

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXI<sup>1)</sup>

# Das Verhalten von $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen des Cobalts gegenüber elektronenarmen Alkinen

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

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

Eingegangen am 13. Juli 1988

**Keywords:** Cyclocotrimerization / Furan derivatives /  $\eta^2$ -Thiophosphinito complexes of cobalt

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

### Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXI<sup>1)</sup>. – The Behaviour of $\eta^2$ -Thiophosphinito Complexes of Cobalt towards Electron-Poor Alkynes

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

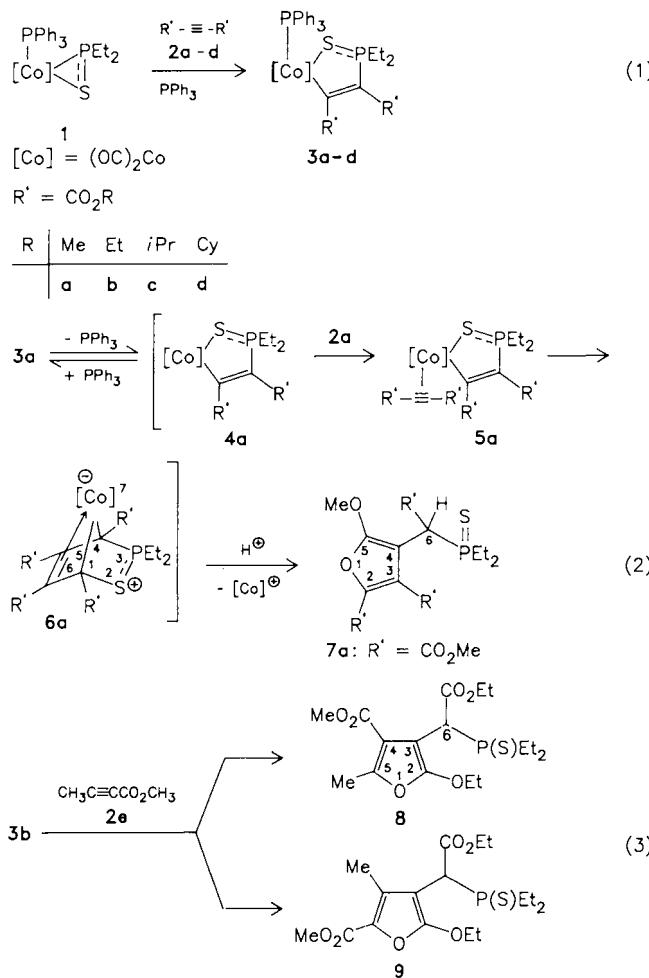
$\eta^2\text{-R}_2\text{P}=\text{S}$ -Komplexe mit 3d-Übergangsmetallen<sup>2,3)</sup> eignen sich, wie mehrfach gezeigt werden konnte, als Ausgangsverbindungen für die Cyclodi-<sup>4)</sup> oder -trimerisierung von Thiophosphiniten mit elektronenarmen Acetylenen<sup>5)</sup>. Der alkinartige Charakter der  $\text{P}=\text{S}$ -Funktion lässt sich dazu verwenden, um auf relativ einfache Weise zu phosphor- und/oder schwefelhaltigen Heterocyclen zu gelangen. Kürzlich ist es uns gelungen, eine Serie reaktiver  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe des Cobalts herzustellen<sup>6)</sup>. In Abhängigkeit von der sterischen Beschaffenheit der an das Cobalt gebundenen P-Liganden beobachtet man rasche Dimerisierung zu zweikernigen,  $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -verbrückten Komplexen. Nachdem Cobalt in der katalytischen Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen<sup>7)</sup>, die zu hochsubstituierten Pyridinen führt, eine besondere Bedeutung zukommt, lag es nahe, das Verhalten dieser neuartigen ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplexe gegenüber elektronenarmen Alkinen zu studieren.

## Resultate und Diskussion

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

$\text{PPh}_3$  mit den Acetylderivaten 2a–d bei 55°C rasch und in guten Rohausbeuten zu den Thiaphosphacobaltacyclopentadienen 3a–d umsetzt, deren Ringstruktur den analogen Mangan-<sup>8)</sup>, Eisen-<sup>2)</sup> und Nickelverbindungen<sup>4)</sup> an die Seite zu stellen ist. Mit dem Alkin 2a liefert 3a schon bei 0°C das Furanderivat 7a. Diese Reaktion lässt sich grundsätzlich auch auf 3b–d übertragen. Neben dem Thiophen  $\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{S}$ <sup>9)</sup> erhält man 7a auch direkt aus dem ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplex 1 und überschüssigem 2a. Heterocyclus 3a ist dabei nicht zu beobachten. Dies lässt sich damit erklären, daß 3a durch reversible Abspaltung von  $\text{PPh}_3$  mit der unterkoordinierten Spezies 4a im Gleichgewicht steht, welche die Möglichkeit hat, mit weiterem 2a zum Intermediat 5a zu reagieren. Solche Zwischenstufen werden auch bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen<sup>10)</sup> oder der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen<sup>7)</sup> angenommen. Aus 5a bildet sich unter Einbau des Alkins 2a in den Heterocyclus zunächst das Cyclocotrimerisat 6a, das hier nicht isoliert, jedoch in Form seiner Mangan-<sup>9,11)</sup> und Eisenderivate<sup>2)</sup> gewonnen und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zu letzteren ist 6a extrem empfindlich gegenüber protischen Solventien und wird durch Spuren von Feuchtigkeit zum Furanderivat 7a abgebaut. Deuterierungsversuche erhärten diese Vermutung. Setzt man der Reaktion von 1 mit 2a gezielt  $\text{D}_2\text{O}$  zu, so stellt man massenspektro-

metrisch und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene C-6-Deuterierung fest. Derartige hydrolytische Abspaltungen organischer Fragmente sind auch bei anderen Systemen<sup>12)</sup> bekannt und stellen häufig den letzten Schritt bei der Synthese organischer Verbindungen mit Hilfe von Übergangsmetallen dar. Ein Indiz für das intermediäre Auftreten von **6a** liefert die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung von **1** mit **2a**. Während der Reaktion taucht ein Signal bei 76.1 ppm auf, das gegenüber  $\delta^{31}\text{P}$  der P=S-Funktion von **3a** ähnlich hochfeldverschoben ist wie im Falle der vergleichbaren Mangan<sup>8,9,11)</sup> und Eisensysteme<sup>2)</sup>. Einen Einblick in den Reaktionsablauf für die Bildung von **7a** erlaubt die Umsetzung von **3b** mit 2-Butinsäure-methyl-ester (**2e**). Nach Gl. (3) entstehen in etwa gleichen Mengen die beiden isomeren Furanderivate **8** und **9**.



Der in Gl. (2) angegebene Reaktionsablauf erklärt auch die Notwendigkeit des  $\text{PPh}_3$ -Zusatzes bei der Synthese von **3a-d**. Der Phosphanligand verschiebt das Gleichgewicht **3a**  $\rightleftharpoons$  **4a** zugunsten von **3a** und erschwert damit die Weiterreaktion zu **7a**. Diese ist grundsätzlich immer nur dann möglich, wenn am Übergangsmetall der Thiaphosphametallacyclopentadiene mindestens ein austauschbarer Ligand vorliegt. So bleibt auch die Reaktion am  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ -Komplexrumpf wegen des Fehlens eines solchen Liganden auf der Stufe des Nickelacyclopentadiens<sup>4)</sup> stehen.

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren von **7a**, **8** und **9** weisen jeweils relativ intensive Molekülpeaks auf. Ausgehend vom Molekül-Ion erfolgt Abspaltung der  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ -Gruppe, die zum Auftreten der für Furanderivate typischen Pyrylium-Ionen führt<sup>13)</sup>.

### IR-, $^{13}\text{C}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren der fünfgliedrigen Heterocyclen **3a-d** im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich zwei CO-Absorptionen, deren Intensitätsverhältnis auf eine äquatoriale Lage der beiden CO-Gruppen in der trigonalen Bipyramide schließen lässt<sup>14)</sup>. Gegenüber der Ausgangsverbindung **1** sind sie nach höheren Wellenzahlen verschoben<sup>6)</sup>. Die Lage der Banden für die C=C- und P=S-Streckschwingungen bei 1506–1520 bzw. 525  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für erhebliche lokalisierte Doppelbindungsanteile in diesen Bindungen, entsprechend einer Metallacyclopentadien-Struktur<sup>15)</sup>. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in Toluol) der Verbindungen **3a-d** sind vom AX-Typ.  $|\text{J}_{\text{PP}} + \text{J}_{\text{PP}}|$  ist mit 50 Hz überraschend groß, jedoch erheblich kleiner als  $^2\text{J}_{\text{PP}}$  in **1** (92 Hz).

Die Zuordnung der protonenbindenden Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7a**, **8** und **9** gelingt durch Multiplizitätenselektion mit der DEPT-Sequenz. Die quartären C-Atome und die Konnektivität des Kohlenstoffgerüsts wurden unter Ausnutzung der Fernkopplung  $^2\text{J}_{\text{CH}}$  und  $^3\text{J}_{\text{CH}}$  durch ein an **8** durchgeführtes H,C-COLOC-Experiment<sup>16)</sup> bestimmt. Im Bereich der quartären Kohlenstoffatome korreliert nur C-4 bei 113.8 ppm mit der CH-Funktion und mit den  $\text{CH}_3$ -Protonen aufgrund einer  $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung. Die Atome C-2, C-3 und der zum Phosphor  $\alpha$ -ständige Carbonylkohlenstoff zeigen nur Fernwechselwirkungen zum CH-Proton, während C-5 nur mit den  $\text{CH}_3$ -Protonen koppelt. Ferner erkennt man eine  $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Wechselwirkung der Methoxyprotonen über den Sauerstoff zum Carbonylkohlenstoff bei 164.7 ppm. Während das Kohlenstoffatom C-3 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** durch eine  $^2\text{J}_{\text{PC}}$ - und  $^2\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung ein Dublett von Doublets liefert, zeigt sich beim Isomer **9** zusätzlich die  $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Wechselwirkung durch die Methylgruppe. Bei allen drei Furanderivaten **7a**, **8**, **9** sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methoxy- bzw. Ethoxygruppe an C-2 gegenüber den Methyl- bzw. Ethylestergruppen tieffeldverschoben<sup>17,18)</sup>. Die Verknüpfung von C-2 mit C-5 über den Sauerstoff und damit die unerwartete Furanstruktur wird bekräftigt durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe C-4 und C-5 mit denen von 2-Methylfuran<sup>19)</sup> bzw. C-2 und C-3 in **7a**, **8** und **9** mit denen von 2-Methoxyfuran<sup>18)</sup>.

### Struktur von **3b**

Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** schließt die Lücke in der schon bekannten Reihe der Thiaphosphametallacyclopentadiene von Mangan<sup>8)</sup>, Eisen<sup>2)</sup> und Nickel<sup>4)</sup>. Hierin besitzen Mangan und Eisen oktaedrische Koordination, Cobalt weist erwartungsgemäß einen trigonal-bipyramidalen Bau auf (vgl. Abb. 1), während man bei Nickel eine tetraedrische Koordinationsgeometrie findet. Mit Ausnahme der Abstände und Winkel in der Umgebung des Metalls stim-

men die Strukturparameter in den genannten Fünfringen nahezu überein. So verfügen die P—S- und C(3)—C(4)-kontakte über signifikante  $\pi$ -Bindungsanteile und die Winkel an C(4) sind gegenüber dem Erwartungswert aufgeweitet, diejenigen an C(3) dagegen verkleinert (vgl. Tab. 1). In Abhängigkeit von den verschiedenen Koordinationspolyedern beobachtet man in der Reihe der Thiaphosphametallacyclopentadiene bemerkenswerte Unterschiede beim endocyclischen Winkel am Metall. Im Falle der Mangan<sup>8)</sup> und Eisenverbindung<sup>2)</sup> beträgt er 87.4°, bei Cobalt 90.3° (**3b**) und bei Nickel<sup>4)</sup> 94.3°. Am deutlichsten tritt die Deformation des

Koordinationspolyeders am Cobalt (**3b**) beim C(1)—Co—C(2)-Winkel in Erscheinung. Die Metall-Schwefel-Bindung ist im Thiaphosphamanganacyclopentadien<sup>8)</sup> mit 240.4 pm am längsten und in der entsprechenden Nickelverbindung<sup>4)</sup> mit 219.4 pm am kürzesten, während sie sich im eisenhaltigen Ring<sup>2)</sup> und in **3b** mit 235.6 und 236.1 pm nur wenig unterhalb des Mn—S-Abstandes im Manganheterocyclus<sup>8)</sup> befindet.

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

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung von Argon diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>20)</sup>. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12, FT-Spektrometer Bruker IFS 114c und IFS 48. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00 bzw. 80.13, 20.11 bzw. 20.15 und 32.39 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O oder 1proz. Phosphorsäure/[D<sub>6</sub>]Aceton; Meßbedingungen für das H,C-COLOC-Spektrum<sup>16)</sup>: 100 mg **8** in 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 Experimente zu je 512 Scans mit 4 K Datenpunkten, Relaxationsdelay: 4 s,  $\Delta_1 = 100$  ms,  $\Delta_2 = 50$  ms; Spektrale Breiten in F 2: 3623 Hz, in F 1: 600 Hz). — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3c** und **3d**: Bruker Cryospec WM 400 (int. Standard TMS). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. — Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310—25) LiChroprep Si 60 (40—63) (Fa. Merck); Düramat-Pumpe (Fa. CFG) sowie UV-Detektor Typ 6 mit Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 (Fa. ISCO). — Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung) mit Rechner PDP 11/60 der Fa. DEC.

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

1. *5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphan)-1λ<sup>3</sup>-thia-2λ<sup>3</sup>-phospha-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethyl-*

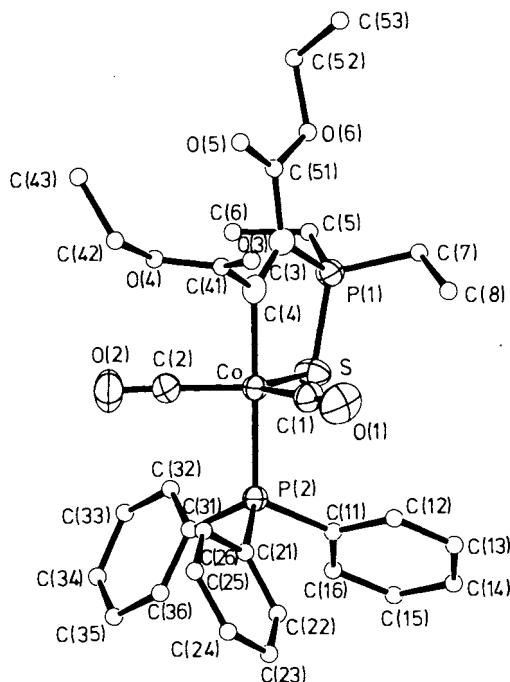


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3b**

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

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

**ester (3a):** Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 514 mg (3.62 mmol) **2a**. Ausb. 121 mg (8%), Zers.-P. 69°C. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 584$  ( $M - 2\text{CO}$ ). – IR (Toluol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1991$  m, 1929 vs ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1720 w, 1713 w, 1678 w ( $\text{>C=O}$ ); ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1507$  w ( $\text{C=C}$ ), 525 m ( $\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.85 - 1.26$  (m, 6 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.36 – 2.38 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.30, 3.79 (2 s, je 3 H,  $2\text{OCH}_3$ ), 6.8 – 7.9 (m, 15 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.4$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 24.15 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 49.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 48.1, 49.35 (2 s,  $2\text{OCH}_3$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz, C-3, -5, Ph), 130.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz, C-4, Ph), 134.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, C-2, -6, Ph), 134.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 44.5$  Hz, C-1, Ph). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol, –40°C):  $\delta = 56.4$  (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 82.4 (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PEt}_2$ ).

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

**2. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphoran)-1λ<sup>3</sup>-thia-2λ<sup>5</sup>-phospho-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethyl-ester (3b):** Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 616 mg (3.62 mmol) **2b**. Ausb. 340 mg (21%), Zers.-P. 68°C. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 668$  ( $M^+$ ). – IR (Toluol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1993$  m, 1930 vs ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1721 w, 1684 w, 1679 w ( $\text{>C=O}$ ); ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1504$  w ( $\text{C=C}$ ), 525 m ( $\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.77 - 1.31$  (m, 6 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95, 1.30 (2 t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, je 3 H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 – 2.45 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.96, 4.41 (2 q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, je 2 H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.8 – 7.9 (m, 15 H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.7$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4, 14.5 (2 s,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 24.55 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 49.2$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 60.55, 61.4 (2 s,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz, C-3, -5, Ph), 129.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.1$  Hz,  $\text{CoC=}$ ), 131.05 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz, C-4, Ph), 133.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 44.5$  Hz, C-1, Ph), 134.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz, C-2, -6, Ph), 159.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.2$  Hz, P-C=), 175.0, 176.5 (2 s,  $2\text{COOEt}$ ). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol, –40°C):  $\delta = 56.5$  (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 82.7 (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PEt}_2$ ).

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

**3. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphoran)-1λ<sup>3</sup>-thia-2λ<sup>5</sup>-phospho-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-disopropylester (3c):** Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 716 mg (3.62 mmol) **2c**. Ausb. 97 mg (6%), Zers.-P. 73°C. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 696$  ( $M^+$ ). – IR (Toluol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1993$  m, 1931 vs ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1717 w, 1707 w, 1674 w ( $\text{>C=O}$ ); ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1520$  w ( $\text{C=C}$ ), 524 m ( $\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 0.98 - 1.11$  (m, 6 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.04 [d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.45 [d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.58 – 1.72, 2.08 – 2.23 (2 m, je 2 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.01 [sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 5.44 [sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.92 – 7.96 (m, 15 H, Ph). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol, –40°C):  $\delta = 56.7$  (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 82.7 (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.0$  Hz,  $\text{PEt}_2$ ).

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

**4. 5,5-Dicarbonyl-2,2-diethyl-5-(triphenylphosphoran)-1λ<sup>3</sup>-thia-2λ<sup>5</sup>-phospho-5-cobalta-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dicyclohexylester (3d):** Einwaage 1.20 g (2.41 mmol) **1**, 316 mg (1.20 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 1.01 g (3.62 mmol) **2d**. Ausb. 150 mg (8%), Zers.-P. 83°C. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 776$  ( $M^+$ ). – IR (Toluol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1993$  m, 1929 vs ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1718 w, 1710 w, 1672 w ( $\text{>C=O}$ ); ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1507$  w ( $\text{C=C}$ ), 523 m ( $\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 1.07$  (dt,  $^3J_{\text{PH}} = 19.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 6 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.2 – 2.3 [m, 20 H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_5$ ], 1.61 – 1.73, 2.11 – 2.25 (2 m, je 2 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.86, 5.35 [2 m, je 1 H,  $2\text{CH}(\text{CH}_2)_5$ ], 6.95 – 7.85 (m, 15 H, Ph). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol, –40°C):  $\delta =$

56.9 (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.4$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 82.6 (d,  $|\mathcal{J}_{\text{PP}} + \mathcal{J}_{\text{PP}}| = 50.4$  Hz,  $\text{PEt}_2$ ).

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

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

**Methode a:** Zu einer Lösung von 102 mg (0.16 mmol) **3a** in 10 ml Toluol fügt man 34 mg (0.24 mmol) **2a**, röhrt 1 h und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 3 ml Ethylacetat und 4 ml *n*-Hexan auf, filtriert über eine 2-cm-Kieselgelsäule (Merck Si 60, 60 – 200 µm) und wäscht mit 10 ml *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) nach. Bei der anschließenden mitteldruckchromatographischen Reinigung mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) wird **7a** als zweite farblose Fraktion nach zwei dicht aufeinanderfolgenden roten Zonen eluiert. Farbloses Öl. Ausb. 12 mg (18%). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 406 (35,  $\text{M}^+$ ), 285 (100,  $\text{M} - \text{Et}_2\text{P=S}$ ), 257 (82, 285 – CO), 254 (22, 285 –  $\text{OCH}_3$ ), 239 (7, 254 –  $\text{CH}_3$ ), 211 (6, 239 – CO), 183 (9, 211 – CO), 121 (50,  $\text{Et}_2\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.75 - 1.35$  (m, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 – 2.25 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.28, 3.39, 3.44 (3 s, je 3 H,  $3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.76 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 16.4$  Hz, 1 H, CH). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.1, 6.4$  (2 d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 50.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 44.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 41.3$  Hz, C-6), 51.9, 52.4, 52.55 (3 s,  $3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 58.8 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 92.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz, C-4), 127.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.5$  Hz, C-3), 132.8 (s, C-2), 157.4 (s, 3- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 158.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.44$  Hz, C-5), 163.3 (s, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 167.6 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 60.2$  (s).

**Methode b:** Zu einer Lösung von 0.50 g (1.00 mmol) **1** in 50 ml Toluol fügt man 0.57 g (4.00 mmol) **2a**, röhrt 3 h und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 15 ml Ethylacetat und 23 ml *n*-Hexan auf und filtriert (P4) die Suspension. Bei der säulenchromatographischen (50 × 2.5 cm) Aufarbeitung an Kieselgel (Merck Si 60, 60 – 200 µm, Akt. I, Elutionsmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 3:2) befindet sich **7a** in der dritten, farblosen Fraktion. Weitere mitteldruckchromatographische Reinigung mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) liefert analysenreines **7a** (5. Fraktion) nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als farbloses Öl. Ausb. 65 mg (16%). – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 406$  ( $\text{M}^+$ ). – IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1740$  vs ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1629 m, 1567 s ( $\text{C=C}$ ), 582 w ( $\text{P=S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.75 - 1.35$  (m, 6 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 – 2.25 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.28, 3.39, 3.44 (3 s, je 3 H,  $3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.76 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 16.4$  Hz, 1 H, CH). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 60.2$  (s).

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

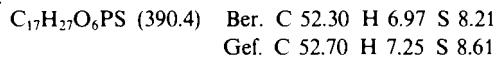
Das Thiophen  $\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{CR}'\text{S}$  ( $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$ )<sup>9</sup> befindet sich in der 4. Fraktion bei der mitteldruckchromatographischen Aufarbeitung. Ausb. 19 mg (6%), Schmp. 125°C. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 316 (14,  $\text{M}^+$ ), 285 (100,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.22, 3.58$  (2 s, je 6 H,  $4\text{OCH}_3$ ).

**6. Deuterierungsversuch von 7a:** Eine Mischung aus 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.2 ml  $\text{D}_2\text{O}$  wird 5 h intensiv gerührt. In der abpipettierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase werden 0.10 g (0.20 mmol) **1** mit 114 mg (0.80 mmol) **2a** umgesetzt. Nach 3 h wird der Lösung eine Probe zur massenspektrometrischen Untersuchung entnommen. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 407$  ( $\text{M}^+$ )  $\cong \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{DO}_8\text{PS}$ .

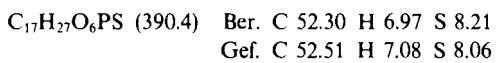
**Vorschrift zur Darstellung von 8 und 9:** Zu einer Lösung von 669 mg (1.00 mmol) **3b** in 100 ml Toluol gibt man 147 mg (1.50 mmol) **2e**, röhrt 5 h bei 60°C und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand nimmt man in 15 ml Ethylacetat und 23 ml *n*-Hexan auf und filtriert (P4) die Suspension. Bei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

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

**7.  $\alpha$ -(Diethylthioxophosphoranyl)-2-ethoxy-4-(methoxycarbonyl)-5-methyl-3-furanessigsäure-ethylester (8):** Ausb. 106 mg (27%). — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 390 (17,  $M^+$ ), 269 (40, M —  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ ), 241 (8, 269 — CO, 269 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 209 (2, 269 —  $\text{HCO}_2\text{Me}$ ), 195 (100, 269 —  $\text{HCO}_2\text{Et}$ ), 121 (21,  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ ). — IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1728$  vs ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1650 m, 1595 s ( $\text{C}=\text{C}$ ), 577 w ( $\text{P}=\text{S}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.94, 1.18$  (2 t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, je 3H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.9–1.5 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.5–2.4 (m, 4H,  $\text{PC}_2\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.18 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.40 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 17.6$  Hz, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.5, 7.0$  (2 d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ )<sup>21</sup>, 14.1 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 129.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ , qt,  $^1J_{\text{CH}} = 126.9$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 3.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 15.15 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 126.6$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 2.7$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 23.8, 24.0 (2 d,  $^1J_{\text{PC}} = 51.4$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 50.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ )<sup>21</sup>, 43.5 (dd,  $^1J_{\text{CH}} = 125.6$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 42.1$  Hz, C-6), 50.7 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 146.9$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 61.4 (tq,  $^1J_{\text{CH}} = 147.5$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.5$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 69.4 (tq,  $^1J_{\text{CH}} = 147.7$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 92.45 (dd,  $^2J_{\text{CH}} = 8.9$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz, C-3), 113.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.6$  Hz, C-4)<sup>21</sup>, 150.2 (q,  $^2J_{\text{CH}} = 7.6$  Hz, C-5), 157.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.6$  Hz, C-2)<sup>21</sup>, 164.8 (m,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 168.4 (dt,  $^2J_{\text{CH}} = 8.9$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 3.14$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 59.5$  (s).



**8.  $\alpha$ -(Diethylthioxophosphoranyl)-2-ethoxy-5-(methoxycarbonyl)-4-methyl-3-furanessigsäure-ethylester (9):** Ausb. 85 mg (22%). — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 390 (30,  $M^+$ ), 269 (94, M —  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ ), 241 (81, 269 — CO), 211 (15, 241 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 209 (20, 269 —  $\text{HCO}_2\text{Me}$ ), 195 (100, 269 —  $\text{HCO}_2\text{Et}$ ), 183 (28, 269 —  $\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 121 (36,  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ ). — IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1720$  vs ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1624 m, 1563 s ( $\text{C}=\text{C}$ ), 584 w ( $\text{P}=\text{S}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.92, 0.93$  (2 t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, je 3H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.8–1.4 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.4–2.4 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.50 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 4H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.21 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 16.1$  Hz, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.4, 6.85$  (2 d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ )<sup>21</sup>, 12.1 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 129.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 14.0 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 127.1$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.8$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.7 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 127.1$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.8$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 23.45, 24.0 (2 d,  $^1J_{\text{PC}} = 51.18$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 49.8$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ )<sup>21</sup>, 44.9 (dd,  $^1J_{\text{CH}} = 124.4$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 42.3$  Hz, C-6), 50.6 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 146.51$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 61.7 (tq,  $^1J_{\text{CH}} = 147.0$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.5$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 67.4 (tq,  $^1J_{\text{CH}} = 148.3$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 94.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.63$  Hz, C-3)<sup>21</sup>, 131.9 (q,  $^3J_{\text{CH}} = 5.3$  Hz, C-5), 135.4 (m,  $^2J_{\text{CH}} = 7.9$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 2.42$  Hz, C-4), 158.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz, C-2)<sup>21</sup>, 159.3 (q,  $^3J_{\text{CH}} = 3.5$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 167.6 (dt,  $^2J_{\text{CH}} = 8.8$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 3.1$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 58.7$  (s).



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

Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{CoO}_6\text{P}_2\text{S}$ , Molmasse 668.58, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten  $a = 1284.9(4)$ ,  $b = 1411.9(4)$ ,  $c = 955.3(3)$  pm,  $\alpha =$

99.50(3),  $\beta = 107.13(3)$ ,  $\gamma = 76.95(3)^\circ$ , Zellvolumen  $V = 1604.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Dichte  $d_{\text{ber.}} = 1.384 \text{ g/cm}^3$ , Formeleinheiten  $Z = 2$ ,  $F(000) = 696$ ,  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 7.3 \text{ cm}^{-1}$ , Strahlung Mo- $K_\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Meßbereich  $\Theta_{\text{max.}} = 24^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l - 14 \rightarrow 14, -16 \rightarrow 16, 0 \rightarrow 10$ , Gesamtzahl der Reflexe 5349, Zahl der symmetrieeinabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  4496, verfeinerte Parameter 379, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Es wurde  $P\bar{1}$  als trikline Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden<sup>23)</sup> und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen<sup>24)</sup> vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>25)</sup> durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen der Phenylgruppen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.0414 ( $R_w = 0.051$ ). Die Lageparameter von **3b** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

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

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

## CAS-Registry-Nummern

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

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

[193/88]