

# Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXX<sup>[1]</sup>

## Insertions- und Additions-Reaktionen an Diphosphamanganacyclopropanen mit aktivierten Alkinen

**Ekkehard Lindner\*, Monika Darmuth, Hermann August Mayer, Riad Fawzi, Cäcilia Maichle und Manfred Steimann**

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

Eingegangen am 5. Juni 1992

**Key Words:** Diphosphamanganacyclopropanes / Alkyne insertion / Alkyne addition

---

### Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXXX<sup>[1]</sup>. – Insertion and Addition Reactions on Diphosphamanganacyclopropanes with Activated Alkynes

The thermally and kinetically stable diphosphamanganabicyclooctadienones **3a–e** [ $R^2 = t\text{Bu}$ ;  $R^1 = i\text{Pr}$  (**a**),  $n\text{Pr}$  (**b**), Ph (**c**);  $R^2 = \text{Cy}$ ;  $R^1 = n\text{Pr}$  (**d**), Ph (**e**)] are obtained by the reaction of the alkyne ( $\text{CCO}_2\text{Me}$ )<sub>2</sub> with the diphosphamanganacyclopropanes ( $\text{OC}$ )<sub>4</sub> $\text{Mn} - \text{PR}_2^1 \cdots \text{PR}_2^2$  (**2a–e**). Depending on steric factors the formation of **3a–e** occurs in two different ways. In a first step the alkyne is inserted into the P–P bond of **2a–e** to give the kinetically labile five-membered rings **1a–e**. Sub-

sequently another alkyne is added to the  $\text{PR}^2$  and a CO group of **1a–e** to give **3a–e**. In an alternative way the alkyne is added first to the  $\text{PR}^2$  and a CO group of **2a** with formation of the diphosphamanganabicyclohexenone **4a**. Insertion of a second alkyne into the P–P bond of **4a** affords the bicyclooctadienone **3a**. Compound **2a**, **3c**, and **4a** have been characterized by X-ray structural analyses.

In letzter Zeit konnte mehrfach gezeigt werden, daß sich die P–S-Funktion in Thiaphosphamettacyclopropanen wie ein Heteroalkin verhält und sich daher für metallinduzierte Cyclocotrimerisierungen mit Alkinen eignet<sup>[2]</sup>. Ausgehend von den dreigliedrigen Heterocyclen  $[\text{M}] - \text{PR}_2 \cdots \text{S}$  erhält man über die isolierten Zwischenstufen Thiaphosphamettacyclopentadien und Metallabicycloheptadien durch oxidativen oder hydrolytischen Abbau regiospezifisch substituierte Thiophene bzw. Furane<sup>[3–5]</sup>. Zwischen Schwefel und dem Phosphandiylrest PR besteht eine isolobale Beziehung. So ist es inzwischen auch gelungen, entsprechende Heterocyclen des Typs ( $\text{OC}$ )<sub>4</sub> $\text{Mn} - \text{PR}_2^1 \cdots \text{PR}_2^2$  zu isolieren<sup>[6]</sup>. Da  $\text{R}_2\text{P}-\text{S}$ - und  $\text{PR}_2^1 - \text{PR}_2^2$ -haltige Systeme ähnliche Strukturmerkmale aufweisen<sup>[7–9]</sup>, interessierten wir uns für das Verhalten von Diphosphamanganacyclopropanen gegenüber elektronenarmen Alkinen.

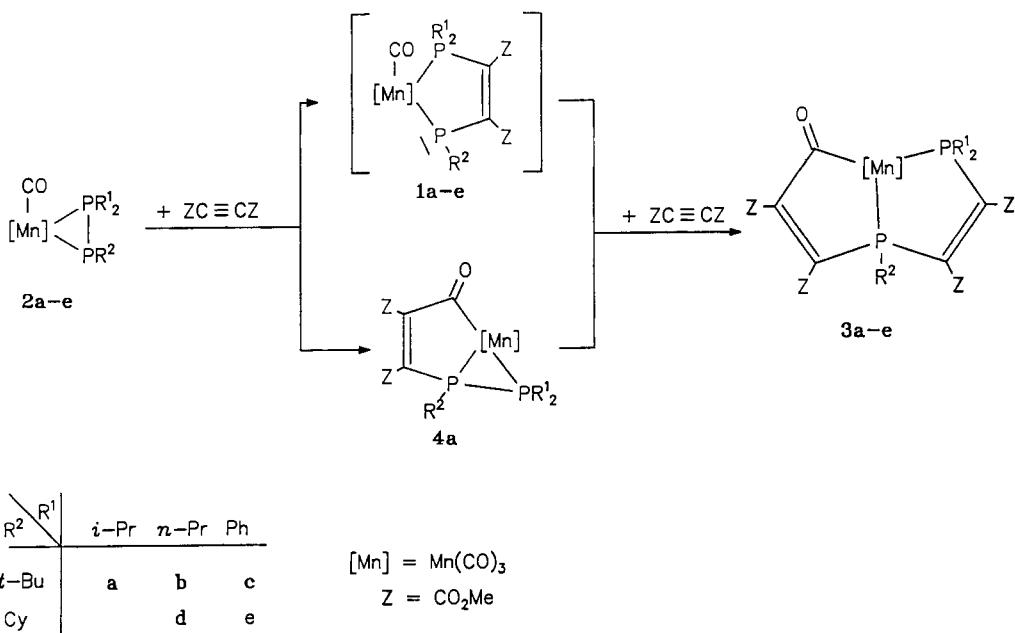
### Resultate und Diskussion

Diphosphamanganacyclopropane **2a–e** (vgl. Schema 1) wurden nach einer in unserem Arbeitskreis entwickelten Eintopsynthese<sup>[6]</sup> gemäß  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \rightarrow \text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5] \rightarrow \text{HMn}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{H} \rightarrow \text{Li}_2[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_2] \rightarrow \text{2a–e}$  hergestellt. Es handelt sich um gelbe, beständige, in üblichen organischen Solvenzien lösliche Heterocyclen, deren Zusammensetzung u.a. aus den Felddesorptions-Massenspektren hervorgeht. Im 5-μm-Bereich der IR-Spektren beobachtet man, wie erwartet, vier Banden für terminale CO-Valenzschwingungen, deren Lage nahezu unabhängig vom  $\text{PR}^2$ -Rest ist (vgl. Tab. 1). In den  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a–e** erscheinen zwei zu einem Dublett aufgespaltene  $^{31}\text{P}$ -Signale. Ihre Kopplungskonstanten sind cha-

rakteristisch für eine direkte P–P-Bindung (vgl. Tab. 1). Um den P–P-Abstand der dreigliedrigen Heterocyclen mit demjenigen im Bicyclus **4a** vergleichen zu können, wurde am Beispiel von **2a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 1). Ihre Ergebnisse unterstützen eine bereits an anderer Stelle<sup>[8]</sup> diskutierte Bindungssituation in Diphosphamettacyclopropanen. Wie auch in den analogen Heterocyclen des Molybdäns<sup>[7]</sup> und Cobalts<sup>[8]</sup> ist der P–P-Abstand in **2a** gegenüber einer Einfachbindung verkürzt und entspricht in etwa den Bindungslängen in π-gebundenen Diphosphenen<sup>[10,11]</sup>. Ebenso unterscheiden sich auch die beiden Mangan-Phosphor-Distanzen, wobei der Mn–P2- gegenüber dem Mn–P1-Kontakt deutlich verkürzt ist. In engem Zusammenhang damit steht die Verkleinerung des P1–Mn–P2-Winkels zugunsten desjenigen von Mn–P2–P1.

Ergänzende NMR-spektroskopische Untersuchungen ( $^{13}\text{C}\{\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -, 2D-C,H-Korrelations- und 2D-H,H-Kern-Overhauser-NMR-Spektroskopie<sup>[12]</sup>) (in  $\text{CDCl}_3$ ) ermöglichen eine Zuordnung der vier enantiotopen Methylgruppen der Isopropylreste bei **2a**. Die auf der gleichen Seite wie die *tert*-Butylgruppe befindlichen Methylsubstituenten zeigen Signale bei  $\delta = 22.89$  (C11) bzw. 21.97 (C12). Die *trans* zur *tert*-Butylgruppe angeordneten Methylreste C14 und C13 werden bei  $\delta = 21.41$  und 23.54 beobachtet. Durch die Wechselwirkung mit den beiden Phosphor-Atomen P1 und P2 sind die Signale von C10 ( $^3J_{\text{P}1\text{C}} = 3.1$  Hz), C11 ( $^1J_{\text{P}2\text{C}} = 5.8$  Hz), C14 ( $^1J_{\text{P}2\text{C}} = 2.4$  Hz) in Dubletts und dasjenige von C13 ( $^1J_{\text{P}2\text{C}} = 2.2$ ,  $^3J_{\text{P}1\text{C}} = 13.4$  Hz) in Dubletts von Dubletts aufgespalten<sup>[13]</sup>. Die große bzw. geringe Wechselwirkung von C13 bzw. C11 mit P1 steht im Einklang mit dem ste-

Schema 1



reospezifischen Einfluß des freien Elektronenpaars von P1 auf den  $^2J_{\text{PC}}$ -Wert<sup>[14]</sup>.

Läßt man *n*-Hexanlösungen der Verbindungen **2a–e** mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester miteinander reagieren, so erhält man schon nach wenigen Minuten die in diesem Solvens schwerlöslichen, rotbraunen, kinetisch und thermodynamisch stabilen Bicyclen **3a–e** (vgl. Schema 1), die weder mit starken Säuren noch mit I<sub>2</sub> selbst bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid unter Druck reagieren. Mit dem Oxidationsmittel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] war ein gezielter Abbau nicht möglich. **3a–e** lösen sich leicht in Dichlor-

methan und Chloroform. Die Felddesorptions-Massenspektren weisen auf den Einbau von zwei Alkinmolekülen in die Edukte **2a–e** hin. In den IR-Spektren von **3a–e** (vgl. Tab. 1) findet man im Bereich der Metallcarbonyl-Schwin-

Tab. 1. IR- und  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1–4**

Verbindung	$\nu (\text{CO})$	$\delta \text{PR}^1_2$	$\delta \text{PR}^2$	$J_{\text{PP}}$
<b>2a</b> <sup>[6]</sup>	2050, 1981 <sup>[a]</sup> 1957, 1947	55.9 <sup>[b]</sup>	-130.6	536 <sup>[c]</sup>
<b>2b</b>	2052, 1983 <sup>[a]</sup> 1960, 1948	13.8 <sup>[b]</sup>	-139.3	494 <sup>[c]</sup>
<b>2c</b> <sup>[6]</sup>	2058, 1989 <sup>[a]</sup> 1967, 1952	22.6 <sup>[b]</sup>	-138.3	496 <sup>[c]</sup>
<b>2d</b>	2051, 1981 <sup>[a]</sup> 1959, 1949	18.4 <sup>[b]</sup>	-196.3	437 <sup>[c]</sup>
<b>2e</b> <sup>[6]</sup>	2057, 1988 <sup>[a]</sup> 1968, 1952	35.6 <sup>[b]</sup>	-192.0	438 <sup>[c]</sup>
<b>3a</b>	2011, 1960 <sup>[d]</sup> 1936	114.3 <sup>[e]</sup>	150.8	35 <sup>[f]</sup>
<b>3b</b>	2016, 1946 <sup>[d]</sup> 1927	83.8 <sup>[e]</sup>	149.4	22 <sup>[f]</sup>
<b>3c</b>	2012, 1949 <sup>[d]</sup> 1934	90.5 <sup>[e]</sup>	146.1	35 <sup>[f]</sup>
<b>3d</b>	2016, 1948 <sup>[d]</sup> 1926	87.6 <sup>[e]</sup>	133.1	41 <sup>[f]</sup>
<b>3e</b>	2014, 1948 <sup>[d]</sup> 1935	94.6 <sup>[e]</sup>	132.2	40 <sup>[f]</sup>
<b>4a</b>	2001, 1933 <sup>[d]</sup> 1923	28.1 <sup>[b]</sup>	24.9	

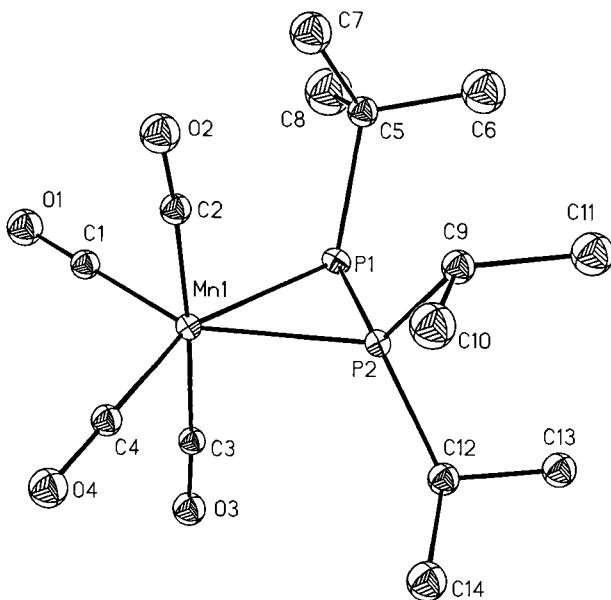


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Verbindung **2a**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mn–P1 246.6(2), P1–P2 213.3(2), P2–Mn 227.0(1); P1–Mn–P2 53.3(1), Mn–P2–P1 68.0(1), P2–P1–Mn 58.6(1)

<sup>[a]</sup> *n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>[b]</sup> Diethylether. — <sup>[c]</sup>  $^1J_{\text{PP}}$  [Hz]. — <sup>[d]</sup> KBr,  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>[e]</sup> Chloroform. — <sup>[f]</sup>  $^2J_{\text{PP}}$  [Hz].

gungen nur drei Absorptionsbanden. Hieraus folgt, daß ein CO-Ligand in die Ringbildung einbezogen wird. Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a–e** (vgl. Tab. 1) zeigen ebenfalls zwei zu Dubletts aufgespaltene Signale, allerdings mit erheblich kleineren Kopplungskonstanten im Vergleich zu den Spektren von **2a–e**. Dies deutet auf einen Bruch der Phosphor-Phosphor-Bindung hin. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal für den  $\text{PR}^2$ -Rest erfährt in Übereinstimmung mit der erhöhten Koordinationszahl von **3a–e** jeweils eine erhebliche Tiefeldverschiebung. Das betreffende Signal erscheint somit bei noch niedrigerem Feld als dasjenige des  $\text{PR}_2$ -Phosphors.

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Struktur von **3a–e** wurde am Beispiel von **3c** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 2). Der Koordinationsoktaeder des Mangans ist nur wenig verzerrt. Der aus Mn, P1, C5, C6 und P2 gebildete Fünfring liegt in einer Envelope-Konformation vor, mit einem Interplanarwinkel zwischen den Ebenen Mn, P1, P2 und P1, P2, C5, C6 von  $152.5^\circ$ . Der aus den Atomen C4, C12, C11, P2 und Mn gebildete zweite Fünfring ist dagegen annähernd planar. Beide Ringe stehen nahezu senkrecht aufeinander ( $88.2^\circ$ ). Im Gegensatz zu **2a** unterscheiden sich die beiden Mn–P-Abstände in **3c** nicht mehr, da beide P-Atome jetzt die gleiche Koordinationszahl und eine ähnliche Umgebung aufweisen. Durch die Einschiebung eines Alkinmoleküls in die P–P-Bindung von **2a** wird der P1–Mn–P2-Winkel erheblich aufgeweitet. Erwartungsgemäß ist der Mn–C4-Abstand wegen der Erhöhung der Koordinationszahl an C4 gegenüber **2a** verlängert und befindet sich zwischen den Distanzen, die von einem  $\text{sp}^3$ - und sp-hybridisierten C-Atom zum Mangan hervorgerufen werden<sup>[15]</sup>. Die Abstände der Alkinkohlenstoff-Atome

entsprechen einer C–C-Doppel-, diejenigen zwischen C und P einer Einfachbindung.

Nach unserer Erfahrung kommen für die Bildung der Bicyclen **3a–e** zwei Reaktionswege in Frage, je nachdem in welcher Reihenfolge die beiden Alkinmoleküle mit **2a–e** reagieren. Bei der ersten Alternative treten unter *Einschiebung* jeweils eines Alkins in die P–P-Bindung von **2a–e** intermediär vermutlich die Diphosphamanganacyclopentene **1a–e** auf, die sich jedoch unter Beteiligung eines CO-Liganden und eines weiteren Alkinmoleküls sofort zu den Endprodukten **3a–e** umwandeln. Durch Verwendung des sterisch belasteten Diphosphamolybdacyclopropanes  $[\text{Mo}]-\text{PPPh}_2 \rightleftharpoons \text{PAr}$   $\{[\text{Mo}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2, \text{Ar} = 2,4,6-(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_6\text{H}_2\}$  bleibt die Umsetzung tatsächlich auf der Stufe des Diphosphamolybdacyclopentens  $[\text{Mo}]-\text{PPPh}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{PAr}$  stehen, wie kürzlich gezeigt werden konnte<sup>[16]</sup>.

Bei der zweiten Alternative besteht die Möglichkeit der *Addition* eines Alkins an eine Mangan-gebundene CO-Funktion und das Phosphoratom der  $\text{PR}^2$ -Gruppe unter Ausbildung eines Metallabicyclohexenons. Dieser Weg wird beschritten, wenn man beide Phosphoratome im Dreiring **2a** mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ausstattet und das Alkin direkt zu einer *n*-Hexanlösung von **2a** hinzufügt. Den Bicyclus **4a** erhält man wegen seiner Schwerlöslichkeit direkt aus der Reaktionslösung, so daß er sich einer Weiterreaktion mit Alkin entzieht.

Hellrotbraunes **4a** löst sich unter Zersetzung leicht in polaren organischen Solventien. In Diethylether erfolgt mit  $(\text{CCO}_2\text{Me})_2$  unter *Insertion* in die Phosphor-Phosphor-Bindung weitere Umsetzung zum Diphosphamanganabicyclooctadienon **3a**. Unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  ist **4a** metastabil, bei Raumtemperatur tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein. Die Zusammensetzung des Bicyclus **4a** ergibt sich u.a. aus dem Felddesorptions-Massenspektrum. Im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich des IR-Spektrums beobachtet man drei CO-Absorptionen, die gegenüber denjenigen von **3a** etwas nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Tab. 1). Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** erscheinen trotz P–P-Bindung nur zwei Singulets. Offensichtlich addieren sich hier Kopplungen mit gleichem Betrag und unterschiedlichem Vorzeichen, die durch direkte P–P-Wechselwirkung und einer solchen über das Ringgerüst hervorgerufen werden<sup>[17]</sup>.

Da auch beim Bicyclus **4a** die spektroskopischen Daten für eine Strukturermittlung nicht ausreichten, wurde von dieser Verbindung eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 3). Wie bei **3c** (Abb. 2) besitzt das Mangan-Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die beiden Ebenen, die durch Mangan und die beiden Phosphor-Atome sowie durch die Atome Mn, C2, C7, C8 und P1 festgelegt sind, stehen auch hier nahezu senkrecht aufeinander. Der Interplanarwinkel beträgt  $82.2^\circ$ . Der Fünfring, dessen Struktureinheit sich auch in **3c** wiederfindet, ist ebenfalls planar. Der Mn–C2-Abstand liegt, wie in **3c**, zwischen dem eines  $\text{sp}^3$ - und sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atoms zum Mangan<sup>[15]</sup>. Im Gegensatz zu **2a** unterscheiden sich die beiden Mangan-Phosphor-Abstände kaum. Wie bereits früher an einem anderen Beispiel beobachtet<sup>[19]</sup>, wirkt sich die Ad-

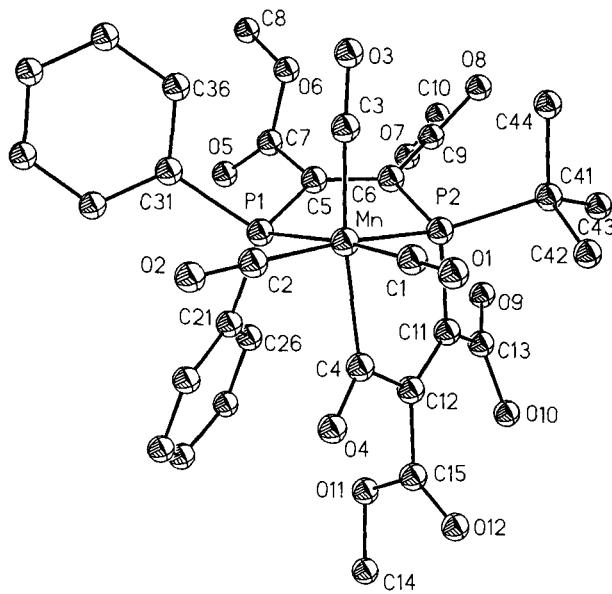


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Verbindung **3c**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mn–C4 204.7(3), C4–C12 155.3(5), C12–C11 133.3(4), C11–P2 183.2(3), P2–C6 187.1(3), C6–C5 134.1(4), C5–P1 183.9(3), P1–Mn 227.2(9), P2–Mn 227.5(1); Mn–C4–C12 118.9(2), C4–C12–C11 119.8(3), C12–C11–P2 114.1(2), C11–P2–Mn 103.9(2), Mn–P2–C6 107.7(2), P2–C6–C5 115.0(2), C6–C5–P1 118.2(2), C5–P1–Mn 107.4(2), P1–Mn–P2 82.5(3), C4–Mn–P2 83.0(1)

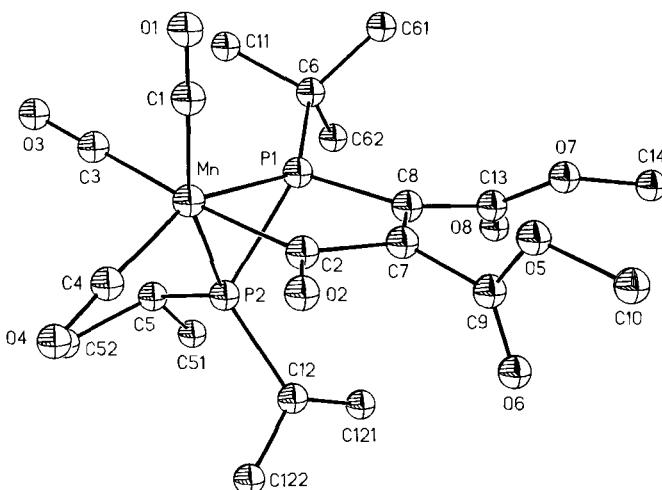


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Verbindung **4a**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Mn—P1 222.9(1), Mn—P2 227.1(1), Mn—C2 204.1(4), C2—C7 152.9(6), C7—C8 133.9(6), C8—P1 182.3(4), P1—P2 214.4(2); P1—Mn—P2 56.90(5), Mn—P2—P1 60.59(5), Mn—P1—P2 62.52(6), Mn—C2—C7 18.3(3), C2—C7—C8 120.7(4), C7—C8—P1 112.2(3), C8—P1—Mn 105.9(2)

dition des Alkins nicht wesentlich auf den P—P-Abstand und den gegenüberliegenden Winkel aus.

Aus den beschriebenen Untersuchungen ergibt sich, daß die Dreiringe  $(OC)_4Mn \cdots PR_2 \rightleftharpoons PR^2$ , die sich zu den Heterocyclen  $(OC)_4Mn \cdots PR_2 \cdots S$  in einer isolobalen Beziehung befinden, ebenfalls mit elektronenarmen Alkinen reagieren. Im Gegensatz zu letzteren, in denen die P  $\cdots$  S-Funktion einer Cyclocotrimerisierung mit aktivierten Alkinen unterliegt, bevorzugen die Diphosphamanganacyclopropane eine Addition und Insertion des Alkins unter Einbeziehung eines Carbonylliganden. Dabei ergeben sich stabile Diphosphamanganabicyclooctadienone, aus denen sich das Metallfragment auch unter schärferen Bedingungen nicht eliminieren ließ.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der Schering AG sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

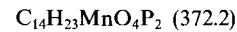
## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff unter gereinigtem Argon. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>[18]</sup>. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. Die Darstellung der dreigliedrigen Heterocyclen **2a**, **c**, **e** erfolgte nach Literaturvorschrift<sup>[6]</sup>.

MS (FD): Finnigan MAT 711A, modifiziert von Fa. AMD (8 kV, 60 °C). — IR: Bruker IFS 48. —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: Bruker WP 80 (32.391 MHz; ext. Standard 85proz.  $H_3PO_4/[D_6]Aceton$ ). —  $^1H$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: Bruker AC 80, Bruker AC 250, Bruker AMX 400 (Meßfrequenzen: 20.15, 62.90 bzw. 100.61 MHz; int. Standard TMS). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der dreigliedrigen Heterocyclen **2b**, **d**:** Zu einer Lösung von ca. 2 mmol  $Mn_2(CO)_{10}$  in 100 ml THF gibt man eine äquimolare Menge einer 1 M  $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$ -Lösung in THF und röhrt 1 h bei 20 °C. Anschließend werden 5 ml einer ges., etherischen Chlorwasserstofflösung zugesetzt. Überschüssiges HCl wird nach 30 min i. Vak. entfernt. Nach Zugabe von  $HPr_2$  läßt man ca. 3 h bis zur vollständigen Substitution bei 40 °C röhren. Zu dieser Lösung tropft man eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan im Überschuß (50proz.). Die Reaktionslösung wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit ca. 4 mmol  $RP_2Cl_2$  in 50 ml THF versetzt. Nach 12 h wird die Reaktionsmischung langsam auf 20 °C erwärmt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand sechsmal mit je 50 ml *n*-Hexan eluiert und unlösliches abfiltriert (D4). Die vereinigten Hexanextrakte werden säulenchromatographisch [(35 × 2.5 cm), basisches Aluminiumoxid, Elution mit Diethylether/*n*-Hexan (1:5)] gereinigt. **2b**, **d** befinden sich jeweils in der ersten Fraktion.

**1) Diphosphamanganacyclopropan **2b**:** Einwaage 680 mg (1.74 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$ , 3.5 ml 1 M  $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$  (3.5 mmol), 431 mg (3.5 mmol)  $HP(nPr)_2$ , 6.6 ml (10.5 mmol) *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan, 553 mg (3.5 mmol)  $tBuPCl_2$ . Ausb. 175.8 mg (13.5%), Schmp. 44 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 372 [ $M^+$ ].



Ber. C 45.17 H 6.23 Mn 14.76

Gef. C 46.06 H 7.42 Mn 14.13

**2) Diphosphamanganacyclopropan **2d**:** Einwaage 709 mg (1.82 mmol)  $Mn_2(CO)_{10}$ , 3.65 ml 1 M  $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$  (3.65 mmol), 431 mg (3.65 mmol)  $HP(nPr)_2$ , 6.8 ml (11.0 mmol) *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan, 675 mg (3.65 mmol)  $CyPCl_2$ . Ausb. 181 mg (12.5%), Schmp. 48 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 398 [ $M^+$ ]. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.8–2.4 (m, 11 H, Cy, 14 H, *n*Pr).

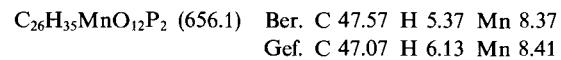


Ber. C 48.25 H 6.28 Mn 13.79

Gef. C 49.13 H 5.63 Mn 12.93

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bicyclen **3a**–**e**:** Zu einer Lösung von ca. 100 mg **2a**–**e** in 40 ml *n*-Hexan tropft man zügig den ca. zehnfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml *n*-Hexan. Die Farbe der Lösung wechselt nach rot, und nach wenigen min fallen **3a**–**e** aus. Nach Abfiltrieren (D3) wird der Rückstand viermal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen, i. Vak. getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt [(35 × 2.5 cm), Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 µm), Elution mit  $CH_2Cl_2$ /Ethylacetat (10:1)]. **3a**–**e** befinden sich jeweils in der zweiten Fraktion.

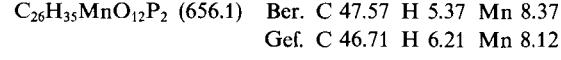
**3) Diphosphamanganabicyclo[3.3.0]-Verbindung **3a**:** Einwaage 105 mg (0.28 mmol) **2a** und 287 mg (2.02 mmol)  $(CCO_2CH_3)_2$ . Ausb. 54 mg (29%), Schmp. 84 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 656 [ $M^+$ ]. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.78–1.29 [m, 12 H,  $HC(CH_3)_3$ ], 1.54 [d,  $^3J_{PH} = 16.9$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ], 2.45–2.95 [m, 2 H,  $HC(CH_3)_2$ ], 3.78 (s, 12 H,  $OCH_3$ ).



Ber. C 47.57 H 5.37 Mn 8.37

Gef. C 47.07 H 6.13 Mn 8.41

**4) Diphosphamanganabicyclo[3.3.0]-Verbindung **3b**:** Einwaage 96 mg (0.27 mmol) **2b** und 287 mg (2.02 mmol)  $(CCO_2CH_3)_2$ . Ausb. 72 mg (43%), Schmp. 71 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 656 [ $M^+$ ].



Ber. C 47.57 H 5.37 Mn 8.37

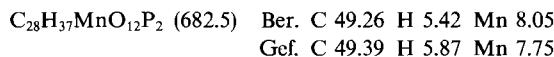
Gef. C 46.71 H 6.21 Mn 8.12

**5) Diphosphamanganabicyclo[3.3.0]-Verbindung **3c**:** Einwaage 104 mg (0.24 mmol) **2c** und 287 mg (2.02 mmol)  $(CCO_2CH_3)_2$ . Ausb. 79 mg (45.5%), Schmp. 67 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 724 [ $M^+$ ]. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.51 [d,  $^3J_{PH} = 17.0$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ], 3.31, 3.57,

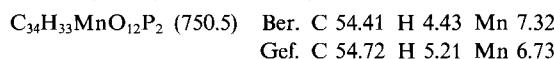
3.81, 3.89 (4 s, je  $\text{OCH}_3$ ), 7.34–7.63 (m, 10 H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.61 MHz):  $\delta$  = 28.63 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.5$  Hz, C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>], 38.29 [dd,  $^1J_{\text{PC}} = 18.0$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.82, 52.56, 52.81, 53.25 (4 s, je  $\text{OCH}_3$ ), 128.55, 128.57 (je d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.1$  bzw. 10.1 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.05, 132.87 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 43.3$  bzw. dd,  $^1J_{\text{PC}} = 44.8$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 3.5$  Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.66, 130.96 (je s, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.15, 132.88 (je d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.1$  bzw. 10.1 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.17, 153.29, 154.69, 161.53 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.1$  bzw. dd,  $J_{\text{PC}} = 32.7/21.6$  bzw. dd,  $J_{\text{PC}} = 31.2/11.1$  bzw. dd,  $J_{\text{PC}} = 37.2/3.5$  Hz, C=C), 164.65, 165.24, 166.26 [je d,  $J_{\text{PC}} = 22.1$  bzw. 26.2 bzw. 23.4 Hz, C(O)O], 166.53 [s, C(O)O], 218.95 (m, C=O).



6) *Diphosphamanganabicyclo[3.3.0]j-Verbindung 3d:* Einwaage 86 mg (0.22 mmol) **2d** und 232 mg (1.63 mmol) (CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ausb. 71 mg (47.5%), Schmp. 92 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 682 [M<sup>+</sup>]. —  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.5–37.0 (m, nPr, Cy), 52.0 (s, OCH<sub>3</sub>), 52.8 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 53.0 (s, OCH<sub>3</sub>), 142.0–166.6 (m, C=C), 218.2–218.8 (m, CO).



7) *Diphosphamanganabicyclo[3.3.0]j-Verbindung 3e:* Einwaage 91 mg (0.19 mmol) **2e** und 174 mg (1.23 mmol) (CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ausb. 72 mg (51%), Schmp. 96 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 750 [M<sup>+</sup>]. —  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.0–37.6 (m, Cy), 52.5 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 125.0–137.5 (m, Ph), 142.5–167.0 (m, C=C).



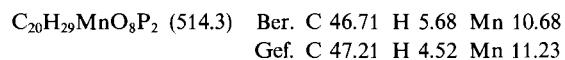
8) *Diphosphamanganabicyclo[3.1.0]j-Verbindung 4a:* In 30 ml *n*-Hexan werden 112 mg (0.30 mmol) **2a** mit 348 mg (2.45 mmol) (CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Die Farbe der Lösung wechselt nach rot, und nach wenigen min fällt **4a** aus. Nach Abfiltrieren (D3), wird fünfmal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und 5 min i. Vak. getrocknet. Einkristalle von **4a** erhält man aus Diethylether bei –28 °C. Ausb.

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

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mn1	0.1633(1)	0.4571(1)	0.3443(1)	0.0024(1) <sup>[*]</sup>
P1	0.1624(1)	0.4212(1)	0.5060(1)	0.0027(1) <sup>[*]</sup>
P	0.2038(1)	0.6170(1)	0.4632(1)	0.0025(1) <sup>[*]</sup>
O1	0.1205(3)	0.1599(5)	0.2918(3)	0.0051(1)
O2	0.3930(3)	0.4289(4)	0.3713(3)	0.0045(1)
O3	-0.0705(3)	0.4962(4)	0.2878(3)	0.0042(1)
O4	0.1380(3)	0.5991(4)	0.1626(3)	0.0045(1)
C1	0.1382(4)	0.2760(5)	0.3114(4)	0.0031(1)
C2	0.3054(4)	0.4822(5)	0.3119(4)	0.0030(1)
C3	0.0205(4)	0.4822(5)	0.3119(3)	0.0027(1)
C4	0.1495(4)	0.5432(5)	0.2344(3)	0.0029(1)
C5	0.2783(4)	0.3187(6)	0.5933(4)	0.0034(1)
C6	0.3216(7)	0.3961(9)	0.6898(6)	0.0073(2)
C7	0.3719(6)	0.2865(8)	0.5663(5)	0.0062(2)
C8	0.2236(9)	0.1896(11)	0.6089(8)	0.0093(3)
C9	0.3404(4)	0.6904(6)	0.5185(4)	0.0034(1)
C10	0.3652(6)	0.7869(8)	0.4494(5)	0.0057(1)
C11	0.3659(6)	0.7597(8)	0.6147(5)	0.0056(2)
C12	0.0978(4)	0.7424(6)	0.4600(4)	0.0036(1)
C13	0.1024(5)	0.7954(6)	0.5551(4)	0.0042(1)
C14	0.0830(5)	0.8562(7)	0.3866(5)	0.0051(2)

[\*] Anisotrop verfeinert.

40 mg (26%), Schmp. 94 °C. — MS (FD),  $m/z$ : 514 [M<sup>+</sup>]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.05–2.33 (m, 23 H *iPr*, *tBu*), 3.75 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, OCH<sub>3</sub>).

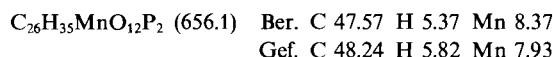


*Darstellung von 3a über 4a:* Zu 100 ml einer auf –38 °C gekühlten Diethyletherlösung von 63 mg (0.12 mmol) **4a** werden 58 mg (0.41 mmol) (CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeben. Nach 3 d wird das Solvens i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt [(25 × 2.5 cm), Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 μm), Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethyl-

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

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mn	0.39459(4)	0.66461(3)	0.13224(4)	0.035(1)
P1	0.17720(7)	0.71393(5)	-0.01660(7)	0.034(1)
P2	0.33557(7)	0.73081(5)	0.29562(7)	0.035(1)
O1	0.6856(3)	0.6050(2)	0.2943(3)	0.079(3)
O2	0.4348(3)	0.6064(2)	-0.1172(3)	0.081(2)
O3	0.3237(3)	0.5046(2)	0.1872(3)	0.071(2)
O4	0.5231(2)	0.7922(2)	0.0631(2)	0.074(1)
O5	-0.1450(2)	0.7737(2)	-0.0866(3)	0.064(2)
O6	-0.1098(2)	0.6708(2)	0.0636(2)	0.055(1)
O7	-0.0349(2)	0.8040(1)	0.2661(2)	0.055(1)
O8	0.0985(3)	0.7003(2)	0.4132(3)	0.088(2)
O9	0.1986(2)	0.9016(2)	0.3635(3)	0.069(1)
O10	0.3681(2)	0.9752(2)	0.3713(3)	0.065(1)
O11	0.3535(3)	0.9825(2)	0.0934(3)	0.059(1)
O12	0.5731(2)	0.9493(2)	0.2430(3)	0.068(1)
C1	0.5723(3)	0.6296(2)	0.2379(3)	0.050(2)
C2	0.4191(3)	0.6291(2)	-0.0205(3)	0.047(2)
C3	0.3475(3)	0.5671(2)	0.1624(3)	0.046(2)
C4	0.4579(3)	0.7765(2)	0.1240(3)	0.042(2)
C5	0.0794(3)	0.7284(2)	0.0872(3)	0.040(2)
C6	0.1472(3)	0.7363(2)	0.2270(3)	0.038(1)
C7	-0.0715(3)	0.7291(2)	0.0106(3)	0.046(2)
C8	-0.541(4)	0.6641(3)	-0.0036(5)	0.079(3)
C9	0.0705(3)	0.7446(2)	0.3151(3)	0.049(2)
C10	-0.1225(4)	0.8102(3)	0.3380(4)	0.081(3)
C11	0.3572(3)	0.8397(2)	0.2823(3)	0.036(2)
C12	0.4195(3)	0.8513(2)	0.2028(3)	0.038(2)
C13	0.2958(3)	0.9082(2)	0.3444(3)	0.042(2)
C14	0.2949(4)	1.0490(3)	0.4151(5)	0.074(3)
C15	0.4593(3)	0.9334(2)	0.1841(3)	0.049(2)
C16	0.3829(5)	1.0654(3)	0.0730(5)	0.088(3)
C21	0.1475(3)	0.8148(2)	-0.1019(3)	0.037(2)
C22	0.2120(3)	0.8236(2)	-0.1866(3)	0.057(2)
C23	0.1909(4)	0.8992(3)	0.2549(4)	0.077(2)
C24	0.1079(4)	0.9650(2)	-0.2373(4)	0.070(3)
C25	0.0486(4)	0.9579(2)	-0.1498(4)	0.059(2)
C26	0.0676(3)	0.8828(2)	-0.0826(3)	0.049(2)
C31	0.0790(3)	0.6463(2)	-0.1578(3)	0.037(2)
C32	0.0348(4)	0.6639(3)	-0.2981(4)	0.068(2)
C33	-0.0363(5)	0.6098(3)	-0.4001(4)	0.084(3)
C34	-0.0660(4)	0.5387(3)	-0.3654(4)	0.068(2)
C35	-0.0215(4)	0.5190(2)	-0.2269(4)	0.067(2)
C36	0.0502(4)	0.5727(2)	-0.1230(4)	0.054(2)
C41	0.4289(4)	0.7032(2)	0.4891(3)	0.051(2)
C42	0.5797(4)	0.7090(4)	0.5298(4)	0.078(4)
C43	0.3878(4)	0.7617(3)	0.5850(4)	0.070(3)
C44	0.4066(5)	0.6135(3)	0.5067(4)	0.076(3)

acetat (10:1)]. **3a** befindet sich in der zweiten Fraktion. Ausb. 21 mg (27%), Schmp. 83°C. – MS (FD), *m/z*: 656 [M<sup>+</sup>].



**Röntgenstrukturanalyse von **2a****<sup>[19]</sup>: Einkristall aus Diethylether: 0.3 × 0.3 × 0.3 mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo-K<sub>α</sub> (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>MnO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>; Molmasse 372.2; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; Gitterkonstanten  $a = 1351.1(3)$ ,  $b = 962.7(2)$ ,  $c = 1506.6(3)$  pm,  $\beta = 111.79(3)^\circ$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.359 \text{ g/cm}^3$ ,  $V = 1819.7(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 0.88 \text{ mm}^{-1}$ , Meßbereich  $2\Theta 4-40^\circ$ ; Scan =  $\omega$ ; Scangeschwindigkeit: variabel;  $h$ ,  $k$ ,  $l$ : -13 → 13, -19 → 19, 0 → 12; Gesamtzahl der Reflexe: 6259; Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ : 4438;  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; verfeinerte Parameter: 424; Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS)<sup>[21]</sup>; min bzw. max. Absorption: 0.693 bzw. 1.054. Die Lösung der Struktur gelang mittels direkter Methoden<sup>[22]</sup>. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige *R*-Wert 0.039 ( $R_w = 0.040$ ). Die Lageparameter von **3c** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

**Röntgenstrukturanalyse von **3c****<sup>[19]</sup>: Einkristall aus CHCl<sub>3</sub>; 0.2 × 0.3 × 0.4 mm; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Enraf-Nonius; Mo-K<sub>α</sub> (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>MnO<sub>12</sub>P<sub>2</sub>; Molmasse 724.48; Raumgruppe P1; Gitterkonstanten  $a =$

1106.1(2),  $b = 1618.2(3)$ ,  $c = 1057.6(2)$  pm,  $\alpha = 92.83(2)$ ,  $\beta = 116.09(2)$ ,  $\gamma = 82.09(2)^\circ$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.429 \text{ g/cm}^3$ ,  $V = 1683.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 5.28 \text{ cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ; Scan:  $\omega/\Theta$ ; Scangeschwindigkeit: variabel;  $h$ ,  $k$ ,  $l$ : -13 → 13, -19 → 19, 0 → 12; Gesamtzahl der Reflexe: 6259; Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ : 4438;  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; verfeinerte Parameter: 424; Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS)<sup>[21]</sup>; min bzw. max. Absorption: 0.693 bzw. 1.054. Die Lösung der Struktur gelang mittels direkter Methoden<sup>[22]</sup>. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige *R*-Wert 0.039 ( $R_w = 0.040$ ). Die Lageparameter von **3c** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

**Röntgenstrukturanalyse von **4a****<sup>[19]</sup>: Einkristall aus Diethylether: 0.15 × 0.2 × 0.35 mm; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Enraf-Nonius; Mo-K<sub>α</sub> (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>MnO<sub>8</sub>P<sub>2</sub>; Molmasse 514.34; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c; Gitterkonstanten  $a = 1502.0(2)$ ,  $b = 1142.5(2)$ ,  $c = 1641.6(3)$  pm,  $\beta = 116.39(2)^\circ$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.354 \text{ g/cm}^3$ ,  $V = 2523.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 6.64 \text{ cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} = 28^\circ$ ; Scan:  $\omega/\Theta$ ; Scangeschwindigkeit: variabel;  $h$ ,  $k$ ,  $l$ : 0 → 19, 0 → 15, -21 → 21; Gesamtzahl der Reflexe: 6371; Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ : 2732;  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; verfeinerte Parameter: 280; Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS)<sup>[21]</sup>; min. bzw. max. Absorption: 0.681 bzw. 1.173. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese<sup>[22]</sup>. Nach Verfeinerung aller Atome mit anisotropen Temperaturparametern (außer H) ergab sich der *R*-Wert zu 0.062 ( $R_w = 0.070$ ). Die Lageparameter von **4a** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome von **4a**;  $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mn	0.19542(7)	0.2224(1)	0.09238(6)	0.087(1)
P1	0.1886(1)	0.3838(2)	0.0135(1)	0.031(1)
P2	0.3252(1)	0.2871(2)	0.0690(1)	0.034(1)
O1	0.0038(4)	0.2003(6)	0.1005(4)	0.057(4)
O2	0.2440(4)	0.3169(5)	0.2743(3)	0.051(3)
O3	0.1269(5)	0.0492(5)	-0.0596(4)	0.062(4)
O4	0.3050(4)	0.0472(5)	0.2324(4)	0.049(3)
O5	0.1894(4)	0.5761(5)	0.2791(3)	0.050(3)
O6	0.3437(4)	0.5861(6)	0.2921(4)	0.060(4)
O7	0.1754(4)	0.6993(5)	0.1078(4)	0.055(3)
O8	0.2615(4)	0.6637(6)	0.0287(4)	0.079(3)
C1	0.0774(5)	0.2099(7)	0.0963(4)	0.053(4)
C2	0.2265(5)	0.3390(6)	0.1957(4)	0.032(4)
C3	0.1543(5)	0.1180(7)	-0.0009(5)	0.043(4)
C4	0.2617(4)	0.1139(6)	0.1780(4)	0.032(3)
C5	0.3565(5)	0.2111(9)	-0.0143(5)	0.051(6)
C6	0.1185(5)	0.4281(7)	-0.1078(5)	0.044(5)
C7	0.2262(5)	0.4695(6)	0.1748(4)	0.035(4)
C8	0.2102(5)	0.5055(6)	0.0918(5)	0.036(3)
C9	0.2597(6)	0.5518(7)	0.2534(5)	0.039(4)
C10	0.2180(6)	0.6590(8)	0.3552(5)	0.057(5)
C11	0.0694(7)	0.3166(8)	-0.1621(5)	0.054(6)
C12	0.4322(7)	0.369(1)	0.1561(6)	0.069(7)
C13	0.2200(6)	0.6303(7)	0.0714(5)	0.048(4)
C14	0.1903(8)	0.8259(8)	0.1015(7)	0.074(7)
C51	0.4258(6)	0.279(1)	-0.0445(5)	0.087(9)
C52	0.3999(7)	0.0879(9)	0.0252(6)	0.068(6)
C61	0.0377(6)	0.5142(8)	-0.1120(6)	0.056(5)
C62	0.1873(7)	0.484(1)	-0.1446(5)	0.078(7)
C121	0.4641(6)	0.4778(9)	0.1221(7)	0.082(6)
C122	0.503(1)	0.300(1)	0.2265(9)	0.099(8)

- [1] LXXIX. Mitteilung: E. Lindner, M. Darmuth, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2713–2715.
- [2] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, *39*, 237–279.
- [3] E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 783–790.
- [4] E. Lindner, V. Käss, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 448–450.
- [5] E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 53–58.
- [6] E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 107–118.
- [7] E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 823–827.
- [8] E. Lindner, T. Funk, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 491–500.
- [9] E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171–2179.
- [10] J. Chitt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 932–933.
- [11] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *38*, 748–752.
- [12] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [13] <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) von **2a**: δ = 33.59 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.9, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.1 Hz, C5, C6, C7), 32.71 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 58.6, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.1 Hz, C8), 30.20 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 12.9, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.6 Hz, C9), 22.89 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 5.8 Hz, C11), 21.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, C10), 24.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.1, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.4 Hz, C12), 21.41 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 13.4 Hz, C13), 23.54 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, C14); zur Numerierung der C-Atome vgl. Abb. 1.
- [14] L. D. Quin in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes* (Eds.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, Kapitel 12.
- [15] H. M. Seip, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 3431–3433.
- [16] E. Lindner, M. Heckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1715–1716.
- [17] A. L. Crumbliss, R. J. Topping in *Phosphorus-31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes* (Eds.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, Kapitel 15.
- [18] H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **1968**, *16*, 260–261.

[<sup>19</sup>] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56377, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[<sup>20</sup>] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem *SHELXTL-PC*.

[<sup>21</sup>] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[<sup>22</sup>] *Structure Determination Package (VAX SDP)* von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

[241/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**2a:** 127302-54-9 / **2b:** 143105-72-0 / **2c:** 127302-52-7 / **2d:** 143105-73-1 / **2e:** 127287-98-3 / **3a:** 143105-74-2 / **3b:** 143105-75-3 / **3c:** 143105-76-4 / **3d:** 143105-77-5 / **3e:** 143105-78-6 / **4a:** 143105-79-7 /  $Mn_2(CO)_{10}$ : 10170-69-1 /  $Pr_2PH$ : 19357-87-0 /  $PrPCl_2$ : 15573-31-6 /  $MeO_2CC\equiv CCO_2Me$ : 762-42-5