

*Journal of Organometallic Chemistry*, 379 (1989) 107–118  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20322

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

### LXVIII \*. Phosphidomanganate als Bausteine zur Synthese von Phosphamanganacyclopropanen mit Carben- und Phosphiniden einheiten

Ekkehard Lindner \*, Elke Ossig und Monika Darmuth

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

(Eingegangen den 4. August 1989)

#### Abstract

The phosphidomanganates  $\text{Li}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1]$  (**3a–c**) ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$  (**a**),  $\text{Cy}$  (**b**),  $i\text{-Pr}$  (**c**)) are obtained by double deprotonation of  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_2^1\text{H}$  (**2a–c**) with  $n\text{-BuLi}$ . Replacement of  $\text{CO}$  in  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  (**1**) by the phosphanes  $\text{HPR}_2^1$  affords **2a–c**. The phosphamanganacyclopropanes  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1\text{CHR}^2$  (**4a,b**, **5a,b**) ( $\text{R}^2 = \text{Me}$  (**4**),  $\text{Ph}$  (**5**)) and diphosphamanganacyclopropanes  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1\text{---PR}^3$ , (**6a**, **7c**, **8a,b** and **9a–c**) ( $\text{R}^3 = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**6**),  $\text{Ph}$  (**7**),  $\text{Cy}$  (**8**),  $t\text{-Bu}$  (**9**)) are accessible by the action of the geminal dihalides  $\text{R}^2\text{CHCl}_2$  and dichloroorganylphosphanes  $\text{R}^3\text{PCl}_2$ , respectively, on the phosphidomanganates **3a–c**. The kinetic stability of **6–9** depends on the size of the substituents  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^3$ . The position of  $\nu(\text{PP})$  in the IR spectra and the  $^1J(\text{PP})$  coupling constants in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of **6–9** indicate a significant  $\text{P}=\text{P}-\pi$  bonding character.

#### Zusammenfassung

Die Phosphidomanganate  $\text{Li}_2[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1]$  (**3a–c**) ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$  (**a**),  $\text{Cy}$  (**b**),  $i\text{-Pr}$  (**c**)) erhält man durch zweifache Deprotonierung von  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_2^1\text{H}$  (**2a–c**) mit  $n\text{-BuLi}$ . Substitution von  $\text{CO}$  in  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  (**1**) durch die Phosphane  $\text{HPR}_2^1$  liefert **2a–c**. Bei der Einwirkung der geminalen Dihalogenide  $\text{R}^2\text{CHCl}_2$  bzw. der Dichlororganylphosphane  $\text{R}^3\text{PCl}_2$  auf die Phosphidomanganate **3a–c** sind die Phosphamanganacyclopropane  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1\text{CHR}^2$  (**4a,b**, **5a,b**) ( $\text{R}^2 = \text{Me}$  (**4**),  $\text{Ph}$  (**5**)) bzw. Diphosphamanganacyclopropane  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2^1\text{---PR}^3$ , (**6a**, **7c**, **8a,b** und **9a–c**)

\* Für LXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

( $R^3 = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) (**6**), Ph (**7**), Cy (**8**), *t*-Bu (**9**)) zugänglich. Die kinetische Stabilität von **6–9** hängt von der Größe der Substituenten  $R^1$  und  $R^3$  ab. Die Lage von  $\nu(\text{PP})$  in den IR-Spektren und die  $^1J(\text{PP})$  Kopplungskonstanten in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6–9** weisen auf erheblichen  $\text{P}\equiv\text{P}\text{-}\pi$ -Bindungscharakter hin.

## Einleitung

Als Brücke zwischen organischer und metallorganischer Chemie hat die Isolobalanalogie [2] in den letzten Jahren neue Synthesekonzepte stimuliert, die zu einer Reihe von bisher unerschlossenen Substanzklassen geführt hat.

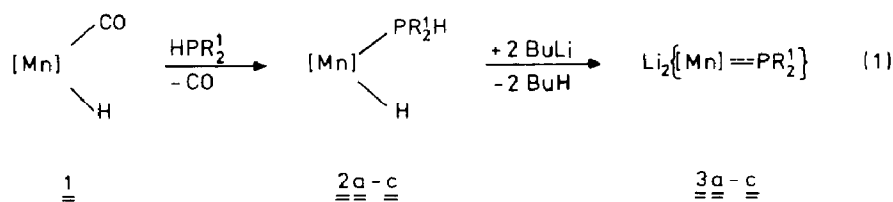
Tauscht man beispielsweise im Cyclopropan eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch ein isolobales  $\text{ML}_n$ -Fragment aus, so führt dies im allgemeinen zu einer Verkürzung der verbleibenden C–C-Bindung [3–7], die man auch beim Einbau anderer isolobaler  $\text{X}\equiv\text{Y}$ -Funktionen beobachtet (z.B.  $\text{X} = \text{PR}_2^+$ ;  $\text{Y} = \text{CH}_2$  [8–10], S [11], PR [12]). Im Gegensatz zu den durch Umsetzung von Phosphidomanganaten mit *cis*-Dihalogenometall-Komplexen zugänglichen Phosphadimetallacyclopropanen [13], lassen sich  $\text{L}_n\text{M}\text{-}\text{X}\equiv\text{Y}$ -Systeme auch als heteroolefinartige  $\eta^2$ -Komplexe auffassen. Diese Beschreibung wird in einigen Fällen durch ihr in den NMR-Spektren beobachtetes dynamisches Verhalten bekräftigt [9].

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese von Phosphamanganacyclopropanen mit Carben- und Phosphinideneinheiten. Als geeignete Synthesebausteine für diese Spezies erweisen sich Phosphidomanganate, für die ein einfacher Zugang vorgestellt wird. Die resultierenden dreigliedrigen Ringe enthalten Phosphinomethanid [14] bzw. den in freier Form noch unbekanntem Liganden  $[\text{R}_2\text{P}\equiv\text{PR}^3]^-$ .

Zwischen Schwefel und dem Phosphandiyl-Rest RP besteht eine formal isoelektronische bzw. isolobale Beziehung. Vom  $\text{R}_2\text{P}\equiv\text{S}$ -System ist bekannt, daß es sich als Heteroalkin verhält und Cyclocotrimerisierungen mit aktivierten Alkinen eingeht [15–21]. Insofern sollte den Diphosphamanganacyclopropanen eine besondere Bedeutung zukommen, da der  $[\text{R}_2\text{P}\equiv\text{PR}^3]^-$ -Ligand ebenfalls als Heteroalkin beschrieben werden kann. Kürzlich gelang es am Beispiel des Molybdäns das erste Diphosphametallacyclopropan zu erzeugen. Der P–P-Abstand ist mit 211 pm, wie in entsprechenden  $\text{P}\equiv\text{S}$ -haltigen Dreiringen, gegenüber einer Einfachbindung stark verkürzt [22].

## Resultate und Diskussion

Die Synthese von Phosphidomanganaten durch Reduktion der Ausgangskomplexe  $\text{XMn}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{H}$  mit K-Selektid [13] und anschließende Umsetzung der dabei gebildeten Salze  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{H}]$  mit Butyllithium hat sich nur in Einzelfällen bewährt [23]. Als ein für den Zugang zu Phosphidomolybdaten gangbarer Weg hat sich die zweifache Deprotonierung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{H})\text{PR}_2\text{H}$  mit Butyllithium erwiesen [24]. Die Umsetzung verläuft ohne Nebenprodukte und nahezu quantitativ [25]. Daher lag es nahe, die Phosphidomanganate  $\text{Li}_2[(\text{OC})_4\text{Mn-PR}_2]$  (**3a–c**) in analoger Weise aufzubauen.



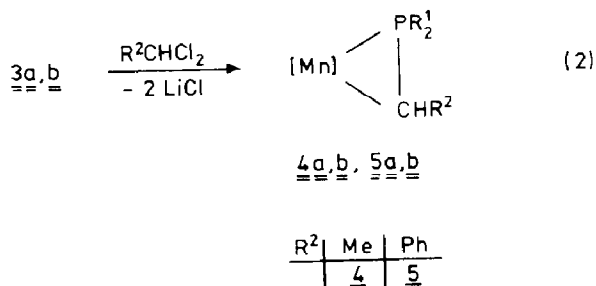
[Mn] = Mn(CO)<sub>4</sub>

R <sup>1</sup>	Ph	Cy	i-Pr
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>

Die dazu erforderlichen Hydridokomplexe HMn(CO)<sub>4</sub>PR<sub>2</sub><sup>1</sup>H (**2a-c**) erhält man in guten Ausbeuten bei der Einwirkung der sekundären Phosphane HPR<sub>2</sub><sup>1</sup> auf HMn(CO)<sub>5</sub> (**1**) (Gl. 1). Geringe Mengen an Disubstitutionsprodukt können wegen ihrer Schwerlöslichkeit in n-Hexan abgetrennt werden. Die phosphansubstituierten Hydride **2a-c** fallen als gelbe Öle an, welche innerhalb weniger Minuten Wasserstoff abspalten und dabei in die dimeren Mangankomplexe [Mn(CO)<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> übergehen.

Die IR-Spektren von **2a-c** zeigen im 5 μm-Bereich die erwarteten vier Banden terminaler CO-Valenzschwingungen. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2a-c** machen sich die beiden Protonensorten durch <sup>31</sup>P-Kopplung bemerkbar, die jeweils zu einem Dublett von Dubletts führen. Deutlich ist die in mehreren Untersuchungen gefundene Abhängigkeit zwischen sterischen Faktoren und chemischer Verschiebung zu erkennen [26,27].

Behandelt man **2a** mit der doppelt, **2b,c** dagegen, wegen der sterischen Abschirmung des Phosphors durch die Cyclohexyl- bzw. Isopropylreste, mit der dreifach molaren Menge von in n-Hexan gelöstem Butyllithium, so erfolgt glatte Deprotonierung unter Bildung der gewünschten Phosphidomanganate **3a-c**. Die CO-Absorptionen in den IR-Spektren von **3a-c** sind gegenüber **2a-c** in charakteristischer Weise zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Einklang mit der anionischen Struktur erfahren die <sup>31</sup>P-Singulets in den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **3a-c** eine beträchtliche Hochfeldverschiebung [23].



Die Phosphidomanganate **3a-c** sind extreme Nucleophile und reagieren gemäß Gl. 2 mit den geminalen Dihalogeniden R<sup>2</sup>CHCl<sub>2</sub> in siedendem THF bei

hinreichender Verdünnung in recht guten Ausbeuten zu den Heterocyclen  $(OC)_4Mn\overline{PR^1}CHR^2$  (**4a,b**, **5a,b**). Dabei läßt sich die fünfstufige Reaktionsfolge (Reduktion von  $Mn_2(CO)_{10}$  zu  $[Mn(CO)_5]^-$ , Protonierung von  $[Mn(CO)_5]^-$  zu **1**, Substitution von **1** zu **2**, Deprotonierung von **2** zu **3** und Umsetzung von **3** mit  $R^2CHCl_2$ ) in einer Eintopfreaktion durchführen. Auf eine Isolierung der einzelnen Zwischenstufen kann verzichtet werden.

Bei den am Ringkohlenstoff substituierten Phosphamanganacyclopropanen handelt es sich um ockerfarbene (**4a,b**) bzw. gelbe (**5a,b**), ziemlich luftempfindliche, dagegen thermisch und kinetisch stabile Verbindungen, die sich in allen gängigen organischen Solventien lösen. Dimerisierung tritt nicht ein. Ihre monomere Zusammensetzung wird durch Felddesorptions-Massenspektren belegt. Nur in einem Falle konnte bisher beim Nickel auch der dimere Komplex  $[(\eta^5-C_5H_5)NiCH_2PPh_2]_2$  isoliert werden [28].

Bindungs- und Strukturverhältnisse von Metallacyclopropanen mit  $\overline{M-P-C}$ -Gerüst sind mehrfach untersucht und diskutiert worden [8,10,29]. Auf Grund von Kristallstrukturuntersuchungen und von spektroskopischen Daten ist die Beschreibung dieser Heterocyclen als reine Metallacyclopropane unzureichend [8,10,29]. Verkürzte Metall-Phosphor- und Phosphor-Kohlenstoff-Abstände, sowie die Lage der  $^1H$ -,  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -Signale in den jeweiligen NMR-Spektren weisen eindeutig auf eine ylidische Struktur hin, in welcher der Kohlenstoff zusätzlich an das Übergangsmetall koordiniert ist [8,10,29].

Dementsprechend stehen die  $^1H$ -,  $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **4a,b** und **5a,b** im Einklang mit früheren Ergebnissen [8]. In jedem Falle erhält man hochfeldverschobene Singulets, PH-Kopplung wie in entsprechenden Molybdän-Komplexen tritt nicht auf [22]. Verglichen mit der unsubstituierten Stammverbindung  $(OC)_4Mn\overline{PPh_2}CH_2$  [22,23], bewirken die C-ständigen Substituenten  $R^2$  allerdings eine Abschwächung der Hochfeldverschiebung.

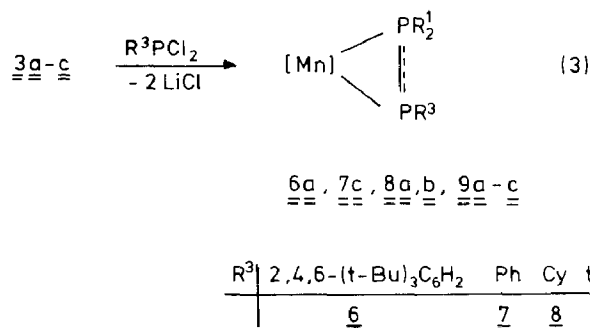
Die von höhergliedrigen Phosphametallacycloalkanen abweichenden Bindungsverhältnisse [10] in **4a,b** und **5a,b** bestimmen insbesondere auch das chemische Verhalten. So verhält sich **4a**, im Gegensatz zu höhergliedrigen Phosphametallacycloalkanen [30,31], gegenüber Kohlendioxid oder den Zweielektronen-Liganden CO und  $PR_3$  auch unter energischeren Reaktionsbedingungen (höherer Druck und Temperatur) inert.

Wegen des ylidartigen Aufbaus der Verbindungen **4a,b** und **5a,b** und des damit verbundenen basischen Charakters des Ringkohlenstoffatoms, sollten bei Lösung der schwachen Mangan-Kohlenstoff-Bindung [8] Wittig-analoge Reaktionen mit Carbonylverbindungen möglich sein. Jedoch konnte am Beispiel von **4a** gezeigt werden, daß weder mit Aceton noch mit dem reaktionsfreudigeren Benzaldehyd eine entsprechende Reaktion eintritt.

Durch den Substituenten  $R^2 = \text{Methyl, Phenyl}$  wird die Elektronendichte am Carbenkohlenstoff erhöht. Somit sollte sich die Chance einer Hydridabstraktion, die zu einem cyclischen, kationischen Carbenkomplex führt, erhöhen. Läßt man jedoch das Tritylkation  $Ph_3C^+$  auf **4a** oder **4b** einwirken, so verläuft die Reaktion sehr unübersichtlich, ein definiertes Produkt kann nicht isoliert werden.

Der Erfolg von Umsetzungen zwischen Phosphidometallaten und Dichlororganylphosphanen hängt stark von der sterischen Beschaffenheit der beiden P-gebundenen Reste  $R^1$  und  $R^3$  ab. So entsteht aus **3a** und  $MePCL_2$  ein Gemisch aus Cyclophosphanen unterschiedlicher Ringgröße [32]. Hier überwiegt also die Ent-

halogenierung der Phosphane. **3b** liefert mit  $\text{MePCl}_2 (\text{OC})_4 \text{Mn} \overline{\text{PCy}_2} \text{PMe}$ , das sich jedoch schon oberhalb  $-50^\circ \text{C}$  zersetzt. In einer undurchsichtigen Reaktion setzen sich die Phosphidometallate **3b,c** mit  $2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$  unter Bildung der Hydride **2b,c** um. Erst die Kombination  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^3 = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$  führt zum Erfolg. Das aus **3a** und  $2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$  erhältliche Diphosphamanacyclopropan **6a** erweist sich als eine in jeder Hinsicht stabile Verbindung. In einer Nebenreaktion beobachtet man das Auftreten des Diphosphens  $\text{R}^3\text{P}=\text{PR}^3$  [33] mit  $\text{R}^3 = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ . Auch hier ist die Enthalogenerierung des Dichlororganylphosphans nicht vollständig zu unterdrücken. Die Enthalogenerierungstendenz von Phosphidometallaten erklärt auch, weshalb zum Beispiel Umsetzungen von **3a** mit  $\text{Br}_2\text{BR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , Phenyl) nicht zu den gewünschten borhaltigen dreigliedrigen Metallacyklen führen, da hierbei vermutlich die extrem instabilen Borene BR entstehen [34].



In analoger Weise lassen sich aus **3a-c** und  $\text{R}^3\text{PCl}_2$  auch die Diphosphamanacyclopropane **7c**, **8a,b** und **9a-c** herstellen (Gl. 3). Die gelben, luftstabilen Verbindungen **6a**, **7c**, **8a,b** und **9a-c** lösen sich in den üblichen organischen Solventien, Felddesorptions-Massenspektren bestätigen ihre monomere Zusam-

Tabelle 1

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (n-Hexan, 243 K,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) sowie CO- (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) und P-P-Valenzschwingungen (Polyethylen,  $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **6a**, **7c**, **8a**, **8b** und **9a-c**

Verbindung	$\text{PR}_2^1$	$\text{PR}^3$	$^1J(\text{PP})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PP})$
<b>6a</b>	34.6	-153.5	521	2055, 1982, 1974, 1947	508
<b>7c</b>	58.5	-172.0	467	2055, 1984, 1966, 1952	515
<b>8a</b>	35.6	-192.0	438	2057, 1988, 1968, 1952	514
<b>8b</b>	47.1	-183.6	463	2048, 1978, 1955, 1946	510
<b>9a</b>	25.6	-138.3	496	2058, 1989, 1967, 1952	-
<b>9b</b>	43.5	-133.6	532	2048, 1979, 1955, 1945	-
<b>9c</b>	55.9	-130.0	536	2050, 1981, 1957, 1947	505 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Raman-Spektrum (Festkörper).

mensetzung. Die IR-Spektren dieser dreigliedrigen Heterocyclen zeigen im 5  $\mu\text{m}$ -Bereich durchweg vier Absorptionen terminaler CO-Valenzschwingungen. Die P–P-Schwingung findet man als schwache Bande in den FIR- und Raman-Spektren (vgl. Tab. 1), deren kurzwellige Lage eindeutig auf P–P-Doppelbindungsanteile hinweist [35].

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6a**, **7c**, **8a,b** und **9a–c** findet man infolge P–P-Wechselwirkung jeweils ein hoch- bzw. tieffeldverschobenes Dublett (AX-Muster) (vgl. Tab. 1). Letzteres entspricht dem P-Atom der  $\text{PR}_2^1$ -Gruppe und erscheint, beeinflusst durch das Quadrupolmoment des Mangans, in Form breiter Peaks. Für den Phosphor der Phosphinideneinheit treten dagegen scharfe Signale auf. Diese Beobachtung deckt sich mit den kürzlich bei einer analogen Molybdän-Verbindung [22] durch Kristallstrukturuntersuchung gefundenen stark unterschiedlichen Metall–Phosphor-Abständen. Die Annahme von P–P-Doppelbindungsanteilen wird zusätzlich durch die großen  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten gestützt [36].

Bedingt durch die Kopplung mit beiden Phosphoratomen erscheinen die Protonen der t-Butylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9c** als Dublett von Dubletts. Die beiden Isopropylsubstituenten unterscheiden sich dadurch, daß sie ober- und unterhalb der durch Mangan und die beiden Phosphoratome aufgespannten Ebene zu liegen kommen und sich daher eine Isopropylgruppe auf der gleichen Seite wie der t-Butylrest befindet. Die Methylreste der Isopropylsubstituenten sind enantiotop. Deshalb erscheinen alle Protonen der beiden Isopropylgruppen bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen. Durch die Kopplung mit einem Phosphoratom treten die Signale von  $\text{H}^3$ – $\text{H}^5$  als Dublett von Dubletts auf.  $\text{H}^6$  koppelt zusätzlich noch mit dem zweiten Phosphor, so daß dieses Signal zu einem Dublett von Dubletts aufspaltet. Die Zuordnung dieser Absorptionen wird unterstützt durch ein 250 MHz-H,H-COSY-Spektrum und selektive Homoentkopplungsexperimente.

Erste Versuche zum Verhalten der P–S-analogen Diphosphamanganacyclopropane **6–9** gegenüber aktivierten Alkinen verliefen erfolgversprechend. Über die vollständige Aufklärung des Reaktionsverlaufs und Absicherung der Bindungs- und Strukturverhältnisse der Cyclocotrimerisate wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigter Argonatmosphäre und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit durchgeführt. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet [37]. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Natrium,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Molekularsieb) und Argon-gesättigt. THF wurde frisch über Natrium destilliert.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **2a–c**

Eine Lösung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in THF wird mit  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert. Reines  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  erhält man durch Abdestillieren von THF und Waschen mit n-Hexan. Eine Suspension von  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in n-Hexan versetzt man mit einer gesättigten etherischen Chlorwasserstofflösung. Überschüssige HCl wird im Vakuum entfernt und die zurückbleibende frische  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ -Lösung direkt tropfenweise mit einer solchen von  $\text{HPR}_2$  in n-Hexan versetzt. Nach Abfiltrieren (P3) von

ausgefallenen Nebenprodukten, wird die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Aufarbeitung ( $l$  20 cm,  $\varnothing$  30 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel n-Hexan/Ether-Mischungen verschiedener Polarität) liefert reines **2a–c**.

*Tetracarbonyl(diphenylphosphan)hydridomangan (2a)*. Einwaage 840 mg (2.15 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 70 ml THF, 963 mg (4.31 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 7 ml HCl/Ether-Mischung und 801 mg (4.31 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 3/1. Ausbeute 1052 mg (69%). IR (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2068, 1991, 1977, 1963 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  -7.26 [dd,  $^2J(\text{PH})$  41.5,  $^3J(\text{HH})$  3.4 Hz; 1H, MnH], 6.1 [dd,  $^1J(\text{PH})$  355.3,  $^3J(\text{HH})$  3.4 Hz; 1H, PH], 6.9–7.2 und 7.3–7.5 (m, 10H, Ph).  $^{31}\text{P-NMR}$  (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  40.5 [dd,  $^1J(\text{PH})$  355.3,  $^2J(\text{PH})$  41.5 Hz; PH]. MS (FD,  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 354$  ( $M^+$ ).

*Tetracarbonyl(dicyclohexylphosphan)hydridomangan (2b)*. Einwaage 1080 mg (2.77 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 90 ml THF, 1231 mg (5.54 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 8 ml HCl/Ether-Mischung und 1098 mg (5.54 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 15/1. Ausbeute 1805 mg (89%). IR (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2062, 1984, 1966, 1953 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  -7.91 [d,  $^2J(\text{PH})$  39.2 Hz; 1H, MnH], 1.0–1.6 (m, 22H, Cy), 3.7 [d,  $^1J(\text{PH})$  320.0 Hz; 1H, PH].  $^{31}\text{P-NMR}$  (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  52.3 [dd,  $^1J(\text{PH})$  320.0,  $^2J(\text{PH})$  39.2 Hz]. (Gef.: C, 51.28; H, 7.62; Mn, 15.51; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 366.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 52.18; H, 7.12; Mn, 14.92%; Molmasse 366.3).

*Tetracarbonyl(diisopropylphosphan)hydridomangan (2c)*. Einwaage 810 mg (2.07 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 80 ml THF, 923 mg (4.15 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung und 490 mg (4.15 mmol)  $\text{HP}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 10/1. Ausbeute 937 mg (79%). IR (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2064, 1986, 1967, 1957 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  -7.98 [d,  $^2J(\text{PH})$  39.2 Hz; 1H, MnH], 1.1–1.7 (m, 14H,  $\text{i-C}_3\text{H}_7$ ), 4.0 [d,  $^1J(\text{PH})$  322.0 Hz; 1H, PH].  $^{31}\text{P-NMR}$  (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  69.0 [d,  $^1J(\text{PH})$  322.0 Hz]. (Gef.: C, 41.59; H, 6.52; Mn, 18.78; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 286.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 41.90; H, 5.59; Mn, 19.21%; Molmasse 286.4).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dianionen **3a–c**

Versetzt man eine Lösung von **2a–c** in THF, frisch dargestellt aus  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  und  $\text{HPR}_2^1$ , mit einer 2.5 molaren Lösung von n-BuLi in n-Hexan, so erfolgt in einer exothermen Reaktion die Umsetzung zu **3a–c**. Nach dem Abziehen des Solvens im Hochvakuum und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit n-Hexan, erhält man die ockerfarbenen, gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlichen Verbindungen **3a–c**.

*Dilithium-[tetracarbonyl(diphenylphosphido)manganat(-I)] (3a)*. Einwaage 990 mg (2.54 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 80 ml THF, 1129 mg (5.08 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung und 945 mg (5.08 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Zu dieser Reaktionsmischung gibt man 4.1 ml einer 2.5 m n-Hexan-Lösung von n-BuLi. Ausbeute 1729 mg (93%). IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1941, 1865, 1819, 1753 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^{31}\text{P-NMR}$  (THF, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  5.0 (s).

*Dilithium-[tetracarbonyl(dicyclohexylphosphido)manganat(-I)] (3b)*. Einwaage 690 mg (1.77 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 80 ml THF, 787 mg (3.54 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-}$

$C_4H_9)_3]$ , 3 ml HCl/Ether-Mischung und 702 mg (5.08 mmol)  $HP(C_6H_{11})_2$ . Zu dieser Reaktionsmischung gibt man 2.8 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi. Ausbeute 1258 mg (94%). IR (THF,  $cm^{-1}$ ): 1943, 1849, 1818, 1777 [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^{31}P$ -NMR (THF, ppm,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  13.3 (s).

*Dilithium-[tetracarbonyl(diisopropylphosphido)manganat(-I)] (3c)*. Einwaage 810 mg (2.05 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  in 70 ml THF, 923 mg (4.15 mmol)  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung und 823 mg (4.15 mmol)  $HP(i-C_3H_7)_2$ . Zu dieser Reaktionsmischung gibt man 2.8 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi. Ausbeute 582 mg (40%). IR (THF,  $cm^{-1}$ ): 1945, 1862, 1858, 1735 [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^{31}P$ -NMR (THF, ppm,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  17.2 (s).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen **4a,b** und **5a,b**

Eine frisch zubereitete Lösung von **3a–c** in THF tropft man unter starkem Rühren bei  $70^\circ C$  (**4a,b**) bzw.  $25^\circ C$  (**5a,b**) innerhalb 1 h zu einer Lösung von 3 ml (35.55 mmol)  $CH_3CHCl_2$  bzw. 4 ml (31.15 mmol)  $C_6H_5CHCl_2$  in 20 ml THF. Nach 6 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wird der Rückstand dreimal mit je 50 ml Cyclohexan (**4a,b**) bzw. 50 ml n-Hexan (**5a,b**) extrahiert und die vereinigten Extrakte von Ungelöstem abfiltriert (D4). Ockerfarbenedes **4a,b** bzw. gelbes **5a,b** erhält man durch mitteldruckchromatographische Aufarbeitung [l 0.1 m,  $\varnothing$  25 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: n-Hexan/Ether 10/1 (**4a,b**) bzw. 15/1 (**5a,b**)] und Umkristallisieren aus n-Hexan.

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4a)*. Einwaage 880 mg (2.26 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  in 70 ml THF, 1003 mg (4.51 mmol)  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung, 840 mg (4.51 mmol)  $HP(C_6H_5)_2$ , 3 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 3 ml (35.5 mmol)  $H_3CCHCl_2$ . Ausbeute 1441 mg (84%). Schmp.  $66^\circ C$  (Zers.). IR (n-Hexan,  $cm^{-1}$ ): 2056, 1979, 1964, 1945 [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.0–1.9 (m, 4H,  $CH_3$ , CH), 7.4–7.6 (m, 10H, Ph).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  -4.1 (s, CHR), 17.8 [d,  $^2J(PC)$  4.0 Hz;  $CH_3$ ], 128.4–137.6 (m, Ph).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  25.1 (s). (Gef.: C, 56.86; H, 3.71; Mn, 14.45; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ C$ ), 380.  $C_{18}H_{14}MnO_4P$  ber.: C, 57.23; H, 3.95; Mn, 14.25%; Molmasse 380.2).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dicyclohexyl-3-methyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4b)*. Einwaage 900 mg (2.31 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  in 80 ml THF, 1025 mg (4.62 mmol)  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung, 915 mg (4.62 mmol)  $HP(C_6H_{11})_2$ , 3.7 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 3 ml (35.5 mmol)  $H_3CCHCl_2$ . Ausbeute 1448 mg (80%). Schmp.  $110^\circ C$  (Zers.). IR (n-Hexan,  $cm^{-1}$ ): 2046, 1969, 1946, 1942 [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.4–2.1 (m, 26H, Me, CH, Cy).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  -3.1 (s, CHR), 21.9 (s,  $CH_3$ ), 25.6–27.7 (m, Cy), 30.3 [d,  $^1J(PC)$  26.1 Hz; Cy].  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  32.8 (s). (Gef.: C, 54.22; H, 7.47; Mn, 13.88; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ C$ ), 392.  $C_{18}H_{26}MnO_4P$  ber.: C, 55.10; H, 6.68; Mn, 14.00%; Molmasse 392.3).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1,3-triphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (5a)*. Einwaage 1000 mg (2.56 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$  in 90 ml THF, 1139 mg (5.13 mmol)  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung, 959 mg (5.13 mmol)  $HP(C_6H_5)_2$ , 4.1 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 4 ml (31.15 mmol)  $C_6H_5CHCl_2$ . Ausbeute 1723 mg (76%). Schmp.  $98^\circ C$  (Zers.). IR (n-Hexan,  $cm^{-1}$ ): 2058, 1988, 1969, 1950 [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  3.6 (s, 1H, CHPh), 6.7–7.0 (m, 5H, Ph) und 7.5–7.9 (m, 10H, Ph).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  -0.3 (s,



CHR), 124.8–138.1 (m, Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  22.4 (s). (Gef.: C, 61.69; H, 4.24; Mn, 11.91; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 442.  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 62.46; H, 3.64; Mn, 12.42%; Molmasse 442.3).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dicyclohexyl-3-phenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (5b)*. Einwaage 1120 mg (2.87 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 90 ml THF, 1275 mg (5.74 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung, 1139 mg (5.74 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , 4.59 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 4 ml (31.15 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ . Ausbeute 1931 mg (74%). Schmp.  $87^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2049, 1977, 1949 [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.1–2.0 (m, 23H, Cy, CH), 6.8–7.1 (m, 5H, Ph), 7.4–7.6 (m, 10H, Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan, ppm,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  31.6 (s). (Gef.: C, 60.53; H, 6.18; Mn, 12.00; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 454.  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 60.79; H, 6.21; Mn, 12.09%; Molmasse 454.4).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **6a**, **7c**, **8a,b** und **9a–c**

Eine frisch dargestellte Lösung von **3a–c** in THF wird bei  $-70^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren zu einer Lösung des entsprechenden Dichlororganylphosphans in 30 ml THF getropft. Nach 12 h wird die Reaktionsmischung innerhalb 6 h auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird sechsmal mit 50 ml n-Hexan eluiert. Unlösbares wird abfiltriert (D4). Die vereinigten n-Hexan-Extrakte werden säulenchromatographisch ( $l$  20 cm,  $\varnothing$  30 mm, Kieselgel, Akt. I (**6a**) bzw. basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**7c**, **8a,b** und **9a–c**), Elutionsmittel n-Hexan/Ether-Mischung verschiedener Polarität) gereinigt und aus n-Hexan umkristallisiert.

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (6a)*. Einwaage 930 mg (2.39 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 70 ml THF, 1061 mg (4.77 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung, 888 mg (4.77 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 3.8 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 1656 mg (4.77 mmol)  $2,4,6\text{-}(\text{t-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan. Ausbeute 2128 mg (71%). Schmp.  $148^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 65.11; H, 6.71; Mn, 8.91; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 628.  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 64.97; H, 6.25; Mn, 8.74%; Molmasse 628.6).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diisopropyl-3-phenyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (7c)*. Einwaage 800 mg (2.05 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 60 ml THF, 912 mg (4.10 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung, 991 mg (4.10 mmol)  $\text{HP}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ , 3.0 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 730 mg (4.10 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 5/1. Ausbeute 190 mg (12%). Schmp.  $65^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 49.99; H, 4.86; Mn, 14.57; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 392.  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 48.99; H, 4.88; Mn, 14.00%; Molmasse 392.2).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-3-cyclohexyl-1,1-diphenyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (8a)*. Einwaage 625 mg (1.60 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 60 ml THF, 712 mg (3.21 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 3 ml HCl/Ether-Mischung, 597 mg (3.21 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 2.6 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 589 mg (3.21 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 5/1. Ausbeute 792 mg (53%). Schmp.  $109^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 55.71; H, 5.01; Mn, 11.48; Molmasse massenspektrometer. (FD,  $50^\circ\text{C}$ ), 466.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 56.67; H, 4.54; Mn, 11.78%; Molmasse 466.3).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1,3-tricyclohexyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (8b)*. Einwaage 714 mg (1.83 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 60 ml THF, 813 mg (3.66 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 4 ml HCl/Ether-Mischung, 726 mg (3.66 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , 2.9 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 674 mg (3.66 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan. Ausbeute 823 mg (47%). Schmp. 171 °C (Zers.). (Gef.: C, 53.85; H, 8.26; Mn, 11.01; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 478.  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 55.24; H, 6.95; Mn, 11.48%; Molmasse 478.4).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-3-tert-butyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (9a)*. Einwaage 850 mg (2.18 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 70 ml THF, 969 mg (4.36 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung, 811 mg (4.36 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 3.5 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 689 mg (4.36 mmol)  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 10/1. Ausbeute 1189 mg (62%). Schmp. 156 °C (Zers.). (Gef.: C, 54.33; H, 4.51; Mn, 11.73; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 440.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 54.56; H, 4.35; Mn, 12.48%; Molmasse 440.3).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dicyclohexyl-3-tert-butyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (9b)*. Einwaage 870 mg (2.23 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 70 ml THF, 992 mg (4.46 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 5 ml HCl/Ether-Mischung, 885 mg (3.66 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , 3.6 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 705 mg (3.66 mmol)  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 7/1. Ausbeute 626 mg (31%). Schmp. 87 °C (Zers.). (Gef.: C, 53.66; H, 8.34; Mn, 11.78; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 452.  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 53.11; H, 6.91; Mn, 12.12%; Molmasse 478.4).

*2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diisopropyl-2-tert-butyl-1,3-diphospha-2-manganacyclopropan (9c)*. Einwaage 800 mg (2.05 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 70 ml THF, 911 mg (4.10 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , 6 ml HCl/Ether-Mischung, 991 mg (4.10 mmol)  $\text{HP}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ , 3.0 ml einer 2.5 *m* n-Hexan-Lösung von n-BuLi und 648 mg (4.10 mmol)  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt in n-Hexan/Ether 5/1. Ausbeute 250 mg (16%). Schmp. 63 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.08 [ddd,  $^3J(\text{HH})$  7.5,  $^3J(\text{PH})$  16.7,  $^4J(\text{PH})$  1.1 Hz;  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 1.22 [dd,  $^3J(\text{HH})$  6.5,  $^3J(\text{PH})$  18.7 Hz;  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 1.25 [dd,  $^3J(\text{PH})$  14.7,  $^4J(\text{PH})$  0.8 Hz;  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.55 [dd,  $^3J(\text{HH})$  7.0,  $^3J(\text{PH})$  18.7 Hz;  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ], 1.61 [dd,  $^3J(\text{HH})$  7.0,  $^3J(\text{PH})$  14.2 Hz;  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ], 2.35 [m,  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 2.45 [m,  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  21.41 [dd,  $^2J(\text{PC})$  1.7,  $^3J(\text{PC})$  18.3 Hz;  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 21.97 [d,  $^2J(\text{PC})$  2.8 Hz;  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 22.89 [d,  $^2J(\text{PC})$  5.8 Hz;  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ], 23.54 [d,  $^2J(\text{PC})$  2.4 Hz;  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ], 24.76 [dd,  $^1J(\text{PC})$  17.1,  $^2J(\text{PC})$  5.5 Hz;  $\text{PC}^1\text{H}^1\text{C}^3\text{H}_3^3\text{C}^4\text{H}_3^4$ ], 30.20 [dd,  $^1J(\text{PC})$  11.6,  $^2J(\text{PC})$  5.0 Hz;  $\text{PC}^2\text{H}^2\text{C}^5\text{H}_3^5\text{C}^6\text{H}_3^6$ ], 32.20 [dd,  $^1J(\text{PC})$  29.3,  $^2J(\text{PC})$  9.1 Hz;  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.59 [dd,  $^1J(\text{PC})$  17.9,  $^2J(\text{PC})$  5.1 Hz;  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. (Gef.: C, 45.50; H, 6.86; Mn, 14.62; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 372.  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{MnO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 45.17; H, 6.22; Mn, 14.75%; Molmasse 372.2).

*Massen-, IR-, Raman-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen und Mitteldruckchromatographie*

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Perkin-Elmer 598 Infrarot Spektrophotometer mit Datenstation 3600 und Bruker IFS 48. Raman-Spektren:

Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Kryptonlaser: Erregerlinie 647.1 nm.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.13 und 20.15 MHz; int. Standard  $\text{CDCl}_3$ ) und Bruker WP 80 (32.39 MHz; ext. Standard 85% Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. Mitteldruckchromatographieanlage: Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der SCHERING AG sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H.A. Mayer danken wir für die NMR-spektroskopischen Experimente an der Verbindung **9c**.

## Literatur

- 1 E. Lindner und V. Käss, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R. Hoffmann, Angew. Chem., **94** (1982) 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21** (1982) 711.
- 3 E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem., **96** (1984) 727; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23** (1984) 711.
- 4 M.L. Steigerwald und W.A. Goddard, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 5027.
- 5 F.G.A. Stone, Angew. Chem., **96** (1984) 85; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23** (1984) 89.
- 6 G.E. Herberich und I. Savvopoulos, J. Organomet. Chem., **362** (1989) 345.
- 7 M.D. Fryzuk, K. Yoshi und R.K. Chadha, J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 4498.
- 8 E. Lindner, K.A. Starz, H. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber., **116** (1983) 1209.
- 9 E. Lindner, E.U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., **117** (1984) 127.
- 10 E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, Organometallics, **5** (1986) 2030.
- 11 H. Alper, F.W.B. Einstein, F.W. Hartstock und R.H. Jones, Organometallics, **6** (1987) 829.
- 12 A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski und G.J. Thomas, Polyhedron, **5** (1986) 1651.
- 13 E. Lindner und D. Goth, J. Organomet. Chem., **319** (1987) 149.
- 14 H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, J. Organomet. Chem., **352** (1988) 47.
- 15 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J. Organomet. Chem., **218** (1981) 41.
- 16 E. Lindner, Adv. Heterocycl. Chem., **39** (1986) 237.
- 17 E. Lindner, V. Käss, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem., **101** (1989) 460; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **28** (1989) 448.
- 18 E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, Organometallics, **7** (1988) 403.
- 19 E. Lindner, C.P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, Z. Naturforsch. B, **36** (1981) 1487.
- 20 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem., **93** (1981) 821; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **20** (1981) 789.
- 21 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber., **114** (1981) 3281.
- 22 E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., **122** (1989) 823.
- 23 D. Goth, Dissertation, Universität Tübingen 1986.
- 24 E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., **121** (1988) 1421.
- 25 M. Stängle, Dissertation, Universität Tübingen 1988.
- 26 C.A. Tolman, Chem. Rev., **77** (1977) 313.
- 27 D. Rehder und A. Kececi, Inorg. Chim. Acta, **103** (1985) 173.
- 28 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, Z. Naturforsch. B, **37** (1982) 1146.
- 29 G.D. Vaughn, K.A. Krein und J.A. Gladysz, Organometallics, **5** (1986) 936.
- 30 A. Behr, Angew. Chem., **100** (1988) 681; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **27** (1988) 112.

- 31 E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 317.
- 32 J. Borm, G. Huttner und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 29.
- 33 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4857.
- 34 R. Köster in *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl-Müller (Hrsg.) 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 1, Thieme, Stuttgart, 1982.
- 35 H.O. Hamaguchi, M. Tasumi, M. Yoshifuji und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 508.
- 36 J.G. Verkade und J.A. Mosbo, in J.G. Verkade, L.D. Quin (Hrsg.), *Methods in Stereochemical Analysis* Bd. VIII, S. 470, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987.
- 37 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, 16 (1968) 260.