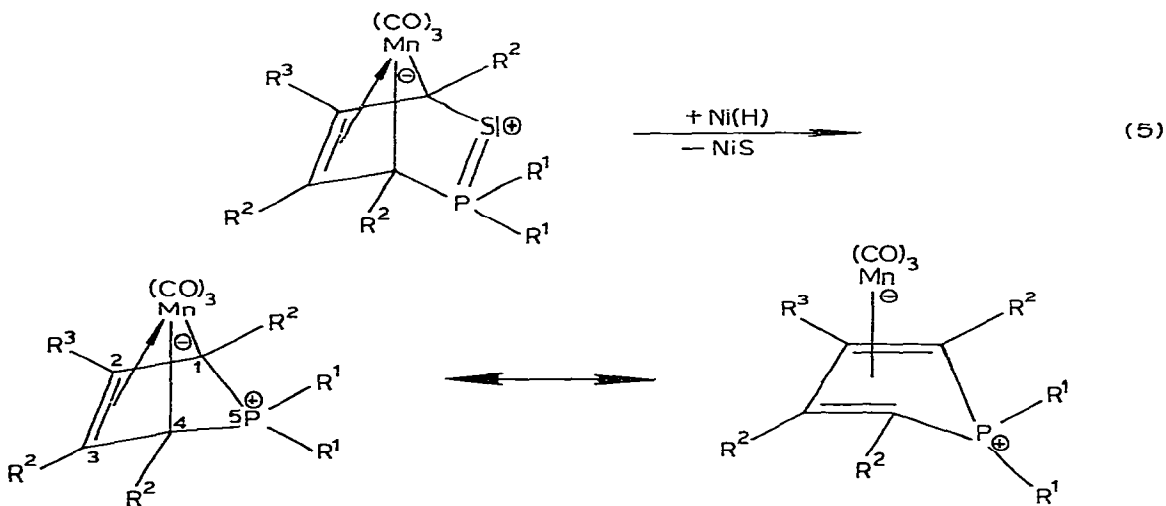


TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN IN DEN IR-SPEKTREN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) DER HETEROMANGANABICYCLEN  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{PR}_2\text{S}]$  UND  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^4\text{CR}^3\text{CR}^1\text{CR}^2\text{PR}_2\text{S}]$  SOWIE  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^1\text{PR}_2]$  UND  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^3\text{CR}^3\text{CR}^2\text{CR}^1\text{PR}_2]$

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})^a$	$\nu(\text{P}=\text{S})^b$
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11})$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^4\text{CR}^3\text{CR}^3\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3;$ $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3;$ $\text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4 = \text{CO}_2\text{CH}_3)$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^3\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ $(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3; \text{R}^3 = \text{H})$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl
$(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^3\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$	$(\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3; \text{R}^3 = \text{H})$	2028sst, 1957st, 1944st-ssl 2024sst, 1952st, 1942st-ssl 2023sst, 1954st, 1988st-ssl 2027sst, 1959st, 1952st 2026sst, 1956st, 1949st 2026sst, 1954(sch), 1944st-ssl

<sup>a</sup> In  $\text{CCl}_4$ . <sup>b</sup> In Polyethylen.

gelben, schwefelfreien Metallabicyclen  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^3CR^2CR^2PR_2^1}]$  sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff recht stabil. Sie lösen sich gut in polaren organischen Solventien, verhalten sich aber gegenüber einer Abspaltung des Metalls mit Oxidationsmitteln indifferent. Entsprechende Verbindungen sind bisher nur mit drei- oder fünfbändigem Phosphor bekannt [20–22].

Die Massenspektren der Thiaphospha- und Phosphabicyclen bestätigen deren monomere Zusammensetzung. Ausgehend vom Molekülpeak findet eine schrittweise CO-Eliminierung statt. Bemerkenswerterweise erscheint in den Spektren der schwefelhaltigen Spezies eine zusätzliche Fragmentierungsreihe, die u.a. mit hoher Intensität das entsprechende Thiophenderivat aufweist.

Die IR-Spektren der Heteromanganabicyclen  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2PR_2^1S}]$ ,  $(OC)_3Mn[\overline{CR^4CR^3CR^2CR^2PR_2^1S}]$  und  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^3CR^2CR^2PR_2^1}]$  sind im  $5\mu$ -Bereich durch je zwei intensive C=O-Banden (Lsg. in  $CCl_4$ ) charakterisiert; in einigen Fällen wird infolge von Symmetrierniedrigung eine Aufhebung der Entartung der längerwelligen Schwingung (Rasse E) beobachtet (vgl. Tab. 1). Die Lage der P=S-Valenzschwingung spricht für eine Einfachbindung mit erheblicher  $\pi$ -Beteiligung.

Durch ihr  $^1H$ -NMR-Spektrum liess sich die Verbindung  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CHCR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) einwandfrei identifizieren. Man beobachtet für das Proton an C(6) infolge einer über vier Bindungen hinweg reichenden  $^{31}P$ -Kopplung nur eine kleine, für die Lage des Protons charakteristische Wechselwirkungskonstante (vgl. Fig. 1). In der entsprechenden Verbindung ohne Schwefel erfolgt Kopplung über nur drei Bindungen hinweg mit einer deutlich grösseren Konstanten [23]. Die  $P(CH_3)_2$ -Gruppe in den Komplexen  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  und  $(OC)_3Mn[\overline{CR^4CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  verursacht aufgrund der Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen zwei Signale, von denen jedes durch  $^{31}P$ -Wechselwirkung in ein Dublett mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten aufgespalten ist (vgl. Tab. 2). Bei den analogen

(Fortsetzung s.S. 50)

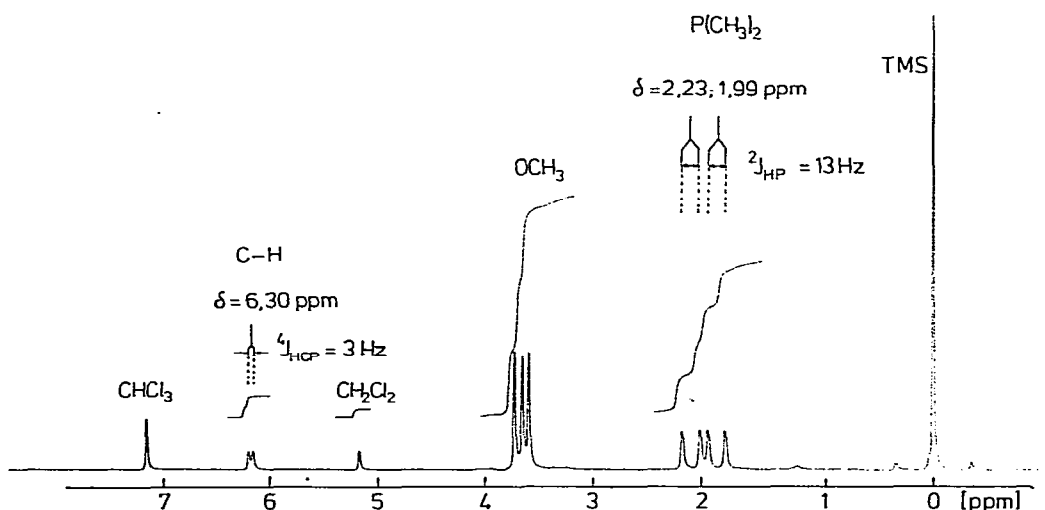


Fig. 1.  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ) von  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CHCR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ).

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN (in CDCl<sub>3</sub>, INT. STANDARD TMS) DER HETEROMANGANABICYCLEN (OC)<sub>3</sub>Mn[CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>PR<sub>2</sub>SI] UND (OC)<sub>3</sub>Mn-[CR<sup>4</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>PR<sub>2</sub>SI] SOWIE (OC)<sub>3</sub>Mn[CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>PR<sub>2</sub>SI] UND (OC)<sub>3</sub>Mn[CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>PR<sub>2</sub>SI]

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)		
(OC) <sub>3</sub> Mn[CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SI]	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.03(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.27(d) } 3.75(s) } 3.82(s) } OCH <sub>3</sub> 3.85(s) }	2 <sub>J</sub> (HP) 12.7 2 <sub>J</sub> (HP) 13.4	
	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1.17-1.44(m) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2.03(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.26(d) }	2 <sub>J</sub> (HP) 12.7 2 <sub>J</sub> (HP) 13.4	
	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	4.06-4.42(m) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 1.02-2.21(m) OCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 2.00(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.23(d) }	2 <sub>J</sub> (HP) 12.6 2 <sub>J</sub> (HP) 13.6	
	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	4.95(s) OCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 3.65(s) } OCH <sub>3</sub> 3.71(s) } 3.89(s) }		
	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1.06-1.48(m) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3.96-4.48(m) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
	(R <sup>2</sup> = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1.27(t) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 1.35(t) } 2.03(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.26(d) } 3.74(s) } OCH <sub>3</sub> 3.81(s) } 4.08-4.35(m) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3 <sub>J</sub> (HH) 7.0 2 <sub>J</sub> (HP) 12.9 2 <sub>J</sub> (HP) 13.4	
	(OC) <sub>3</sub> Mn[CR <sup>4</sup> CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SI]			
	(OC) <sub>3</sub> Mn[CR <sup>4</sup> CR <sup>3</sup> CR <sup>2</sup> CR <sup>2</sup> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SI]			



$(R^2 = CO_2CH_3;$ $R^3 = H; R^4 = CO_2CH_3)$	1.99(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.23(d) 3.73(e) } OCH <sub>3</sub> 3.79(e) 3.86(e) 6.30(d) CH	2J(HP) 12.5 2J(HP) 13.4
$(R^2 = CO_2CH_3)$	1.51(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.36(d) 3.68(e) } OCH <sub>3</sub> 3.89(e) 1.23(t) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 1.36(t) 1.51(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.36(d) 4.11(q) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 4.12(q) 4.33(q) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 4.34(q) 1.16(t) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 1.37(t) 4.08(q) 4.10(q) } OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 4.34(q) 4.35(q) 1.43(d) } P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.37(d) 3.69(e) } OCH <sub>3</sub> 3.88(e) 6.25(d) CH	4J(HP) 2.9 2J(HP) 11.7 2J(HP) 14.1  3J(HH) 7.4 2J(HP) 11.2 2J(HP) 14.2  3J(HH) 7.4  3J(HH) 7.3  3J(HH) 7.3  2J(HP) 12.2 2J(HP) 14.2  3J(HP) 14.6
$(R^2 = CO_2C_2H_5)$		
$(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2P(C_6H_5)_2]$		
$(R^2 = CO_2C_2H_5)$		
$(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2P(C_6H_5)_2]$		
$(R^2 = CO_2CH_3; R^3 = H)$		
$(OC)_3Mn[CR^2CR^3CR^2CR^2P(CH_3)_2]$		

Phosphorkomplexen sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Methylgruppen noch grösser.

In den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  und  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) zeigt sich der gleiche Effekt noch deutlicher. Die Resonanzen der Brückenkopfkohlenstoffatome C(1) und C(4) der schwefelhaltigen und -freien Heteromanganabicyclen erscheinen analog vergleichbarer  $h^4$ -Dienkomplexe [24] bei hohem Feld, während diejenigen der  $h^2$ -gebundenen C-Atome bei tieferem Feld absorbieren.

Nach  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind die chemischen Verschiebungen der Signale der  $\text{PR}_2$ -Gruppe ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) in den Thiaphosphamanganabicyclen mit denjenigen der entsprechenden Thiaphosphamanganacyclopentadiene vergleichbar. Dies ist neben den IR- und Kristallstrukturdaten eine weitere Bestätigung dafür, dass sich die  $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Einheit tatsächlich wie ein Olefin verhält und unverändert an den Cyclotrimerisierungsreaktionen teilnimmt. Beim Übergang zu den schwefelfreien Manganabicyclen verschieben sich die  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen nach höherem Feld.

#### Beschreibung der Strukturen von $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$ und $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$ ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ )

In beiden Verbindungen variieren die Mn—C-Abstände zwischen 205 und 216 pm (vgl. Tab. 3). Die durch die Atome C(1), C(4), C(5), C(6) und C(1), C(4), S(2), P(3) definierten Ebenen in  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) bilden einen Winkel von  $47^\circ$  (vgl. Fig. 2). Die Methoxycarbonylgruppen von C(1) und C(4) sind um ca. 10 bzw.  $13^\circ$  und diejenigen an C(5) und C(6) um nur 3.5 bzw.  $2^\circ$  aus der Ebene gedreht. C(1) und C(4) besitzen also teilweise  $sp^3$ -Hybridcharakter, womit das Mangan in einer Grenzbetrachtung über 2  $\sigma$ -Bindungen und eine  $\pi$ -Bindung an C(1) und C(4) bzw. C(5) und C(6) geknüpft ist [25]. In diesem Sinne lässt sich auch die Bindungslängenabfolge lang-kurz-lang interpretieren, welche bei elektronenziehenden Resten am Ring bevorzugt wird und auch in der entschweifelten Verbindung  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) auftritt. In einer weiteren Grenzbetrachtung können die Bicyclen  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  und  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) auch als Dienkomplexe formuliert werden. Mit ca. 204 pm befindet sich die P=S-Bindung ziemlich genau in der Mitte zwischen einer Einfach- und Doppelbindung [26]. Die Winkel am Phosphor weichen nur um bis zu  $5^\circ$  vom Tetraederwinkel ab, während derjenige am Schwefel mit  $97.7^\circ$  wegen der Ringdeformation stark verkleinert ist.

$(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  und besitzt eine kristallographische Spiegelebene, in der sich Mn(6) mit einer der drei CO- sowie der Phosphor mit den beiden Methylgruppen befinden. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1$  führte nicht zu einer Verbesserung der Struktur. Die Atome C(1)—C(4) und P(5) bilden einen Fünfring mit Briefumschlagkonformation (vgl. Fig. 2), in dem der Phosphor ca. 67 pm von der durch C(1)—C(4) gebildeten Ebene entfernt liegt. Der Interplanarwinkel beträgt  $32^\circ$ . Die Eliminierung des Schwefels bewirkt zwangsläufig eine deutliche Verringerung der transannularen Abstände und damit eine Verklei-

TABELLE 3

EINIGE ATOMABSTÄNDE [pm] UND WINKEL [Grad] IN  $(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2]_3Si$  (I) UND  $(OC)_3Mn(CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2)$  (II) ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Bindung	I	II	Bindung	I	II
Mn—C(7)	181.3(3)	180.1(8)	C(11)—O(13)	133.4(3)	132.7(9)
Mn—C(8)	179.8(3)	176.9(13)	O(13)—C(14)	144.4(4)	145.0(11)
Mn—C(9)	181.0(3)	180.1(8)	C(2)—C(21)		150.4(10)
C(7)—O(7)	114.4(4)	113.7(8)	C(21)—O(22)		118.2(9)
C(8)—O(8)	114.4(4)	115.7(13)	C(21)—O(23)		131.3(8)
C(9)—O(9)	114.8(3)	113.7(8)	O(23)—C(24)		145.9(11)
Mn—C(1)	213.1(2)	215.8(8)	C(3)—C(31)		150.4(10)
Mn—C(2)		205.0(7)	C(31)—O(32)		118.2(9)
Mn—C(3)		205.0(7)	C(31)—O(33)		131.3(8)
Mn—C(4)	215.0(3)	215.8(8)	O(33)—C(34)		145.9(11)
Mn—C(5)	208.1(2)		C(4)—C(41)	148.1(3)	146.8(10)
Mn—C(6)	207.2(2)		C(41)—O(42)	120.9(4)	119.3(9)
C(1)—S	183.2(3)		C(41)—O(43)	133.0(3)	132.7(9)
C(1)—C(2)		144.7(9)	O(43)—C(44)	144.7(4)	145.0(11)
S—P	203.8(1)		C(5)—C(51)	150.4(3)	
C(2)—C(3)		140.6(13)	C(51)—O(52)	119.5(3)	
P—C(4)	179.1(2)	176.9(7)	C(51)—O(53)	133.1(3)	
C(3)—C(4)		144.7(9)	O(53)—C(54)	144.6(5)	
C(4)—C(5)	146.1(3)		C(6)—C(61)	151.7(4)	
C(5)—C(6)	141.0(3)		C(61)—O(62)	119.9(3)	
C(6)—C(1)	145.0(3)		C(61)—O(63)	131.8(3)	
P—C(1)		176.9(7)	O(63)—C(64)	144.9(5)	
C(1)—C(11)	148.8(4)	146.8(10)	P—C(15)	178.8(3)	177.2(15)
C(11)—O(12)	120.1(4)	119.3(9)	P—C(25)	178.6(4)	176.3(15)
C(1)—Mn—C(4)	80.1(1)	69.7(2)	C(2)—C(3)—C(31)		124.1(6)
C(1)—Mn—C(7)	94.8(1)	98.2(3)	C(4)—C(3)—C(31)		124.1(6)
C(1)—Mn—C(8)	100.0(1)	104.7(4)	C(3)—C(31)—O(32)		125.3(8)
C(1)—Mn—C(9)	163.5(1)	161.5(3)	C(3)—C(31)—O(33)		109.7(7)
C(4)—Mn—C(7)	165.2(1)	161.5(3)	O(32)—C(31)—O(33)		125.0(8)
C(4)—Mn—C(8)	102.9(1)	104.7(4)	C(31)—O(33)—C(34)		116.6(8)
C(4)—Mn—C(9)	94.7(1)	98.2(3)	Mn—C(4)—P	113.9(1)	91.6(3)
C(7)—Mn—C(8)	91.7(1)	91.6(4)	Mn—C(4)—C(5)	67.3(1)	
C(7)—Mn—C(9)	86.2(1)	89.7(5)	Mn—C(4)—C(3)		65.9(4)
C(8)—Mn—C(9)	96.4(1)	91.6(4)	Mn—C(4)—C(41)	121.3(2)	126.6(6)
C(6)—C(1)—S	118.0(2)		P—C(4)—C(41)	107.8(2)	119.9(6)
P—C(1)—C(2)		108.3(5)	C(5)—C(4)—C(41)	120.3(2)	
C(1)—S—P	97.7(1)		C(3)—C(4)—C(41)		128.2(7)
C(1)—C(2)—C(3)		111.4(6)	C(4)—C(41)—O(42)	121.8(2)	122.8(8)
S—P—C(4)	104.1(1)		C(4)—C(41)—O(43)	115.1(2)	112.2(7)
C(2)—C(3)—C(4)		111.4(6)	O(42)—C(41)—O(43)	123.2(2)	125.0(8)
P—C(4)—C(5)	121.6(2)		C(41)—O(43)—C(44)	116.3(2)	115.6(8)
C(3)—C(4)—P		108.3(5)	C(4)—C(5)—C(51)	121.3(2)	
C(4)—C(5)—C(6)	119.0(2)		C(6)—C(5)—C(51)	119.7(2)	
C(4)—P—C(1)		88.4(5)	C(5)—C(51)—O(52)	126.2(2)	
C(5)—C(6)—C(1)	116.0(2)		C(5)—C(51)—O(53)	108.9(2)	
Mn—C(1)—S	122.3(1)		O(52)—C(51)—O(53)	124.9(2)	
Mn—C(1)—C(2)		65.9(4)	C(51)—O(53)—C(54)	115.3(3)	
Mn—C(1)—C(6)	67.7(1)		C(1)—C(6)—C(61)	123.8(2)	
Mn—C(1)—P		91.6(3)	C(5)—C(6)—C(61)	120.1(2)	
Mn—C(1)—C(11)	116.4(2)	126.6(6)	C(6)—C(61)—O(62)	126.3(2)	
S—C(1)—C(11)	110.0(2)		C(6)—C(61)—O(63)	108.2(2)	
P—C(1)—C(11)		119.9(6)	O(62)—C(61)—O(63)	125.5(3)	
C(6)—C(1)—C(11)	117.1(2)		C(61)—O(63)—C(64)	116.8(3)	
C(2)—C(1)—C(11)		128.2(7)	S—P—C(15)	109.6(1)	
C(1)—C(11)—O(12)	124.3(2)	122.8(8)	C(1)—P—C(15)		115.3(5)
C(1)—C(11)—O(13)	112.1(2)	112.2(7)	S—P—C(25)	107.7(1)	

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Bindung	I	II	Bindung	I	II
O(12)—C(11)—O(13)	123.5(2)	125.0(8)	C(1)—P—C(25)		115.0(5)
C(11)—O(13)—C(14)	116.6(3)	115.6(8)	C(4)—P—V(15)	114.3(1)	115.3(5)
C(1)—C(2)—C(21)		124.1(6)	C(4)—P—C(25)	112.0(1)	115.0(5)
C(3)—C(2)—C(21)		124.1(6)	C(15)—P—C(25)	108.9(2)	107.3(9)
C(2)—C(21)—O(22)		125.3(8)	Mn—C(7)—O(7)	175.8(3)	178.7(8)
C(2)—C(21)—O(23)		109.7(7)	Mn—C(8)—O(8)	177.8(3)	178.3(12)
C(22)—C(21)—O(23)		125.0(8)	Mn—C(9)—O(9)	175.7(3)	178.7(8)
C(21)—O(23)—C(24)		116.6(8)			

nerung der Bindungswinkel innerhalb des Rings. Aus sterischen Gründen besitzt der Winkel C(1)—P(5)—C(4) den ungewöhnlich kleinen Wert von 88.4°. Die CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen an C(1) und C(4) sind nur um 1.0° und diejenigen an C(2) und C(3) um 5.6° aus der Ebene gedreht.

### Experimenteller Teil

Für die chromatographischen Trennungen wurden filtrierte und entgaste Elutionsmittel verwendet. Alle anderen Arbeitsschritte erfolgten unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH<sub>4</sub>), frisch destillierten und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln.

*Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Heteromanganabicycloheptadiene*  
(OC)<sub>3</sub>Mn[CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>PR<sub>2</sub><sup>1</sup>S] (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

0.3–0.5 mmol [(OC)<sub>4</sub>MnPR<sub>2</sub><sup>1</sup>S]<sub>2</sub> [16] und 2.4–4.0 mmol R<sup>2</sup>C≡CR<sup>2</sup> werden in 100 ml THF innerhalb 20 min auf 66° C erwärmt. Man rührt noch 30 min bei dieser Temperatur, lässt abkühlen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es wird an einer kurzen Kieselgelsäule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat 1/1 chromatographiert und das Elutionsmittel im Vakuum abgezogen. Die mitteldruckchromatographische Aufarbeitung erfolgt mit CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub> 2/1 bzw. CHCl<sub>3</sub> (für R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) an Kieselgel. Die nach Entfernen des Elutionsmittels im Vakuum zurückbleibenden gelben Öle kristallisieren innerhalb 12 h.

(1) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5,6-tetra(methoxycarbonyl)-3,3-dimethyl-2λ<sup>4</sup>-thia-3λ<sup>5</sup>-phospha-7(5,6-dihapto)-manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. A. Aus [(OC)<sub>4</sub>MnP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>. Einwaage 190 mg (0.37 mmol) [(OC)<sub>4</sub>MnP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> und 408 mg (2.87 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ausbeute 220 mg (58.3%). Zers.-P. 130° C. <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 74.4 ppm. <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 13.54 ppm (d, <sup>2</sup>J(CP) 46.1 Hz; P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 19.99 ppm (d, <sup>2</sup>J(CP) 57.9 Hz; P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 44.94 ppm (d, <sup>2</sup>J(CP) 72.3 Hz; R<sup>2</sup>CP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 52.09, 52.36, 53.03 ppm (s, OCH<sub>3</sub>); 53.66 ppm (s, R<sup>2</sup>CS); 101.58, 103.06 ppm (s, CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>); 167.03, 170.45, 171.21 ppm (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): m/e = 316 (16.4%, (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>S). (Gef.: C, 39.26; H, 3.36; Mn, 10.47; S, 6.51; Molmasse massenspektrometr., 516. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 39.55; H, 3.51; Mn, 10.64; S, 6.21%; Molmasse, 516.3).

B. Aus (OC)<sub>4</sub>MnSP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) [13]. 140 mg (0.35 mmol) (OC)<sub>4</sub>MnSP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und 77 mg (0.54 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 50 ml THF innerhalb 15 min auf 66° C erwärmt. Man rührt 2 h bei

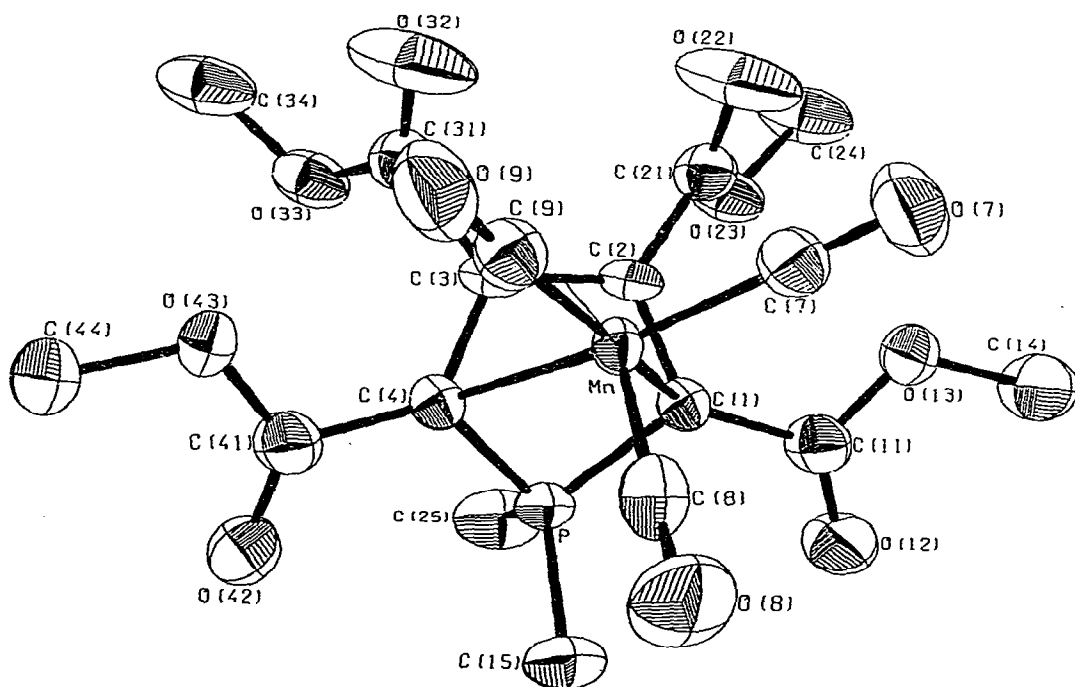
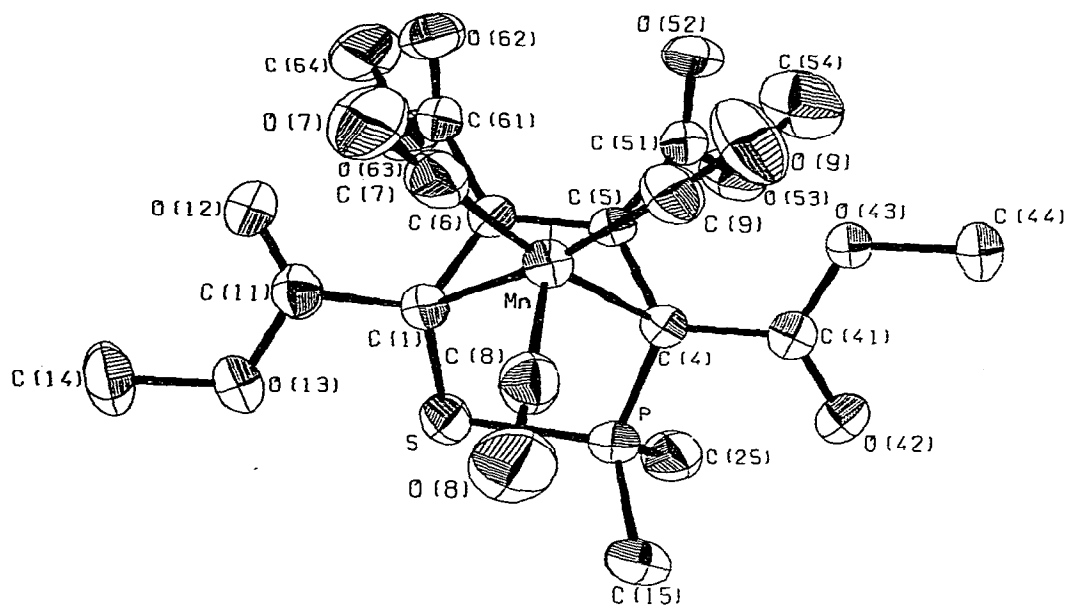


Fig. 2. ORTEP-bilder von  $(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S]$  (oben) und  $(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2]$  (unten) ( $R^2 = CO_2CH_3$ ).

dieser Temperatur, lässt abkühlen und zieht das Solvens im Vakuum ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog A. Ausbeute 160 mg (89.0%). Zers.-P. 130°C. (Gef.: C, 39.37; H, 3.31; S, 6.82; Molmasse massenspektrometr., 516. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 39.55; H, 3.51; S, 6.21%; Molmasse, 516.3).

(2) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5,6-tetra(ethoxycarbonyl)-3,3-dimethyl-2λ<sup>4</sup>-thia-3λ<sup>5</sup>-phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. Einwaage 250 mg (0.48 mmol) [(OC)<sub>4</sub>MnP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> und 653 mg (3.84 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ausbeute 130 mg (23.6%). Zers.-P. 125°C. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 73.7 ppm. (Gef.: C, 44.40; H, 4.87; Mn, 9.52; S, 5.83; Molmasse massenspektrometr., 572. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 44.07; H, 4.58; Mn, 9.60; S, 5.60%; Molmasse, 572.4).

(3) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5,6-tetra(methoxycarbonyl)-3,3-diphenyl-2λ<sup>4</sup>-thia-3λ<sup>5</sup>-phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. Einwaage 340 mg (0.44 mmol) [(OC)<sub>4</sub>MnP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> und 500 mg (3.52 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ausbeute 60 mg (10.6%). Zers.-P. 135°C. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 73.5 ppm. MS (70 eV): m/e = 316 (14.8%, (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>S). (Gef.: C, 50.78; H, 3.66; Mn, 8.23; S, 5.78; Molmasse massenspektrometr., 640. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 50.64; H, 3.46; Mn, 8.58; S, 5.01%; Molmasse, 640.4).

(4) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5,6-tetra(ethoxycarbonyl)-3,3-diphenyl-2λ<sup>4</sup>-thia-3λ<sup>5</sup>-phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. Einwaage 270 mg (0.35 mmol) [(OC)<sub>4</sub>MnP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> und 476 mg (2.80 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ausbeute 250 mg (51.1%). Schmp. 124°C (unter Zers.). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 73.7 ppm. MS (70 eV): m/e = 372 (10.5%, (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>S). (Gef.: C, 53.74; H, 4.43; Mn, 7.54; S, 5.02; Molmasse massenspektrometr., 697. C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 53.46; H, 4.34; Mn, 7.89; S, 4.60%; Molmasse, 696.6).

(5) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5,6-tetra(cyclohexoxycarbonyl)-3,3-dimethyl-2λ<sup>4</sup>-thia-3λ<sup>5</sup>-phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. 350 mg (0.67 mmol) [(OC)<sub>4</sub>MnP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> und 1.50 g (5.40 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> werden in 100 ml Cyclohexan auf 40°C erwärmt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Dann lässt man abkühlen, filtriert vom braunen Niederschlag (P4) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das verbleibende Öl wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Nach Abziehen des Elutionsmittels im Vakuum wird mit CHCl<sub>3</sub> an Kieselgel mittel-druckflüssigkeitschromatographisch gereinigt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird aus Petrolether (Sdb. 60–90°C) umkristallisiert. Ausbeute 150 mg (14.1%). Schmp. 112°C (unter Zers.). <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 72.7 ppm. (Gef.: C, 56.63; H, 6.77; Mn, 6.59; S, 4.57; Molmasse massenspektrometr., 789. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>MnO<sub>11</sub>PS ber.: C, 56.34; H, 6.39; Mn, 6.96; S, 4.06%; Molmasse, 788.8).

*Allgemeine Vorschrift für die Synthese der unsymmetrisch substituierten Heteromanganabicycloheptadiene (OC)<sub>3</sub>Mn[CR<sup>4</sup>CR<sup>3</sup>CR<sup>2</sup>CR<sup>2</sup>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S] (R<sup>4</sup> = R<sup>3</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)*

Eine Lösung von ca. 1 mmol (OC)<sub>4</sub>MnP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und 8 mmol Alkin in 100 ml THF wird innerhalb 20 min auf 66°C erwärmt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt abkühlen, zieht das Solvens i. Vak. ab und chromatographiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an einer kurzen Kieselgelsäule. Nach Ab-

ziehen des Elutionsmittels i. Vak. wird mitteldruckflüssigkeitschromatographisch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel gereinigt. Die zweite Fraktion liegt nach Entfernung des Eluiermittels im Vakuum als gelbes Öl vor. Dieses wird für  $\text{R}^4 = \text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  aus Ether umkristallisiert. Im Fall von  $\text{R}^4 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  wird nochmals mit  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$  2/1 an Kieselgel mitteldruckchromatographiert. Nach Abziehen des Elutionsgemisches kristallisiert die vierte Fraktion innerhalb 12 h.

(1) 7,7,7-Tricarbonyl-1,6-bis(ethoxycarbonyl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)-3,3-dimethyl- $2\lambda^4$ -thia- $3\lambda^5$ -phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. Einwaage 360 mg (0.90 mmol)  $(\text{OC})_4\text{MnSP}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  und 306 mg (1.80 mmol)  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Ausbeute 460 mg (94.4%). Zers.-P.  $135^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  74.1 ppm. MS (70 eV):  $m/e = 344$  (2.9%,  $(\text{C}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ). (Gef.: C, 41.50; H, 4.07; Mn, 9.80; S, 6.46; Molmasse massenspektrometr., 544.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{MnO}_{11}\text{PS}$  ber.: C, 41.88; H, 4.07; Mn, 10.09; S, 5.89%; Molmasse 544.4).

(2) 7,7,7-Tricarbonyl-1,4,5-tris(methoxycarbonyl)-3,3-dimethyl- $2\lambda^4$ -thia- $3\lambda^5$ -phospha-7(5,6-dihapto)manganabicyclo[2.2.1]heptadien-2,5. Einwaage 430 mg (1.07 mmol)  $(\text{OC})_4\text{MnSP}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  und 180 mg (2.14 mmol)  $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Ausbeute 335 mg (68.4%). Zers.-P.  $129^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  70.1 ppm. MS (70 eV):  $m/e = 258$  (30.0%,  $(\text{C}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_3\text{CHS}$ ). (Gef.: C, 39.37; H, 3.87; Mn, 11.87; S, 7.34; Molmasse massenspektrometr., 458.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MnO}_9\text{PS}$  ber.: C, 39.31; H, 3.52; Mn, 11.99; S, 7.00%; Molmasse 458.3).

*Freisetzung des Thiophens*  $\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{S}}$  aus  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ )

2,3,4,5-Tetra(methoxycarbonyl)thiophen. A. Aus  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) und  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . Eine Lösung von 200 mg (0.39 mmol)  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) und 247 mg (0.45 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  in 30 ml Methanol/THF 1/1 wird 30 min gerührt. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit Benzol. Dann wird vom unlöslichen Cersalz abfiltriert (P3) und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Ausbeute 117 mg (95.5%). Schmp.  $125^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.24, 3.59 ppm (s,  $\text{OCH}_3$ ). (Gef.: C, 45.37; H, 3.75; S, 10.28; Molmasse massenspektrometr., 316.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}$  ber.: C, 45.57; H, 3.82; S, 10.14%; Molmasse 316.3).

B. Aus  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) und CO. Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol)  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) in 50 ml THF setzt man in einem 500 ml Hochdruck-Rollautoklaven 12 h bei  $100^\circ\text{C}$  einem CO-Druck von 200 bar aus. Nach dem Öffnen des Autoklaven zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Ethylacetat an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Ausbeute 50 mg (81.6%). Schmp.  $125^\circ\text{C}$ .

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Phospholkomplexe*  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{PR}^1_2}]$  ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )

Zu einer Suspension von ca. 17 mmol neutralem Raney-Nickel in 100 ml

(Fortsetzung s. S. 58)

TABELLE 4

ORTSKOORDINATEN (in Einheiten der Elementarzelle) UND TEMPERATURPARAMETER [ $\text{pm}^2$ ] VON  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$  (I) UND  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}]$  (II) ( $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}hkb^*c^*)]$ .

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<i>Verbindung I</i>									
C(1)	0,6882(3)	0,8738(1)	0,3914(3)	508(14)	322(11)	353(12)	66(9)	-7(10)	-18(10)
S	0,5689(1)	0,8841(1)	0,5871(1)	751(5)	365(3)	380(3)	1(2)	82(3)	-20(3)
P	0,5468(1)	0,7642(1)	0,5882(1)	500(4)	398(3)	292(3)	72(2)	-6(2)	-11(3)
C(4)	0,5694(3)	0,7148(1)	0,3882(3)	469(13)	315(11)	308(11)	63(8)	1(9)	-26(9)
C(6)	0,5011(3)	0,7508(1)	0,2551(2)	411(12)	327(11)	294(10)	69(8)	30(9)	-7(9)
C(6)	0,5430(3)	0,8314(1)	0,2549(3)	448(13)	332(11)	331(11)	83(9)	26(9)	1(9)
Mn	0,7318(1)	0,7644(1)	0,2746(1)	406(2)	332(2)	365(2)	64(1)	12(1)	-32(1)
C(11)	0,7129(3)	0,9501(1)	0,3780(3)	547(15)	334(12)	499(15)	74(11)	-20(12)	-16(11)
O(12)	0,7193(3)	0,9725(1)	0,2560(3)	1046(18)	484(11)	582(13)	226(10)	-58(12)	-228(11)
O(13)	0,7738(2)	0,9913(1)	0,5176(2)	734(14)	411(10)	650(11)	31(9)	-49(10)	-179(9)
C(14)	0,8464(5)	1,0678(2)	0,5184(5)	728(24)	419(17)	924(27)	69(17)	-17(20)	-187(16)
C(15)	0,6877(4)	0,7376(2)	0,7246(4)	685(19)	620(19)	382(14)	68(13)	-90(13)	96(16)
C(25)	0,3687(4)	0,7476(2)	0,6531(4)	650(19)	622(19)	440(15)	114(14)	95(14)	-46(15)
C(41)	0,5424(3)	0,6266(1)	0,3754(3)	594(15)	355(12)	374(12)	103(10)	10(11)	-49(11)
O(42)	0,5441(3)	0,5981(1)	0,4923(2)	1446(23)	432(11)	404(10)	179(9)	-28(12)	-123(12)
O(43)	0,5243(2)	0,5822(1)	0,2290(2)	755(13)	292(8)	367(9)	58(7)	31(8)	-69(8)
C(44)	0,5017(5)	0,4959(2)	0,2147(4)	1182(32)	323(15)	544(19)	71(13)	-5(20)	-82(17)
C(51)	0,3932(3)	0,7048(1)	0,1246(3)	474(13)	346(11)	372(12)	84(9)	-18(10)	-33(10)
O(52)	0,4116(2)	0,6887(1)	-0,0132(2)	817(14)	621(12)	326(9)	72(8)	-26(9)	-215(11)
O(53)	0,2710(2)	0,9859(1)	0,1866(2)	450(11)	780(14)	536(11)	26(10)	17(9)	-151(10)
C(54)	0,1572(5)	0,5402(3)	0,0749(5)	521(22)	1262(41)	930(33)	96(28)	-107(21)	-324(25)
C(61)	0,4811(3)	0,8709(1)	0,1223(3)	566(15)	317(11)	384(12)	91(9)	-21(11)	-31(10)
O(62)	0,5211(3)	0,8603(1)	-0,0086(2)	904(16)	571(12)	379(10)	165(9)	93(10)	90(11)
O(63)	0,3702(2)	0,9163(1)	0,1733(2)	722(14)	597(12)	520(11)	242(10)	58(10)	223(10)
C(64)	0,2919(5)	0,9573(3)	0,0613(5)	895(30)	712(25)	769(25)	335(20)	-91(22)	228(21)
C(7)	0,3367(3)	0,8127(2)	0,1486(3)	532(16)	547(16)	494(16)	61(12)	23(12)	-99(13)
O(7)	0,9083(3)	0,9391(2)	0,0679(3)	831(17)	976(19)	724(16)	284(14)	244(13)	-252(14)
C(8)	0,8945(3)	0,7615(2)	0,4082(4)	489(15)	452(14)	603(17)	142(12)	-5(13)	-50(11)
O(8)	0,9975(3)	0,7622(2)	0,4951(3)	588(14)	979(19)	962(19)	384(15)	-267(13)	-98(13)
C(9)	0,7622(3)	0,6704(2)	0,1388(3)	427(14)	490(15)	535(15)	28(12)	71(11)	-35(11)
O(9)	0,7866(3)	0,6135(1)	0,0475(3)	675(14)	619(14)	858(16)	-224(12)	223(12)	-28(11)



## Verbindung II

C(1)	0.5422(10)	0.3260(4)	0.2756(9)	370(50)	288(42)	361(45)	-24(36)	118(41)	-39(39)
C(2)	0.7116(9)	0.2934(4)	0.3992(9)	214(42)	394(44)	326(42)	-65(34)	79(35)	-33(35)
C(3)	0.7116(9)	0.2066(4)	0.3992(9)	214(42)	394(44)	326(42)	-65(34)	79(35)	-33(35)
C(4)	0.5422(10)	0.1740(4)	0.2756(9)	370(50)	288(42)	361(45)	-24(36)	118(41)	-39(39)
P	0.3781(4)	0.25	0.2364(4)	308(19)	379(18)	355(18)	0	108(16)	0
Mn	0.6725(2)	0.25	0.1620(2)	328(11)	206(9)	346(11)	0	169(9)	0
C(11)	0.4902(13)	0.4127(5)	0.2346(10)	460(62)	380(51)	461(55)	-82(43)	181(47)	-1(48)
O(12)	0.3990(8)	0.4344(3)	0.1637(9)	371(39)	418(37)	1124(55)	-18(37)	192(40)	116(33)
O(13)	0.6295(8)	0.4621(3)	0.2916(7)	452(38)	288(31)	771(42)	55(30)	183(34)	29(31)
C(14)	0.5895(19)	0.5492(5)	0.2489(20)	708(97)	324(58)	979(112)	-41(67)	271(90)	111(57)
C(21)	0.8510(12)	0.3453(5)	0.5262(10)	424(57)	385(49)	448(53)	-34(42)	193(48)	31(47)
O(22)	1.0049(9)	0.3494(5)	0.5352(9)	429(41)	1274(68)	1055(58)	-694(50)	347(42)	-204(46)
O(23)	0.8071(7)	0.3660(4)	0.6252(7)	438(38)	568(38)	488(36)	-181(31)	181(32)	-98(32)
C(24)	0.9279(16)	0.4482(9)	0.7393(18)	393(71)	844(96)	618(80)	-342(72)	65(68)	-79(67)
C(31)	0.8510(12)	0.1547(5)	0.5262(10)	424(57)	385(49)	448(53)	-34(42)	193(48)	31(47)
O(32)	1.0049(9)	0.1506(5)	0.5352(9)	429(41)	1274(68)	1055(58)	-694(50)	347(42)	-204(46)
O(33)	0.8071(7)	0.1140(4)	0.6252(7)	438(38)	568(38)	488(36)	-181(31)	181(32)	-98(32)
C(34)	0.9279(16)	0.0518(9)	0.7393(18)	393(71)	844(96)	618(80)	-342(72)	65(68)	-79(67)
C(41)	0.4502(13)	0.0873(5)	0.2346(10)	460(62)	380(51)	461(55)	-82(43)	181(47)	-1(48)
O(42)	0.3390(8)	0.0566(3)	0.1637(9)	371(39)	418(37)	1124(55)	-18(37)	192(40)	116(33)
O(43)	0.6295(8)	0.0379(3)	0.2916(7)	452(38)	288(31)	771(42)	55(30)	183(34)	29(31)
C(44)	0.5895(19)	-0.0492(6)	0.2489(20)	708(97)	324(58)	979(112)	-41(67)	271(90)	111(57)
C(15)	0.1992(22)	0.25	0.0252(20)	402(97)	686(113)	349(90)	0	45(76)	0
C(25)	0.2857(25)	0.25	0.3835(22)	538(117)	1026(151)	423(100)	0	289(91)	0
C(7)	0.8097(11)	0.3283(5)	0.1352(10)	429(58)	388(51)	439(52)	-43(42)	200(46)	-36(45)
O(7)	0.8952(9)	0.3773(4)	0.1150(9)	760(51)	567(44)	1011(53)	53(41)	502(43)	-157(40)
C(8)	0.5271(18)	0.25	-0.0621(17)	665(99)	356(69)	537(86)	0	410(6)	0
O(8)	0.4556(14)	0.25	-0.2096(12)	977(89)	828(61)	457(58)	0	160(62)	0
C(9)	0.8097(11)	0.1717(5)	0.1352(10)	429(58)	388(51)	439(52)	-43(42)	200(46)	-36(45)
O(9)	0.8952(9)	0.1227(4)	0.1150(9)	760(51)	567(44)	1011(53)	53(41)	502(43)	-157(40)

Methanol gibt man 0.3 mmol  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2PR^2S}]$  und rührt 24 h. Dann wird vom Raney-Nickel abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$ /Ethylacetat 2/1 aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Nach Entfernen des Elutionsmittels im Vakuum kristallisieren die gelben Verbindungen innerhalb 12 h.

(1) *6,6,6-Tricarbonyl-1,2,3,4-tetra(methoxycarbonyl)-5,5-dimethyl-5 $\lambda^4$ -phospha-6(2,3-dihapto)manganabicyclo[2.1.1]hexen-2*. Einwaage 200 mg (0.39 mmol)  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) und 1.00 g (17.03 mmol) Raney-Nickel. Ausbeute 180 mg (96.0%). Zers.-P. 180°C.  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  51.6 ppm.  $^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  11.22 ppm (d,  $J(CP)$  75.2 Hz;  $P(CH_3)_2$ ); 19.52 ppm (d,  $J(CP)$  21.6 Hz;  $P(CH_3)_2$ ); 29.83 ppm (d,  $J(CP)$  83.2 Hz;  $R^2CP(CH_3)_2$ ); 52.13, 53.26 ppm (s,  $OCH_3$ ); 96.26 ppm (d,  $^2J(CP)$  16.0 Hz;  $CR^2CR^2CR^2CR^2$ ); 165.87 ppm (d,  $^3J(CP)$  5.7 Hz;  $CR^2C(CO_2CH_3)C(CO_2CH_3)CR^2$ ); 168.45 ppm (d,  $^2J(CP)$  11.4 Hz;  $PCCO_2CH_3$ ). (Gef.: C, 42.55; H, 3.65; Mn, 11.22; Molmasse massenspektrometr., 484.  $C_{17}H_{18}MnO_{11}P$  ber.: C, 42.17; H, 3.75; Mn, 11.34%; Molmasse 484.2).

(2) *6,6,6-Tricarbonyl-1,2,3,4-tetra(ethoxycarbonyl)-5,5-dimethyl-5 $\lambda^4$ -phospha-6(2,3-dihapto)manganabicyclo[2.1.1]hexen-2*. Einwaage 180 mg (0.31 mmol)  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2C_2H_5$ ) und 1.00 g (17.03 mmol) Raney-Nickel: Ausbeute 160 mg (94.2%). Schmp. 129°C (unter Zers.).  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  51.5 ppm. (Gef.: C, 46.89; H, 5.18; Mn, 9.63; Molmasse massenspektrometr., 540.  $C_{21}H_{26}MnO_{11}P$  ber.: C, 46.68; H, 4.85; Mn, 10.17%; Molmasse 540.3).

(3) *6,6,6-Tricarbonyl-1,2,3,4-tetra(ethoxycarbonyl)-5,5-diphenyl-5 $\lambda^4$ -phospha-6(2,3-dihapto)manganabicyclo[2.1.1]hexen-2*. Einwaage 250 mg (0.36 mmol)  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(C_6H_5)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2C_2H_5$ ) und 1.00 g (17.03 mmol) Raney-Nickel. Ausbeute 220 mg (92.2%). Schmp. 121°C.  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  47.3 ppm. (Gef.: C, 56.25; H, 4.36; Mn, 8.08; Molmasse massenspektrometr., 664.  $C_{31}H_{30}MnO_{11}P$  ber.: C, 56.03; H, 4.55; Mn, 8.27%; Molmasse 664.5).

*Darstellung des asymmetrisch substituierten Phosphorkomplexes  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CHCR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ )*

*6,6,6-Tricarbonyl-1,2,4-tris(methoxycarbonyl)-5,5-dimethyl-5 $\lambda^4$ -phospha-6(2,3-dihapto)manganabicyclo[2.1.1]hexen-2*. Zu einer Suspension von 2.00 g (34.06 mmol) neutralem Raney-Nickel in 100 ml Methanol gibt man 200 mg (0.44 mmol)  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CHCR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ) und erwärmt unter Rühren auf 65°C. Nach 3 h lässt man abkühlen, zentrifugiert vom Raney-Nickel und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$ /Ethylacetat 2/1 aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Nach Entfernen des Elutionsmittels im Vakuum wird mit  $CH_2Cl_2$  an Kieselgel mitteldruckchromatographisch gereinigt. Ausbeute 35 mg (18.8%).  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  45.7 ppm (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 426.  $C_{15}H_{16}MnO_9P$  ber.: Molmasse 426.2).

#### *Experimentelles zur Strukturbestimmung*

Einkristalle der Verbindungen  $(OC)_3Mn[\overline{CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S}]$  und

$(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) erhält man aus Cyclohexan/Dichlormethan bzw. Methanol. Für die Strukturbestimmungen wurden Kristalle mit den ungefähren Abmessungen  $0.5 \times 0.4 \times 0.3$  mm bzw.  $0.3 \times 0.1 \times 0.05$  mm in je ein Markröhrchen abgefüllt. Die Komplexe kristallisieren triklin bzw. monoklin in den Raumgruppen  $P\bar{1}$  bzw.  $P2_1/m$  mit  $a$  902.3(2),  $b$  1692.1(3),  $c$  867.0(2) pm,  $\alpha$  102.01(2),  $\beta$  94.87(2),  $\gamma$  90.68(2)°,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.44 g cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{gef.}}$  1.43 g cm<sup>-3</sup> bzw.  $a$  842.6(2),  $b$  1622.1(4),  $c$  864.8(2) pm,  $\beta$  116.62(2)°,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.52 g cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{gef.}}$  1.52 g cm<sup>-3</sup>. Zur Berechnung der Strukturen wurden die Intensitäten von 5914 bzw. 1546 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu  $\theta$ -Werten von 27.5 bzw. 30° registriert. Ihre Lösung gelang mit Patterson-Synthesen, aus denen die Lagen des Mangan- und Phosphor- sowie bei  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) auch des Schwefelatoms ermittelt werden konnten. Alle übrigen Atome wurden mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Bei  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) führte die Verfeinerung aller Atome mit Einheitsgewichten nach Einführung anisotroper Temperaturparameter (ausser H) zu einem  $R$ -Wert von 0.046. Bei der Verfeinerung der Struktur von  $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$  ( $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde eine Gewichtung der Reflexe mit dem Faktor 0.002 durchgeführt. Die abschliessenden  $R$ -Werte ergaben sich hierbei zu  $R = 0.127$  und  $R_w = 0.081$ .

Die Strukturformeln wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome [27] und den in Tab. 4 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ ) Strukturformeln kann bei den Autoren angefordert werden. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76 [28] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

#### *IR-, NMR- und Massenspektren, Mikroelementaranalysen, Röntgenstrukturanalysen und Mitteldruckflüssigkeitschromatographie*

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektrometer und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. <sup>1</sup>H (int. Standard TMS)-, <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} (int. Standard TMS; Messfrequenz 20.1 MHz)- und <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O; Messfrequenz 32.39 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrophotometer der Fa. Beckman, Modell 1248. Kristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer, Modell P $\bar{1}$  der Fa. Syntex ( $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$ ) sowie Modell CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius ( $(\text{OC})_3\text{Mn}[\overline{\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{CR}^2\text{P}(\text{CH}_3)_2}]$ ,  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) (jeweils Graphitmonochromator, monochromatische Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung). Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Merck Fertigsäule, Modell Lobar Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) sowie Duramat Dosierpumpe der Fa. CFG und UV-Detektor, Typ 6, Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 der Fa. ISCO.

#### **Dank**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle För-

derung dieser Untersuchungen. Zu besonderem Dank sind wir der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial verpflichtet. Den Herren Dr. K. Peters und Prof. H.G. von Schnering (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) danken wir für die Diffraktometermessung von  $(OC)_3Mn[CR^2CR^2CR^2CR^2P(CH_3)_2S]$  ( $R^2 = CO_2CH_3$ ).

## Literatur

- 1 H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 8494.
- 2 L.D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 8232.
- 3 R. Burt, M. Cooke und M. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2981.
- 4 Y. Wakatsuki, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 5284.
- 5 J.J. Eisch und J.E. Galle, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C 23; H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) 355.
- 6 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 169.
- 7 D.R. McAlister, J.E. Bercaw und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1666.
- 8 Y. Wakatsuki, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1123.
- 9 P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 962.
- 10 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17** (1978) 505.
- 11 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1278.
- 12 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Erscheinen,
- 13 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 14 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Erscheinen.
- 15 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18** (1979) 534.
- 16 E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3889.
- 17 M. Bottrill, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R.P. Hughes, B. Lewis und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1252.
- 18 H. Gotthardt, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 188.
- 19 G.R. Pettit und E.E. von Tamelen, *Organic Reactions*, Vol. **12** (1962) 356.
- 20 E.H. Braye, W. Hübel und J. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 4406.
- 21 J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Fluorine Chem.*, **7** (1976) 145.
- 22 K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4363.
- 23 S.G. Borleske und L.D. Quin, *Phosphorus*, (1975) 173.
- 24 H.L. Retcofsky, E.N. Frankel und H.S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2710.
- 25 M.R. Churchill und R. Mason, *Adv. Organometal. Chem.*, **5** (1967) 93 und zit. Lit.
- 26 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Auflage, S. 217, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 27 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
- 28 G. Sheldrick, *Universität Cambridge* 1976.
- 29 E. Lindner und G. Funk, *J. Organometal. Chem.*, **216** (1981) 393.