ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 545–546 (1997) 407–420

Journal of Organometallic Chemistry

Chirale Tripod-Liganden mit einer Cyclopentadienyl- und zwei Phosphin-Donorfunktionen: Synthese und Komplexchemie

Björn Antelmann, Ute Winterhalter, Gottfried Huttner *, Bernd Christian Janssen, Joachim Vogelgesang

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen 27 März 1997

Abstract

Different routes to tripod ligands $CH_3C(CH_2C_5H5)(CH_2PR'2)(CH_2PR''_2)$, **5**, containing a cyclopentadienyl unit and two additional donor groups are deseribed. The syntheses involve $\overline{CH_2OCH_2C}(CH_3)(CH_2C_5H_5)$, **2**, or $CH_3C(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2C_5H_5)$, **12**, respectively as intermediates. The compounds **2** and **12** respectively are obtained from $\overline{CH_2OCH_2C}(CH_3)(CH_2OSO_2CH_3)$, **1**, or $CH_3C(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2OSO_2CF_3)$, **11**, by reaction with CpMgCl. The capability of the ligand **5** to coordinate to a transition metal via all its three donor groups is documented by the analytical, spectroscopical and X-ray structural characterisation of $CH_3C(CH_2\text{-}\eta^5\text{-}C_5H_4)(CH_2PPh_2)_2Mn(CO)$, **13**.

Zusammenfassung

Mehrere Wege zu Tripod-Liganden $CH_3C(CH_2C_5H_5)(CH_2PR'_2)(CH_2PR''_2)$, **5**, mit einer Cyclopentadienyleinheit und zwei weiteren Donorgruppen werden beschrieben. Die Synthese erfolgt über die Zwischenverbindungen $\overline{CH_2OCH_2C}(CH_3)(CH_2C_5H_5)$, **2**, bzw. $CH_3C(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2C_5H_5)$, **12**. Die Verbindungen **2** und **12** werden durch Umsetzung von $\overline{CH_2OCH_2C}(CH_3)(CH_2OSO_2CH_3)$, **1**, bzw. $CH_3C(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2OSO_2CF_3)$, **11**, mit CpMgCl erhalten. Die Fähigkeit der Liganden **5** mit allen drei Donorgruppen an ein Übergangsmetall zu koordinieren, wird mit der analytischen, spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung von $CH_3C(CH_2\text{-}\eta^5\text{-}C_5H_4)(CH_2PPh_2)Mn(CO)$, **13**, nachgewiesen © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Tripodal ligand; Functionalized cyclopentadienyl; Phosphorus; Manganese

1. Einleitung

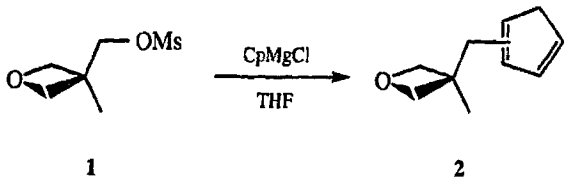
Die Entwicklung von Synthesewegen zu Tripod-Liganden des Typs $CH_3C(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)$ beschränkte sich bisher auf solche Verbindungen, in denen X, Y und Z 2-Elektronendonoren wie z.B. PR_2 oder SR darstellen [1,2]. Insbesondere wurden Synthesewege zu tripodalen Liganden mit drei verschiedenen Phosphordonorgruppen gut ausgearbeitet [1]. Die Verknüpfung eines Cyclopentadienylanions mit dem Neopentangerüst, als eines potentiellen 6-Elektronendonors, wurde bislang nicht verfolgt.

Substituierte Cyclopentadienylliganden stellen wichtige Ligandensysteme in der Übergangsmetallkatalyse dar. Hier finden z.B. Ansa-Metallocene breite Anwendung [3].

Von den in der Literatur beschriebenen substituierten Cyclopentadienen [4] besitzen die meisten Systeme nur eine zusätzliche Funktionalität, meist Amino- oder Phosphangruppen. Über substituierte Cyclopentadiene mit zwei Phosphanyleinheiten wurde gelegentlich berichtet [5,6]. Die Verknüpfung der gut ausgearbeiteten Chemie von Cyclopentadienylleinheiten mit der in vielen Ansätzen ebenfalls gut entwickelten Komplexchemie tripodaler Liganden mit Neopentangrundgerüst könnte ein weites Arbeitsfeld eröffnen. So ließe sich

* Corresponding author.

0022-328X/97/$17.00 © 1997 Elsevier Science S.A. All rights reserved.
PII S0022-328X(97)00336-7



Schema 1.

erwarten, daß die Rigidität des Chelatkäfigs, die bei der Verknüpfung einer neopentanständigen Cyclopentadienyleinheit entstünde, sehr steif wäre. Mit solchen Tripod-Metalltemplaten sollte sich die breite Chemie der Bausteine vom Typ CpMLL' [6] aus der Cyclopentadienylchemie nachahmen lassen; die Rigidität des Chelatkäfigs würde zur konformativen Stabilität auch dort führen, wo diese ohne den Chelateffekt nicht gegeben ist [6a]. Eine hohe Effizienz bei der Übertragung chiraler Information wäre für solche Chelatkomplexe daher zu erwarten.

Die Synthese von Ligandensystemen mit Neopentangrundgerüst ist nicht trivial. Ausgearbeitete Konzepte für die Darstellung von Verbindungen des Typs $CH_3C(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)$ mit drei unterschiedlichen 2-Elektronendonorgruppen liegen jedoch vor [1,2a].

2. Ligandsynthesen

Ausgehend von Oxetan **1** gelingt mit CpMgCl die Synthese von **2**. Der Einsatz von CpMgCl gibt hier bessere Ausbeuten als NaCp.

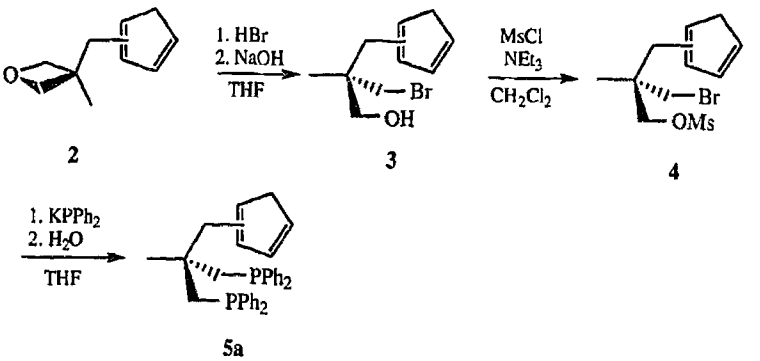
Die Zusammensetzung von **2** ist durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie eindeutig belegt. In den NMR-Spektren (Tabelle 1) von **2** beobachtet man, wie für substituierte Cyclopentadiene üblich [7], mehrere Isomere, die sich in der Stellung der Doppelbindungen unterscheiden. Von den drei möglichen Isomeren werden nur die beiden beobachtet, in denen der Substituent an einen sp^2-hybridisierten Kohlenstoff gebunden ist. Das dritte Isomer wird auch im ^{13}C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) nicht beobachtet. **2** wird nach Reinigung durch Destillation in Ausbeuten von 63% erhalten. Es läßt sich auf verschiedenen Wegen in die Tripod-Liganden **5** umwandeln.

Weg 1: Die Spaltung des Oxetans **2** durch Bromwasserstoff gelingt bei −70°C in THF. Durch Aufarbeiten des erhaltenen Produktgemisches unter basischen Bedingungen erhält man die Brom-funktionalisierte Verbindung **3**. Die Analyse (GC–MS) des zunächst entstehenden Gemisches zeigt, daß teilweise die Addition von Bromwasserstoff an die Doppelbindungen des Cyclopentadiensystems stattgefunden hat. Unter den basischen Bedingungen der Aufarbeitung tritt Eliminierung unter Bildung von **3** ein. **3** wird durch Chromatographie an Kieselgel als analysen- und spektroskopisch-reines Öl erhalten (Sektion 5, Tabelle 1).

3 kann in guten Ausbeuten zu **4** mesyliert werden. Die Darstellung von **4** erfolgt am besten ausgehend von **2**, wobei **3** als Zwischenprodukt aber nicht weiter gereinigt wird. Die Ausbeuten an durch Chromatographie rein erhaltenem **4** betragen dabei 66% bezogen auf **2**.

4 reagiert mit 3,5 Äquivalenten $KPPh_2$ in THF zum Tripod-Liganden **5a**, der nach Chromatographie als analysenreines Öl anfällt. Der Überschuß an Phosphid-Reagenz dient der Deprotonierung des Cyclopentadiens zum Cyclopentadienid. Bei der hydrolytischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird der Cyclopentadienylsubstituent zurückgebildet, wobei freies Diphenylphosphan entsteht. Unter den notwendig basischen Reaktionsbedingungen führt dies zu einer Komplikation des Reaktionsablaufs. Diphenylphosphan addiert unter diesen Bedingungen z.T. an den Cyclopentadien-Teil des Liganden **5a** [8]. Das Additionsprodukt zeigt zwei ^{31}P-NMR Signale. Dasjenige bei $\delta = -27$ entspricht einer neopentanständigen PPh_2-Gruppe. Ein weniger intensives, aber scharfes Signal wird bei $\delta = -5$ beobachtet; es wird der ringständigen PPh_2-Gruppe zugeordnet.

Der Nachweis dafür, daß **5a** unter basischen Bedingungen PPh_2 an den Fünfring addiert, wird dadurch erbracht, daß analysenreines **5a** in basischer Lösung mit $HPPh_2$ versetzt wird: Hierbei bildet sich ein Produkt mit den gleichen charakteristischen ^{31}P-NMR Signalen,



Schema 2.

wie sie für das Nebenprodukt, das bei der Darstellung von **5a** hauptsächlich anfällt (s.v.), beobachtet wird: Unter den Bedingungen der hydrolytischen Aufarbeitung tritt Addition von $HPPh_2$ ein.

Als Alternative zu dem aufgeführten Syntheseweg, der über die HBr-Spaltung des Oxetans **2** als charakteristischen Zwischenschritt letztendlich zu **5a** führt, erweist sich eine Syntheseroute, bei der die nukleophile Spaltung des Oxetans **2** der strategisch wichtige Zwischenschritt ist: **2** setzt sich mit $LiPR_2$ in THF bei 20°C unter Spaltung des Oxetanrings um. Nach Hydrolyse erhält man **6**, das nach Chromatographie als farbloses Öl in etwa 80% Ausbeute anfällt. Die Verbindung **6** ist an sich als tripodaler Ligand bereits interessant. Lösungen des durch Deprotonierung von **6** mit zwei Äquivalenten n-BuLi erhaltenen Dianions reagieren mit in situ generiertem $Co(CO)_4I$ zu rotbraunen Lösungen, die charakteristische NMR-Signale (4.73, 4.95 ppm) koordinierter Cyclopentadienylliganden zeigen. Die Koordination der PPh_2-Gruppe wird durch ein ^{31}P-NMR Signal bei $\delta = 67$ bewiesen. Die genaue Konstitution des Komplexes ist noch nicht geklärt.

Mit $TiCl_4$ reagieren Lösungen des Dianions von **6** unter Bildung schwach gelber Komplexlösungen. Auch hier steht die Charakterisierung noch aus.

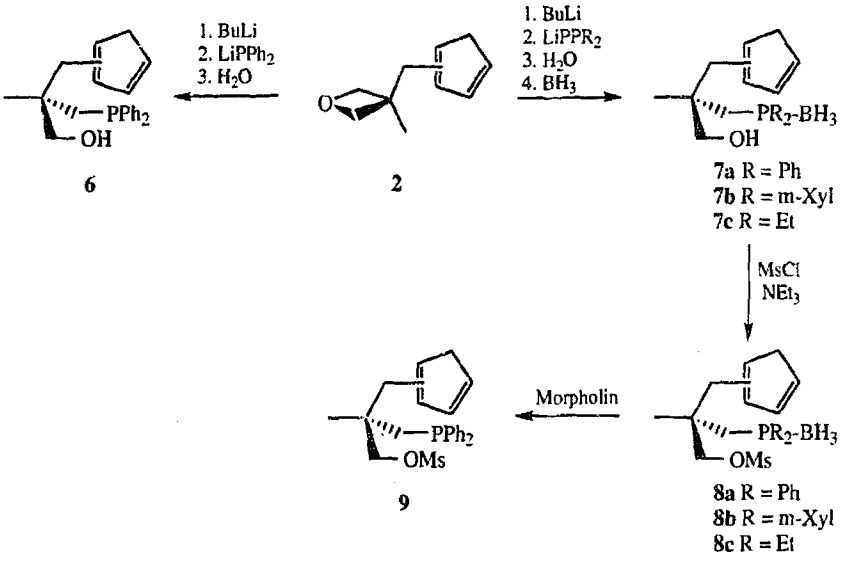
Für die weitere Umsetzung von **6** ist die Aktivierung der Hydroxy-Gruppe notwendig, die sich nur bei entsprechender Blockierung der Phosphinfunktion erreichen läßt [9]. Hierzu wird am einfachsten das bei der Umwandlung von **2** in **6** entstehende Produktgemisch ohne weitere Reinigung in THF aufgenommen und mit BH_3-THF zum Boran-Addukt **7** umgesetzt.

Die nukleophile Spaltung des Oxetanrings von **2** läßt sich sowohl mit Diaryl- als auch mit Dialkylphosphiden durchführen. Auf diese Weise sind die Produkte **7a–c** zugänglich.

Nach chromatographischer Reinigung werden die Boran-Addukte **7** in Ausbeuten um 80% (bezogen auf **2**) als farblose Öle analysenrein erhalten. Die NMR-Spektren entsprechen den angegebenen Konstitutionen (Tabelle 1). Die Verbindungen **7** lassen sich mit Mesylchlorid/Triethylamin in die Mesylate **8** überführen. Die Arylphosphanylderivate **8a, b** fallen nach chromatographischer Reinigung als farblose Feststoffe an. Analytische Daten und NMR-Spektren (Tabelle 1) belegen ihre Konstitution. Wie bei den anderen Cyclopentadiensubstituierten Verbindungen **2–6** werden auch hier für die Verbindungen **7–8** jeweils zwei Isomere beobachtet, die sich durch die Stellung der Substituenten am Cyclopentadienring unterscheiden (s.v. und Tabelle 1).

Während die Mesylierung von Verbindungen des Typs **6** sich nicht ohne entsprechenden Schutz der Phosphangruppe durch Bildung der Boran-Addukte **7** durchführen läßt, ist es möglich, aus den Boran-Addukten **8** die BH_3-Schutzgruppe abzuspalten, ohne daß dabei Cyclisierungen zu Phosphetanium-Ionen einträten. So wird **8a** beim Erhitzen in Morpholin [9a,10] zum Boran-freien Mesylat **9** umgesetzt, das nach Chromatographie als analysenreines Öl anfällt und dessen Konstitution durch NMR-Spektren (Tabelle 1) zweifelsfrei gesichert ist.

Für die weitere Umsetzung der Mesylate **8** unter Austausch der Mesylgruppen gegen eine Diphenylphosphanyl-Donorgruppe ist der Umweg über eine primäre Entschützung von **8** unter solierung der Verbindung des Typs **9** nicht notwendig. Die Verbindungen **8a, b** reagieren mit $KPPh_2$ in THF unter Substitution des Mesylrestes durch die Diphenylphosphan-Donorfunktion. Das Rohprodukt wird jeweils mit Et_2O/H_2O hydrolysiert. Nach Trocknen werden die Substanzgemische durch Erwärmen in Morpholin entschützt. Nach



Schema 3.

Tabelle 1
NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen **2–10** und **12**[a]

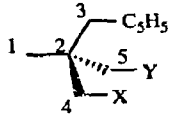
Nr. X,Y ^{1}H-NMR ^{13}C-NMR	1[b] CH_3 [3H]	2[b] C_q	3[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	4[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	5[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	C_5H_5R $-CH_2-$ [2H]	X $-CH=$ [3H]	X [^{31}P-NMR]	Y [^{31}P-NMR]
2 O (Oxetan)	1.26, 1.28	—	2.70, 2.75 (2d) $^4J_{HH}$ = 1 Hz	4.34, 4.36 (pt); $^2J_{HH}$ = 5.4 Hz	4.54 (d) $^3J^4_{HH}J_{HH}$ = 1.4 Hz 1.4 Hz	2.81, 2.94 (2dd) (m)	6.01–6.41	—	—
	23.3, 23.4	39.1, 39.3	38.9, 39.9	82.5, 82.7	41.1, 43.8	128.5–144.9	—	—	—
3 Br, OH	0.98, 0.99	—	2.43, 2.44,2.45,2.48 2.48	3.35	3.47 (bs)	2.97 (bs)	—	—	2.65, 2.68 (2bs, 1H)
4 Br, MsO	1.03, 1.04	—	2.46, 2.50 (2bs)	3.32; 3.36 (d) $^2J_{HH}$ = 11.4 Hz	3.99 4.04 (d) $^2J_{HH}$ = 10.3 Hz	2.95 (bs)	6.16–6.40 (m)	—	3.02 (3H)
	20.2, 20.3	38.5, 38.8	34.5, 35.0	40.0	73.4 (s)	41.4, 45.7	131.4–141.8	—	36.8
5a PPh_2, PPh_2	1.00 (bs)	—	2.71, 2.75 (2bs)	2.35 2.44 (dd) $^2J_{HH}$ = 13.8 Hz, $^2J_{HP}$ = 2.8 Hz		2.94, 2.97 (2d) $^3J_{HH}$ = 1.3 Hz	6.09–6.46 (m)		7.31–7.49 (m, 20H) [−27.3]
	27.8–28.1 (m)	38.3–38.8 (m)	41.9, 42.9 (2t)	41.3–41.6 (m)	42.0, 46.0		128.1–145.4		
5b PPh_2, $P(m\text{-}Xyl)_2$	1.00 27.7–28.0 (m) $^3J_{CP}$ = 9.4 Hz	— 38.1–38.8 (m)	2.72, 2.76 (2bs) 41.8, 42.6 (2pt) $^3J_{CP}$ = 8.1 Hz	2.25–2.36 (+ Xyl–CH_3, m, 16H) 40.6–41.7 (m)	—	2.95–2.98 (m) 41.1, 46.0	6.10–6.48 (m)	[−27.4] 128.0–145.6 21.1	6.94–7.48 (m, 16H) [−27.9]
5c PPh_2, PEt_2	1.05–1.18 (m, 9H, $+PCH_2\underline{CH_3}$) —	—	2.77, 2.80 (2bs)	2.51 (m)	1.69 (d) $^2J_{HP}$ = 4.7 Hz	3.03 (bs)	6.15–6.55 (m)	7.30–7.60 (m, 10H) [−26.6]	1.40–1.55 (m, 4H) [−35.2]
	27.6, 27.8 (2 pt) $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz	37.9, 38.1 (2pt) $^2J_{CP}$ = 12.9 Hz	42.1, 43.0 (2pt) $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz	39.8 (m)	41.0 (m)	41.2, 46.0	128.1–145.7		9.5 (d); 19.7 (d) $^1J_{CP}$ = 11.1 Hz
5d PPh_2, DBP	0.98	—	2.84 bs	2.68 (m)	2.36 (m)	2.91, 2.95 (2bs)	6.06–6.46 (m)	[−27.4]	7.09–7.91 (m, 18H) [−24.4]
	28.5 (m)	39.1	44.1 (m)	41.4 (m)	38.4 (m)	41.3, 45.9		120.7–143.8	
6 PPh_2, OH	0.95	—	2.54, 2.57 (2s)	2.21; 2.30 (dd) $^2J_{HH}$ = 15.5 Hz $^2J_{HP}$ = 3.4 Hz	3.41; 3.45 (d) $^2J_{HH}$ = 9.7 Hz	2.96	6.08–6.47 (m)	7.33–7.54 (m, 10H) [−27.4]	1.45 (bs, 1H)
	23.2 (pt) $^3J_{CP}$ = 9 Hz	39.1, 39.6 (2d) $^2J_{CP}$ = 8.6 Hz	38.3, 39.0 (2d) $^3J_{CP}$ = 7.8 Hz	37.4, 37.6 (2d) $^1J_{CP}$ = 16.3 Hz	69.5, 69.7	41.1, 45.8	128.2–145.2		—
7a PPh_2–BH_3, OH	0.77 22.5 (m)	— 40.0, 40.2 (2d)	2.41–2.57 (m) $^2J_{HH}$ = 14.9 Hz, 39.5, 39.6 (2d)	 ^{2}JHP = 3.1 Hz 32.4, 33.0 (2d) $^1J_{CP}$ = 31.7 Hz	3.40; 3.63 (d) $^2J_{HH}$ = 11.4 Hz 68.3	2.93, 2.96 41.2, 45.9	6.10–6.45 (m) [7.8 (bs)] 128.4–142.5	7.29–7.79 (m)	1.95 (bs, 1H) —
7b $P(m\text{-}Xyl)_2$- BH_3, OH	0.78	—	2.40–2.56 (m)	3.40; 3.64 (d)	$^2J_{HH}$ = 11.4 Hz	2.96, 3.00	6.11–6.47 (m)	2.33 (12H, Xyl–CH_3) 7.09–7.35 (m) [6.2 (bs)]	—

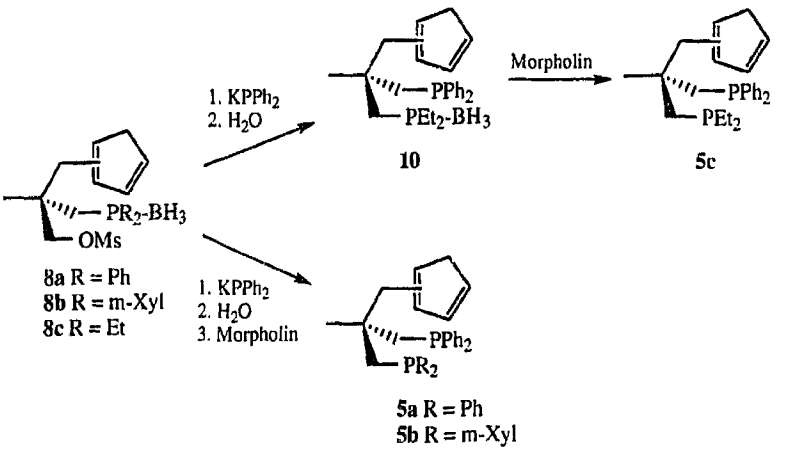
Tabelle 1 (Vortsetzung)

Nr. X,Y ^{1}H-NMR ^{13}C-NMR	1[b] CH_3 [3H]	2[b] C_q	3[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	4[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	5[b] $CH_{2a,b}$ [2H]	C_5H_5R $-CH_2-$ [2H]	X -CH= [3H]	 [^{31}P-NMR]	Y [^{31}P-NMR]
7c PEt_2-BH_3, OH	0.99	—	2.48, 2.53 (2bs)	1.55–1.75 (m, 6H, + PCH_2CH_3)	3.40; 3.55 (d) $^2J_{HH}$ = 10.9 Hz	2.94 (bs)	6.02–6.45 (m)	1.08, 1.10 (2t) $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz **[11.6 (bs)]**	2.29 (bs, 1H)
	22.6 (m)	39.5 (d) $^2J_{CP}$ = 12.9 Hz	39.3, 39.9 (2d) $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz u. 7.4 Hz	29.5, 30.1 (2d) $^1J_{CP}$ = 29.6 Hz u. 27.7 Hz	68.3 (d) $^3J_{CP}$ = 3.7 Hz	41.2, 45.9	130.4–144.5 (m)	6.4 (s); 17.3, 18.0 (2d) $^1J_{CP}$ = 35 Hz	—
8a PPh_2-BH_3, OMs	0.91	—	2.46–2.64 (m)	4.13 (d); 4.27,	2.95, 3.00 4.28 (2d) $^2J_{HH}$ = 9.3 Hz	6.17–6.49 (m)	7.44–7.78 (m)	**[7.8 (bs)]**	3.02 (3H)
	22.0 (m)	39.3, 39.4	38.6, 38.8	32.2, 32.5 (2d) $^1J_{CP}$ = 31 u. 31.7 Hz	74.9	41.4, 45.9	128.6–142.6		36.9
8b P(m-Xyl)$_2$- BH_3, OMs	0.91	—	2.40–2.63 (m)	4.14; 4.30 (d)	2.95–3.02 (m) $^2J_{HH}$ = 9.2 Hz	6.18–6.47 (m)	2.33 (s, 12H) 7.09–7.35 (m) **[6.1 (bs)]**		2.95–3.02 (m, 3H)
	21.9 (m)	38.6–39.6 (m)		31.8, 32.0 (2d) $^1J_{CP}$ = 32.1 Hz	75.2	41.4, 45.9	128.9–142.9 21.1		36.8
8c PEt_2-BH_3, OMs	1.07	—	2.52, 2.56 (2 bs)	1.69 (d) $^1J_{CP}$ = 11.7 Hz	4.04; 4.11 (d) $^2J_{HH}$ = 9.3 Hz	2.94 (bs)	6.07–6.42 (m)	0.99–1.10 (m, 6H); 1.49–1.62 (m, 4H) **[11.9 (bs)]**	2.99 (3H)
	21.8, 21.9 (2d) $^3J_{CP}$ = 9.25 Hz	38.0 (d) $^2J_{CP}$ = 11.7 Hz	38.3, 38.8 (2d) $^3J_{CP}$ = 7.4 Hz	28.6, 29.2 (2d) $^3J_{CP}$ = 27.7 Hz	74.8 (d) $^3J_{CP}$ = 3.7 Hz	41.3, 45.8	131.4–142.6	6.3; 17.4, 18.1 (2d) $^1J_{CP}$ = 38.8 Hz	36.9, 37.1
9 PPh_2, OMs	1.03	—	2.62 (m)	2.30 (d) $^2J_{HP}$ = 3.6 Hz	4.05; 4.11 (d) $^2J_{HH}$ = 9.5 Hz	2.98 (m)	6.12–6.50 (m)	7.27–7.58 (m) [−28.6]	2.83 (3H)
	22.9 (pt) $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz	38.1, 38.2	37.9, 38.6 (2d) $^3J_{CP}$ = 8 Hz	36.9, 37.2 (2d) $^1J_{CP}$ = 16.6 Hz	75.3	41.1, 45.8	127.9–143.5		36.6
10 PPh_2, PEt_2-BH_3	1.00–1.18 (m, 9H)	—	2.74, 2.79 (2bs)	2.36; 2.60 (dd) $^2J_{HH}$ = 14.2 Hz $^2J_{HP}$ = 3.6 Hz	1.82 (dd) $^2J_{HH}$ = 12.0 Hz $^2J_{HP}$ = 3.7 Hz	2.98 (bs)	6.11–6.53 (m)	7.26–7.58 (m) [−26.3]	1.55–1.70 (m, 4H) **[11.5 (bs)]**
	27.1 (m)	40.9 (m)	41.9, 42.5 (2m)	38.5 (m)	33.7 (m)	41.3, 46.1	128.2–144.8 (m)		6.5; 18.1 (d) $^1J_{CP}$ = 37.0 HZ
12 Br, Cl	1.10, 1.11	—	2.53, 2.5	3.38; 3.45 (d) $^2J_{HH}$ = 10.7 Hz	3.47; 3.47 (d) $^2J_{HH}$ = 10.8 Hz	3.00	6.21–6.50 (m)	—	—
	21.4, 21.5	39.6, 39.8	35.4, 36.0	41.1	51.1	41.4, 45.8	130.6–141.1 (m)	—	—

[a] Lösungsmittel $CDCl_3$.

[b] Bezeichnung im Neopentangerüst:





Schema 4.

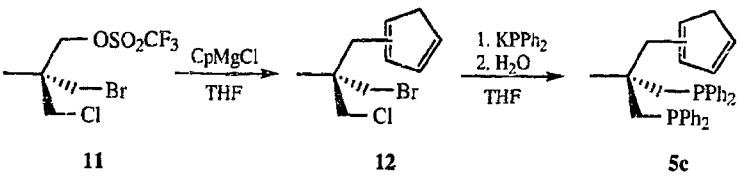
Entfernen des Morpholins werden die Tripod-Liganden **5a** bzw. **5b** durch Chromatographie als farblose Öle analysenrein erhalten. NMR-Spektren (Tabelle 1) beweisen auch hier die angegebene Zusammensetzung.

Die durch Addition von $HPPh_2$ an die Doppelbindung der Cyclopentadien-Einheit aufgetretene Komplikation (s.v.) wird weitgehend vermieden, wenn das stöchiometrische Verhältnis von $KPPh_2$ zu **8** bei etwa 3:1 gehalten wird.

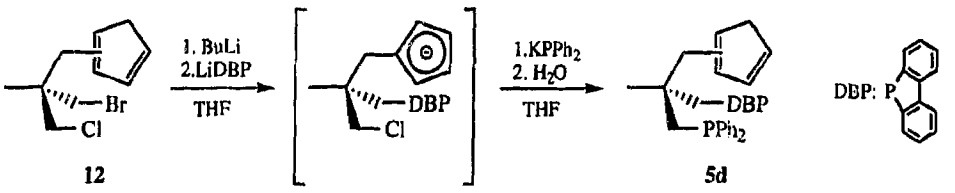
Anstelle der hier beschriebenen Eintopfvariante der Umwandlung von **8** in **5** kann die Reaktion auch unter Isolierung des Boran-geschützten Zwischenprodukts geführt werden. Die Variante wurde bei der Umwandlung von **8c** zu **5c** gewählt, da sie den Vorteil bietet, die sehr oxidationsempfindliche Diethylphosphanyl-Verbindung erst in der letzten Stufe freizusetzen. **8c** wird hierbei mit $KPPh_2$ umgesetzt. Nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung erhält man das Boran-Addukt **10** in 48% Ausbeute. **10** wird dabei als analysen- und spektroskopisch-reines (Tabelle 1) Öl erhalten. Mit Morpholin läßt es sich zu **5c** umsetzen. Die Abtrennung der Nebenprodukte erfolgt durch Chromatographie. Die Ausbeute an analysenreinem **5c** beträgt 83% bezogen auf **10**.

Bei der beschriebenen Darstellung von **5b** und **5c** entstehen die Liganden notwendigerweise als chiral-racemische Gemische. Für die Synthese von enantiomerenreinen Tripod-Liganden mit Neopentangrundgerüst und drei verschiedenen Phosphin-Donorfunktionen war eine Strategie ausgearbeitet worden, welche die unterschiedliche Abgangstendenz der verschiedenen Fluchtgruppen in der Schlüsselverbindung $CH_3C(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2OSO_2CF_3)$ (**11**) als wesentlichen Schie Syntehseritt enthält [1a–c]. Für die enantiomerenreine Schlüsselverbindung selbst waren verschieden Zugangswege erarbeitet worden [1c].

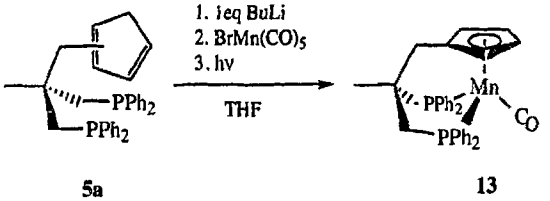
Unter diesem Aspekt war es wichtig, zu zeigen, daß in dieser Synthesesequenz auch die Einführung von Cyclopentadienylgruppen als Ligandbausteinen möglich ist. Die entsprechenden Versuche wurden an racemischem **11** durchgeführt. Für den Austausch der Triflylgruppe in **11** gegen einen Cyclopentadienylrest erweisen sich sowohl LiCp als auch NaCp als ungeeignet. Entweder tritt keine Reaktion ein oder es enstehen unter verschärften Reaktionsbedingungen Produktgemische, die nicht aufgearbeitet werden können. Mit CpMgBr tritt Substitution des Triflatrestes gegen Bromid ein. Das Magnesium-ständige Cyclopentadienid ist dem Bromid offenbar an nukleophiler Potenz unterlegen. Eine Lösung bietet schließlich die Verwendung von CpMgCl, das mit **11** in THF zum Substitutionsprodukt **12** reagiert. **12** wird nach Chromatographie in guten Ausbeute analysen- und spektroskopisch-rein erhalten (Sektion 5, Tabelle 1). **12** ist gegenüber der Diels–Alder-Dimerisierung der Cyclopentadien-Einheiten sehr empfindlich. Es kann nicht längere Zeit aufbewahrt werden und wird am besten unmittelbar weiter umgesetzt. Mit 3.5 Äquivalenten $KPPh_2$ reagiert es zu **5a**,



Schema 5.



Schema 6.



Schema 7.

das nach der üblichen Aufarbeitung in einer Ausbeute von 52% analysenrein erhalten wird. Damit ist grundsätzlich gezeigt, daß **11** auch für die Synthese von solchen Tripod-Liganden mit Neopentangrundgerüst geeignet ist, die neben Phosphin-Donorfunktionen eine Cyclopentadienyleinheit enthalten. Die stufenweise selektive Einführung zweier verschiedener Phosphangruppen in **12** ist noch nicht vollständig ausgearbeitet.

Die Diels–Alder-Reaktivität des Cyclopentadienylbausteins von **12** und des bei der weiteren Umsetzung von **12** entstehenden Zwischenprodukts stellt hier eine zusätzliche Erschwernis dar.

12 reagiert mit n-BuLi zum Cyclopentadienyl-Derivat, das mit einem Äquivalent Lithiumdibenzophospholid (LiDBP) zum Monosubstitutionsprodukt weiter umgesetzt wird. Die Bildung dieses Zwischenprodukts läßt sich nicht direkt präparativ-chemisch nachweisen, da die bei seiner Hydrolyse rückgebildeten Cyclopentadien-Reste rasch unter Dimerisierung weiterreagieren. Indirekt gelingt der Nachweis jedoch dadurch, daß das Zwischenprodukt ohne weitere Isolierung unmittelbar mit einem Überschuß $KPPh_2$ umgesetzt wird. Hierbei entsteht **5d**, das nach Chromatographie nahezu analysenrein erhalten wird. Geringe Beimengungen von Produkten mit zwei gleichen Phosphanylresten lassen sich wegen der Ähnlichkeit der Reste PPh_2 und DBP nicht abtrennen. Für den Beleg der Konstitution von Verbindung **5d** sind insofern auch die annähernd korrekten Elementaranalysen kein Nachweis. Charakteristisch ist jedoch das ^{31}P-NMR-Spektrum (Tabelle 1) von **5d**, in dem die Phosphor-Signale für die beiden chemisch verschiedenen Phosphindonoren bei entsprechender Verschiebung in gleicher Intensität auftreten.

3. Komplexbildung

Die Eignung der Verbindungen **5** für ihren Einsatz als Tripod-Liganden wird durch die Synthese des Mangan-Komplexes **13** nachgewiesen. **5a** wird hierzu mit n-BuLi am Cyclopentadienylbaustein deprotoniert und in THF mit $(CO)_5MnBr$ umgesetzt. Die zunächst erhaltene gelbe Reaktionslösung enthält zwei verschiedene Komplexe: Ein Tricarbonyl-Manganderivat, in dem nur die Cyclopentadienyleinheit Komplex-gebunden ist,

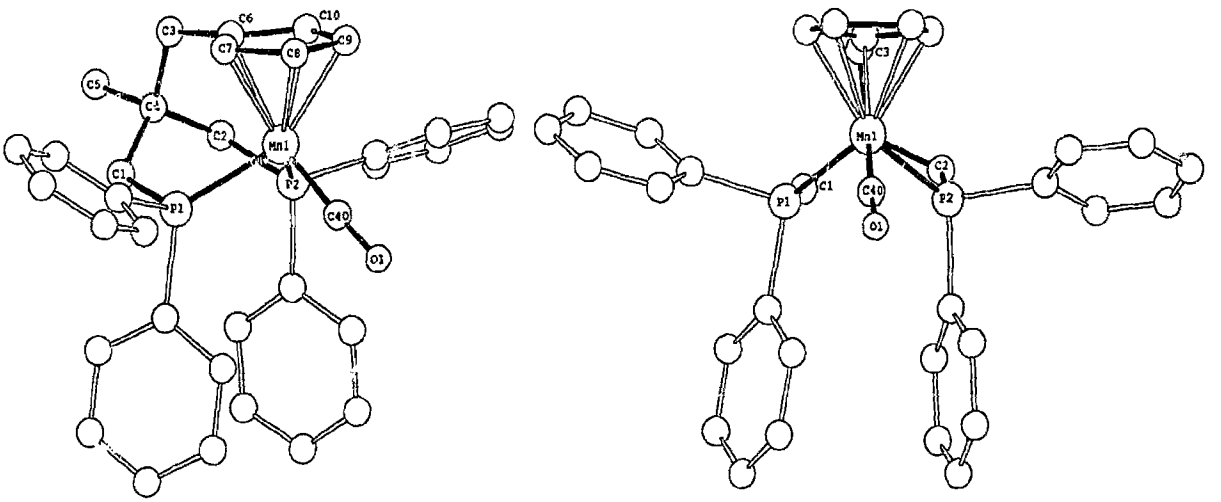


Fig. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **13**.

zeigt Carbonylbanden bei $\nu_{CO} = 2017$ (A_1) und 1933 (E) cm^{-1}. Der Dicarbonyl-Mangankomplex, in dem eine PPh_2-Einheit koordiniert, zeigt zwei gleichstarke Banden bei $\nu_{CO} = 1933$ und 1870 cm^{-1} [11]. Die Umsetzung dieses Gemisches zur Monocarbonylverbindung **13** erfolgt photochemisch.

13 wird nach Chromatographie als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Diffusion von Petrolether 40/60 in eine konzentrierte Toluol-Lösung von **13** erhalten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [1] [12] gibt Abb. 1 wieder. Deprotoniertes **5a** ist mit allen drei Donorfunktionen an das Metall koordiniert.

Die Geometrie um das Zentralatom in **13** kann bei der Annahme, daß die Cyclopentadienyleinheit drei Koordinationsstellen am Mangan einnimmt, mit einer pseudooktaedrischen Anordnung beschrieben werden. Die Mangan–Phosphor-Abstände betragen im Mittel 220 pm und sind damit etwas kürzer als die entsprechenden Abstände, die für die Verbindung $C_5H_5Mn(PPh_3)_2CO$ [13] gefunden wurden (224 pm), während die übrigen Mangan–Ligand-Abstände in beiden Verbindungen einander sehr ähnlich sind. Die Verknüpfung der Ligandbausteine durch das Neopentangerüst wirkt sich hingegen auf die Winkel um das Zentralatom aus. Der P–Mn–P-Winkel ist mit 87.5° deutlich enger als der entsprechende Winkel der Verbindung $C_5H_5Mn(PPh_3)_2CO$ (104.30°). Umgekehrt ist der mittlere P–Mn–CO-Winkel in **13** mit 99° im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in $C_5H_5Mn(PPh_3)_2CO$ (90°) deutlich aufgeweitet (Tabelle 2).

Die Phenylringe der Phosphangruppen bilden, unter Annahme einer idealisierten Spiegelsymmetrie des Moleküls, geometrisch äquivalente Paare. Das Paar der äußeren Phenylringe ist dabei nur wenig gegenüber der Ebene verdreht, die durch den Cyclopentadienylring aufgespannt wird. Die anderen beiden Phenylringe sind annähernd parallel zur idealisierten Spiegelebene orientiert. Die Verschraubung des Rückgrats bewirkt eine Störung dieser idealisierten Symmetrie. Zu einer deutlichen Differenzierung des Koordinationsraumes und Aufhebung der Symmetrie um das Mangan sollte es dann kommen, wenn statt des achiralen Liganden **5a** ein chiraler Ligand mit zwei verschiedenen Phosphanylresten eingesetzt würde.

Tabelle 2
Ausgewählte Abstände (pm)[a] und Winkel (°)[a] von **13**

Abstände		Winkel	
Mn1–P1	221.3 (1)	P1–Mn1–P2	87.5 (1)
Mn1–P2	219.0 (2)	P1–Mn1–Z	117.8
Mn1–C6	213.0 (5)	P2–Mn1–Z	117.5
Mn1–C7	214.3 (5)	P1–Mn1–C40	100.7 (2)
Mn1–C8	215.8 (5)	P2–Mn1–C40	97.6 (2)
Mn1–C9	215.3 (5)	Z–Mn1–C40	127.3
Mn1–C10	213.6 (5)	Mn1–C40–O1	176.0 (4)
Mn1–Z	176.7	Mn1–P1–C1–C4	−2.8
Mn1–C40	175.4 (5)	Mn1–P2–C2–C4	−21.8
C40–O1	118.2 (5)	Mn1–C6–C3–C4	−9.3
C3–C6	150.4 (7)		
C6–C7	143.4 (7)	Hz_1–P1–C11–C12	−19.0
C7–C8	141.8 (7)	Hz_1–P1–C17–C18	−28.9
C8–C9	142.5 (7)	Hz_2–P2–C23–C24	−17.6
C9–C10	142.0 (7)	Hz_2–P2–C11–C12	−9.3
C6–C10	143.6 (7)		

[a] Der in Klammern angegebe Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.
Z bezeichnet das Zentrum des Cyclopentadienylrings. Hz1 und Hz2 bezeichnen jeweils einen Hilfspunkt, durch den ein Vektor läuft, der in den Phosphoratomen ansetzt und parallel zur Achse Mn–C4 steht.

4. Schlußfolgerung

Es gelingt auf verschiedenen Wegen, tripodale Liganden mit Neopentangrundgerüst zu synthetisieren, die neben Phosphanyleinheiten einen Cyclopentadienylrest enthalten. Durch den Einbau zweier unterschiedlicher Phosphingruppen werden so ausgehend vom Oxetan **2** und der Neopentanverbindung **11** chiral-racemische Tripod-Liganden erhalten.

Mit der Synthese des Mangankomplexes **13** konnte gezeigt werden, daß Liganden dieses Typs als tripodale Liganden koordinieren. Damit scheint ein Zugang zu neuartigen Metallkomplexen des Typs $CpML_2X$ gefunden zu sein, die aufgrund der Verbrückung der Ligandbausteine durch das Neopentangerüst konformativ stabil sind.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na–Metall; CH_2Cl_2, Petrolether 40/60 (PE): CaH_2). Es wurde ausschließlich mit entgastem Wasser gearbeitet, das durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Inertgas vorbereitet

[1] Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo–K α-Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELXS und SHELX93 (G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentium Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406675, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. **13**: monoklin, $C_{34}H_{33}MnOP_2 * 0.5\ C_7H_8$, Molmasse 682.53, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$, $a = 2834.6(8)$, $b = 1557.0(4)$, $c = 1948.8(5)$ pm, $\alpha = 90.0(0)$, $\beta = 129.36(2)$, $\gamma = 90.0(0)°$, $V = 6650.10 \times 10^6$ pm^3, $T = 210$ K, 2θ-Bereich $4.2 \leq 2\theta \leq 42°$, Scangeschwindigkeit $8 \leq \dot{\omega} \leq 60°$ min^{-1}, 3569 unabhängige Reflexe, 3046 beobachtete Reflexe, 425 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.048$, $R_w = 0.170$.

wurde. Triethylamin wurde mit KOH getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Blitzchromatographie an trocken gepackten Säulen nach Still [14].

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: 3-Methansulfonoxymethyl-3-methyl-3-oxetan (**1**) [15], Trifluormethansulfonsäure-3-brom-2-chlormethyl-1-propylester (**11**) [1a], $(CO)_5MnBr$ [16], Diethylphosphan [17], Diphenylphosphan [18], 5-H-Dibenzophosphol [19], Di-m-xylylphosphan [18], Cyclopentadienylmagnesiumchlorid [7B]. Photochemische Reaktionen: Durchführung in einer kühlbaren Duranglas-50-Apparatur mit einer Hanau TQ 150-Quecksilberhochdrucklampe. NMR: Bruker AC-200 (298 K) (^1H: 200 MHz; ^{13}C: 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel $CDCl_3$ ($\delta = 7.27$ für ^1H, 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P: 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden ^1H-entkoppelt aufgenommen. Abkürzungen. bs (breites Signal), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplett), pt (Pseudotriplett), m (Multiplett), Singuletts sind nicht gesondert ausgezeichnet. Alle Messungen erfolgten in $CDCl_3$ als Lösungsmittel. – MS: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300, EI (70 eV), FAB (Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol, Triethanolamin), die *m/z*-Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

5.1. 3-Cyclopentadienylmethyl-3-methyl-oxetan (2)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Schutzgasanschluß werden 70.0 g (230 mmol) CpMgCl∗2THF unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 200 ml THF gelöst. Die dunkle Lösung wird auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 28.8 g (192 mmol) **1** in 100 ml THF über 2h zugetropft. Anschließend läßt man die Lösung 2 h unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen wird mit 200 ml 10%-Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen bis zur Neutralität mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das gelbe Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. **4** geht bei 63–66°C (2,7 mbar) als farbloses bis leicht gelbliches Öl über, Ausb. 18.1 g (63%). MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 150 (10%) [M^+], 105 (100%) [M^+–CH_2O–CH_3], 79 (70%) [$HC_5H_4CH_2^+$]. $C_{10}H_{14}O$ (150.22): ber. C 79.97, H 9.39, O 10.64; gef.: C 79.22, H 9.44.

5.2. 2-Brommethyl-2-cyclopentadienylmethyl-1-propanol (3)

In einem 500 ml Schlenkrohr (8 cm Durchmesser) werden 4.5 g (30 mmol) **2** in 150 ml THF gelöst und auf −70°C gekühlt. Die wäßrige HBr-Lösung wird während 5 min zugetropft und die Lösung noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Kühlbads taut die Lösung innerhalb 1.5 h auf −15°C auf. Durch Zugabe von 40 ml 10%-Natronlauge wird die Reaktionslösung bei dieser Temperatur gequencht und eine Stunde ohne Kühlung gerührt. Die Lösung nimmt während dieser Zeit Raumtemperatur an. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl. Das so erhaltene Rohprodukt (6,97 g) kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden. Zur Charakterisierung wurde ein Teil des Rohprodukts an einer Kieselgelsäule blitzchromatographiert (4∗25 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 9:1, $R_F = 0.18$). Man erhält nach Einengen der Produktfraktionen **5** als farbloses Öl.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 231 (10%) [M^+], 79 (100%) [$HC_5H_4CH_2^+$]. $C_{10}H_{15}BrO$ (231.132): ber. C 51.97, H 6.54, Br 34.57, O 6.92; gef. C 52.21, H 6.58, Br 34.55.

5.3. Methansulfonsäure-2-brommethyl-2-cyclopentadienylmethyl-1-propylester (4)

In einem 200 ml Schlenkrohr mit Septum werden 6.97 g Rohprodukt **3** und 4.35 ml (45 mmol) Triethylamin in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Bei 0°C werden 2.37 ml (31 mmol) Methansulfonylchlorid innerhalb von 2 min zugespritzt. Nach der Hälfte der Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wird noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit i.e. 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung bis zur Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum ergibt ein leicht bräunliches Öl, das in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen wird. Es folgt Blitzchromatographie an einer Kieselgelsäule (4 × 25 cm; PE/THF im Verhältnis 8:2; $R_F = 0.42$). Nach Einengen der Produktfraktionen im Ölpumpenvakuum erhält man 5.9 g (66%) **4** als farbloses Öl, das bei −20°C aufbewahrt werden muß.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 308 (7%) [M^+–1], 133 (30%) [M^+–HBr–OMs], 79 (100%) [$HC_5H_4CH_2^+$]. $C_{11}H_{17}BrO_3S$ (309.218): ber. C 42.73, H 5.54, Br 25.84,O 15.52, S 10.37; gef. C 42.62, H 5.58.

5.4. Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Kaliumdiphenylphosphid

Zu einer etwa 0.3 M Lösung von Diphenylphosphan in THF wird bei 0°C ein Äquivalent KOtBu zugegeben und die entstandene leuchtend rote Lösung mindestens eine halbe Stunde nachgerührt.

5.5. 1,1-Bis(diphenylphosphanomethyl)-1-cyclopentadienylmethyl-ethan (5a)

Methode A: In einem 500 ml Dreihalskolben mit Septum, Rückflußkühler und Inertgasanschluß werden 3 Äquivalente einer Kaliumdiphenylphosphidlösung vorgelegt und eine Lösung von 6.18 g (20 mmol) **4** in 70 ml THF innerhalb von 2 min zugegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 70 ml Diethylether aufgenommen und mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Im Ölpumpenvakuum wird das Lösungsmittel abgezogen, der erhaltene zähe, farblose Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Blitzchromatographie an einer Kieselgelsäule (12 × 8 cm, Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 9.75:0.25, $R_F = 0.32$) ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels **5a** als ein farbloses Öl, Ausb. 6.0 g (60%).

Methode B: In einem 250 ml Dreihalskolben mit Septum, Rückflußkühler und Inertgasanschluß werden 3.5 Äquivalente der Kaliumdiphenylphosphidlösung vorgelegt und eine Lösung von 2.48 g (5.8 mmol) **9a** in 50 ml THF innerhalb von 2 min zugegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Aufarbeitung: Siehe A.

Man erhält **5a** nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloses Öl, Ausb. 1.43 g (49%).

Methode C: In einem 250 ml Dreihalskolben mit Septum, Rückflußkühler und Inertgasanschluß werden 3.5 Äquivalente der Kaliumdiphenylphosphidlösung vorgelegt und eine Lösung von 1.25 g (5 mmol) **11** in 30 ml THF innerhalb von 2 min zugegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Aufarbeitung: Siehe A.

Man erhält **5a** nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloses Öl, Ausb. 1.3 g (52%).

MS (FD); *m/z* (%) [Frag.]: 504 (100%) [M^+]. $C_{34}H_{34}P_2$ (504.592): ber. C 80.93, H 6.79, P 12.28; gef. C 80.34, H 6.76.

5.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Lithiumdibenzophospholid, Lithiumdiaryl- und Lithiumdialkylphosphiden

Zu einer etwa 0.3 M Lösung des Diaryl- bzw. Dialkylphosphans in THF wird bei 0°C in etwa 5 min ein Äquivalent n-BuL-Lösung in Hexan (ca. 2.3 M) getropft. Anschließend läßt man die Lösung noch mindestens eine halbe Stunde nachrühren. Die so hergestellten roten Lösungen werden unmittelbar zur Synthese eingesetzt.

5.7. 2-Cyclopentadienylmethyl-2-diphenylphosphanomethyl-1-propanol (6)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Septum und Inertgasanschluß werden 1.4 g (9.3 mmol) **2** in 50 ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.9 ml (11.2 mmol) n-BuLi-Lösung deprotoniert. Es wird eine halbe Stunde nachgerührt. Innerhalb einer halben Stunde werden dazu bei Raumtemperatur über einen Kapillarschlauch 1.5 Äquivalente einer Lithiumdiphenylphosphidlösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum weitgehend vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 50 ml Diethylether aufgenommen. Zur Hydrolyse gibt man 20 ml Wasser zu und rührt 10 min nach. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Kochsalzlösung zur pH Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das verbleibende farblose Öl wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 8.5:1.5; $R_F = 0.30$). Man erhält **6** nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloses, zähes Öl, Ausb. 3.37 g (75%).

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]. 337 (100%) [$M^+ + 1$], 183 (24%) [$PPh_2^+ - 2H$]. $C_{22}H_{25}OP$ (336.413): ber. C 78.54, H 7.49, O 4.76, P 9.21, gef. C 77.94, H 7.42.

5.8. 2-Cyclopentadienylmethyl-2-diphenylphosphanomethyl-boran-1-propanol (7a)

Die Durchführung und Aufarbeitung zum Rohprodukt erfolgt analog **6** aus einem Ansatz von 1.55 g (10.32 mmol) **2** in 50 ml THF und 1.2 Äquivalenten einer Diphenylphosphidlösung.

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wird das Rohprodukt **6** in 20 ml THF gelöst und auf 0°C im Eisbad abgekühlt. Innerhalb einer halben Minute werden 14.9 ml einer 1 M Lösung von BH_3 in THF zugespritzt. Man läßt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur nachrühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das verbleibende farblose Öl

wird in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 7.35:2.65, $R_F = 0.30$). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **7a** als ein farbloses, zähes Öl, Ausb. 2.42 g (67%).

MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 349 (100%) [M^+–1]. $C_{22}H_{28}BOP$ (350.257): ber. C 75.44, H 8.06, B 3.09, O 4.57, P 8.84; gef. C 74.97, H 8.10, P 8.57.

5.9. 2-Cyclopentadienylmethyl-2-di-m-xylylphosphanomethyl-boran-1-propanol (7b)

Die Darstellung erfolgt analog der von **7a**. Der Ansatz, 2.28 g (15.2 mmol) **2**, deprotoniert mit 7 ml (15.2 mmol) n-BuLi-Lösung und 1.2 Äquivalenten Lithiumdi-m-xylylphosphid liefert das Rohprodukt von **7b**, das mit 21.9 ml einer 1 M Lösung von BH_3 in THF umgesetzt wird. Man erhält nach Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 8.5:1.5; $R_F = 0.28$) 4.9 g (80%) **7b** als ein farbloses, zähes Öl.

MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 405 (45%) [M^+–1], 241 (100%) [$P(m\text{–}Xyl)_2^+$]. $C_{26}H_{36}OPB$ (406.364): ber. C 76.84, H 8.87, B 2.71, O 3.94, P 7.64; gef. C 75.47, H 9.19.

5.10. 2-Cyclopentadienylmethyl-2-diethylphosphanomethyl-boran-1-propanol (7c)

Die Darstellung erfolgt analog der von **7a**. Der Ansatz, 1.5 g (10 mmol) **2**, deprotoniert mit 4 ml (10 mmol) n-BuLi-Lösung und 1.2 Äquivalenten Lithiumdiethylphosphid liefert das Rohprodukt von **7c**, das mit 15.6 ml einer 1 M Lösung von BH_3 in THF umgesetzt wird. Man erhält nach Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 7.5:2.5; $R_F = 0.39$) 2.0 g (78%) **7c** als ein farbloses, zähes Öl.

MS (EI), *m/z* (%) [Frag.]: 254 (38%) [M^+], 240 (25%) [M^+–BH_3], 225 (15%) [M^+–C_2H_5], 209 (16%) [M^+–CH_2OH–BH_3], 117 (60%) [M^+–BH_3–CH_2PEt_2]. $C_{14}H_{28}BOP$ (254.168): ber. C 66.16, H 11.10, B 4.25, O 6.30, P 12.19; gef. C 66.08, H 11.04, P 12.17.

5.11. Methansulfonsäure-2-cyclopentadienylmethyl-2-diphenylphosphanomethyl-boran-1-propylester (8a)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Inertgasanschluß werden 2.4 g (6.86 mmol) **7a** in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.4 ml (10.3 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0°C spritzt man 0.7 ml (8.91 mmol) Methansulfonylchlorid zu und läßt die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Einengen der Lösung im Ölpumpenvakuum ergibt ein bräunliches Öl, welches erneut in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen wird. Nach Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 7:3; $R_F = 0.30$) erhält man **8a** in Form eines farblosen Feststoffs, Ausb. 2.2 g (75%).

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 428 (10%) [M^+], 414 (50%) [M^+–BH_3], 335 (35%) [M^+–BH_3–SO_2CH_3], 183 (100%) [PPh_2^+–2H]. $C_{23}H_{30}BO_3PS$ (428.339): ber. C 64.49, H 7.06, B 2.52, O 11.21, P 7.24, S 7.48; gef. C 64.52, H 7.21, P 7.98.

5.12. Methansulfonsäure-2-cyclopentadienylmethyl-2-di-m-xylylphosphanomethyl-boran-1-propylester (8b)

Die Darstellung erfolgt analog der von **8a**. Der Ansatz, 4.46 (11.46 mmol) **7b** mit 2.4 ml (17.35 mmol) Triethylamin und 1.2 ml (14.9 mmol) Methansulfonylchlorid in 70 ml Methylenchlorid, liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 8:2; $R_F = 0.31$) **8b** als farblosen Feststoff, Ausb. 3.7 g (67%).

MS (FAB); *m/z* (%) [Frag.]: 484 (3%) [M^+], 470 (40%) [M^+–BH_3], 241 (100%) [$P(m\text{–}Xyl)_2^+$]. $C_{27}H_{38}BOPS$ (484.447): ber. C 66.94, H 7.91, B 2.23, O 9.91, P 6.39, S 6.62; gef. C 64.02, H 7.60.

5.13. Methansulfonsäure-2-cyclopentadienylmethyl-2-diethylphosphanomethyl-boran-1-propylester (8c)

Die Darstellung erfolgt analog der von **8a**. Der Ansatz, 3.42 g (13.4 mmol) **7c** mit 3 ml (21.4 mmol) Triethylamin und 1.3 ml (16 mmol) Methansulfonylchlorid in 70 ml Methylenchlorid, liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel (25 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 7.5:2.5; $R_F = 0.38$) **8c** als farblosen Feststoff, Ausb. 3.6 g (82%).

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 332 (11%) [M^+], 318 (50%) [M^+–BH_3], 253 (80%) [M^+–SO_2CH_3]; 223 (65%) [M^+–$CH_2OSO_2CH_3$], 79 (75%) [$HC_5H_4CH_2^+$ u. $SO_2CH_3^+$]. $C_{15}H_{30}BO_3PS$ (332.261): ber. C 54.19, H 9.10, B 3.31, O 14.45, P 9.32, S 9.63; gef. C 53.42, H 8.92.

5.14. Methansulfonsäure-2-cyclopentadienylmethyl-2-diphenylphosphanomethyl-1-propylester (9)

Die Durchführung und Aufarbeitung zum Rohprodukt erfolgt analog der von **8a** aus einem Ansatz von 2.89 g (8.26 mmol) **7a**, 1.7 ml (12.39 mmol) Triethylamin und 0.85 ml (10.74 mmol) Methansulfonylchlorid in 50 ml Methylenchlorid.

Das aufgearbeitete Rohprodukt **8a** wird in 2 ml Morpholin gelöst und 15 min bei 70°C gerührt. Nach

Entfernen des Morpholins im Ölpumpenvakuum wird das Öl in Methylenchlorid aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Anschließend folgt blitzchromatographische Reinigung an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/THF im Verhältnis 8:2; $R_F = 0.27$). Einengen der Produktfraktionen im Vakuum ergeben **9** in Form eines farblosen Öls, Ausb. 2.5 g (73%).

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 414 (60%) [M^+], 335 (50%) [$M^+-SO_2CH_3$], 199 (55%) [$CH_2PPh_2^+$], 183 (100%) [PPh_2^+-2H]. $C_{23}H_{27}O_3PS$ (414.507): ber. C 66.64, H 6.57, O 11.59, P 7.48, S 7.72; gef. C 66.23, H 6.74.

5.15. 1-Cyclopentadienyl-2-(di-m-xylylphosphanomethyl)-2-(diphenylphosphanomethyl)-propan (5b)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Septum, Rückflußkühler und Inertgasanschluß werden 3.5 Äquivalente der Kaliumdiphenylphosphidlösung vorgelegt und eine Lösung von 2.62 g (5.42 mmol) **8b** in 50 ml THF innerhalb von 2 min zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum weitgehend vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 50 ml Diethylether aufgenommen. Zur Hydrolyse gibt man 20 ml Wasser zu und rührt 10 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das verbleibende farblose Öl wird in 5 ml Morpholin aufgenommen und eine halbe Stunde bei 70°C im Ölbad erhitzt. Das Morpholin wird im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 9.75:0.25; $R_F = 0.31$). Man erhält 1.42 g (47%) **5b** als ein farbloses, zähes Öl.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 560 (70%) [M^+], 483 (100%) [$M^+-C_6H_5$], 375 (98%) [M^+-PPh_2], 319 (50%) [$M^+-P(m\text{-}Xyl)_2$], 241 (100%) [$P(m\text{-}Xyl)_2^+$], 183 (85%) [PPh_2^+-2H]. $C_{38}H_{42}P_2$ (560.699). ber. C 81.40, H 7.55, P 11.05, gef. C 80.43, H 7.63.

5.16. 1-Cyclopentadienyl-2-diethylphosphanomethylboran-2-diphenylphosphanomethyl-propan (10)

Die Durchführung und Aufarbeitung zum Rohprodukt von **10** erfolgt analog **5b**, ohne daß dieses in Morpholin weiter umgesetzt wird. Der Ansatz, 2.77 g (8.3 mmol) **8c** und 3 Äquivalente Kaliumdiphenylphosphid, liefert nach Blitzchromatographie an Kieselgel (25 × 4 cm; Eluens. PE/Diethylether im Verhältnis 9.5:0.5, $R_F = 0.35$) und Einengen der Produktfraktionen im Ölpumpenvakuum 1.69 g (48%) **10** als ein farbloses, zähes Öl.

MS (EI), *m/z* (%) [Frag.]. 422 (9%) [M^+], 408 (16%) [M^+-BH_3], 379 (100%) [$M^+-BH_3-C_2H_5$], 183 (22%) [PPh_2^+-2H]. $C_{26}H_{37}BP_2$ (422.346).

5.17. 1-Cyclopentadienyl-2-diethylphosphanomethyl-2-diphenylphosphanomethyl-propan (5c)

1.69 g (4 mmol) **10** werden in 5 ml Morpholin gelöst und 2 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des nicht umgesetzten Morpholins im Ölpumpenvakuum wird das erhaltene farblose Öl in Methylenchlorid aufgenommen, auf Kieselgur aufgezogen und an Kieselgel säulenchromatographiert (25 × 3 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 9:1; $R_F = 0.55$). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **5c** in Form eines farblosen Öls, Ausb. 1.35 g (84%).

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 408 (6%) [M^+], 379 (100%) [$M^+-CH_2CH_3$], 331 (4%) [$M^+-C_6H_5$], 183 (19%) [PPh_2^+-2H]. $C_{26}H_{34}P_2$ (408.503): ber. C 76.45, H 8.39, P 15.16; gef. C 75.36, H 8.48, P 14.94.

5.18. 2-Brommethyl-2-chlormethyl-1-cyclopentadienylpropan (12)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Inertgasanschluß und Tropftrichter werden 8.63 g (28.39 mmol) CpMgCl * 2.5THF in 100 ml THF gelöst. Über den Tropftrichter wird eine Lösung von 2.60 g (7.80 mmol) **11** in 50 ml THF während einer Stunde zugetropft. Anschließend läßt man die braune Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur rühren. Hydrolysiert wird durch Zugabe von 50 ml 10%-Ammoniumchlorid-Lösung und 10 min Rühren. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit i.e. 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wird in Methylenchlorid aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgur (10 × 4 cm; Eluens: PE, $R_F = 0.35$). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man 1.70 g (87%) **12** in Form eines farblosen bis leicht gelblichen Öls.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 250 (18%) [M^+], 79 (100%) [$HC_5H_4CH_2^+$]. $C_{10}H_{15}BrCl$ (249.578): ber. C 48.13, H 5.64, Br 32.01, Cl 14.22; gef. C 48.46, H 5.70.

5.19. 1-Cyclopentadienyl-2-(5-dibenzophospholylmethyl)-2-(diphenylphosphanomethyl)-propan (5d)

In einem 250 ml Schlenkrohr mit Septum werden 1.58 g (6.31 mmol) **12** in 50 ml THF gelöst, bei 0°C durch Zugabe von 2.75 ml n-BuLi-Lösung deprotoniert und eine halbe Stunde nachgerührt. Innerhalb einer

halben Stunde wird dazu bei 0°C über einen Kapillarschlauch ein Äquivalent einer Lithiumdibenzophospholidlösung zugetropft. Die gelb orangefarbene Reaktionsmischung wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum auf etwa 30 ml eingeengt. Bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung nun innerhalb einer Minute zu 3.5 Äquivalenten einer Kaliumdiphenylphosphidlösung gegeben und die Mischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man im Ölpumpenvakuum weitgehend das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in 50 ml Diethylether auf. Zur Hydrolyse gibt man 20 ml Wasser zu und rührt 10 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Kochsalzlösung zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgur aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (20 × 4 cm; Eluens: PE/Diethylether im Verhältnis 9.75:0.25; $R_F = 0.31$). Man erhält 0.7 g (22%) **5d** als farbloses, zähes Öl.

MS (EI); *m/z* (%) [Frag.]: 502 (25%) [M^+–H], 319 (60%) [M^+–H–DBP], 183 (100%) [DBP^+]. $C_{34}H_{32}P_2$ (502.574): ber. C 81.26, H 6.42, P 12.32; gef. C 82.79, H 7.17.

5.20. Carbonyl-[2,2-bis(diphenylphosphanomethyl)-η⁵-cyclopentadienylpropyl]-Mangan(I) (13)

In einem 100 ml-Schlenkrohr werden 0.45 g (0.9 mmol) **5a** in 30 ml THF gelöst, mit 0.4 ml 2.3 molarer n-BuLi-Lösung deprotoniert und eine halbe Stunde nachgerührt. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 0.25 g (0.91 mmol) $BrMn(CO)_5$ zugegeben. Die orangefarbene Reaktionsmischung läßt man 1 h bei dieser Temperatur rühren und kocht die Lösung noch 3 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen und über 2 cm Kieselgur in einer G3-Umkehrfritte filtriert. Das Filtrat wird erneut im Ölpumpenvakuum eingeengt. Der erhaltene orangefarbene Rückstand wird dreimal mit i.e. 10 ml Petrolether gewaschen und in 100 ml THF aufgenommen. Die Lösung wird nun bei 5°C bestrahlt. Nach sechs Stunden zeigt ein IR-Spektrum der Reaktionslösung nur noch eine Carbonylbande bei $\nu = 1829$ cm^{-1}. Im Ölpumpenvakuum wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand auf Kieselgel aufgezogen. Es folgt Blitzchromatographie an Kieselgel (14 × 2 cm, Eluens. PE/THF im Verhaltnis 8.5:1.5, $R_F = 0.47$). Das Produkt läuft als kräftig orangefarbene Bande. Man erhält 132 mg (25%) **13** in Form eines orangefarbenen Pulvers. Orangefarbene Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Petroether in eine Toluol-Lösung von **13** bei 3°C innerhalb von 24 h.

^{1}H-NMR: $\delta = 1.55$ (bs, 3H, CH_3), 1.88 (2H, CH_2Cp), 2.13 (m, 1H, $CH_{2a}P$, $^2J_{HH} = 15.1$ Hz, $^2J_{HP} = 5$ Hz, $^4J_{HP} = 4.1$ Hz); 2.40 (m, 1H, $CH_{2b}P$, $^2J_{HH} = 15.4$ Hz, $^2J_{HP} = 5$ Hz, $^4J_{HP} = 4.1$ Hz); 3.60 (bs, 2H, Cp); 4.43 (bs, 2H, Cp); 6.71–7.63 (m, 20H, aromat. H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR: $\delta = 33.8$ (t, CH_3, $^3J_{CP} = 11.3$ Hz); 35.0 (pt, CH_2P, $^1J_{CP} = 10.3$ Hz, $^3J_{CP} = 10.3$ Hz); 38.8 (CH_2Cp), 45.2 (bs, C_q); 75.1, 83.4 (C_{ipso}), 91.2 (C_p), 127.0–145.9 (m, aromat. C). $^{31}P\{^1H\}$-NMR: $\delta = 86.3$. IR (THF): $\nu_{CO} = 1829$ cm^{-1}. MS (FAB), *m/z* (%) [Frag.]: 586 (30%) [M^+], 558 (100%) [M^+–CO]. $C_{35}H_{33}MnOP_2$ (586.532). ber. C 71.67, H 5.67, Mn 9.37, O 2.73, P 9.21; gef. C 71.82, H 6.11.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg "Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse" in Heidelberg für die Förderung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Thomas Jannack und und Frau Ute Winterhalter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

[1] (a) H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, Z. Naturforsch. Teil B 48 (1993) 1681. (b)H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, Chem. Ber. 127 (1994) 271. (c) H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, Z. Naturforsch, Teil B 50 (1995) 729. (d) T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Chem. Ber. 127 (1994) 1837.

[2] (a) G. Reinhardt, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, Chem. Ber. 129 (1996) 97. (b) S.T. Liu, H.E. Wang, M.C. Cheng, J. Organomet. Chem. 376 (1989) 333. (c) S.-C. Tsai, H.E. Wang, C.-T. Huang, L.-M. Yiin, S.-T. Liu, Chem. Ber. 128 (1995) 151. (d) S.T. Liu, C.L. Tsao, M.C. Cheng, Polyhedron 9 (1990) 2579. (e) S.T. Liu, K.J. Liu, Inorg. Chem. 29 (1990) 4576.

[3] (a) F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. 232 (1982) 233. (b) R.L. Haltermann, Chem. Rev. 92 (1992) 965. (c) A.H. Hoveyda, J.P. Morken, Angew. Chem. 108 (1996) 1378; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1262.

[4] (a) N.J. Coville, K.E.d. Plooy, W. Pickl, Coord. Chem. Rev. 116 (1991) 1. (b) D.W. Macomber, W.P. Hart, M.D. Rausch, Adv. Organomet. Chem. 21 (1982) 1.

[5] (a) T. Kauffmann, E. Antfang, J. Olbrich, Tetrahedron 25 (1984) 1963. (b) M.D. Fryzuk, S.H. Mao, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 5336.

[6] (a) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. 19 (1980) 151. (b) S.G. Davies, I.M. Dordor-Hedgecock, R.J.C. Easton, S.C. Preston, K.H. Sutton, J.C. Walker, Bull. Soc. Chim. Fr. 4 (1987) 608. (c) J.H. Merrifield, C.E. Strouse, J.A. Gladysz,

Organometallics 1 (1982)1204. (d) J.M. Fernandez, J.A. Gladysz, Organometallics 8 (1989) 207.
[7] (a) V.A. Mironov, E.V. Sobolev, A.N. Elizarova, Tetrahedron 19 (1963) 1939. (b) J.R. Stille, R.H. Grubbs, J. Org. Chem. 54 (1989) 434.
[8] (a) G. Elsner in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1E, Thieme, Stuttgart 1982. (b) B.A. Trofimov, L. Brandsma, S.N. Arbuzova, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 7647.
[9] (a) T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Chem. Ber. 127 (1994) 1837. (b) T. Imamato, T. Oshiki, T. Onazawa, T. Kusumoto, K. Sato, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5244. (c) S. Jugé, M. Stéphan, J.A. Laffitte, J.P. Genet, Tetrahedron Lett. 31 (1990) 6357.
[10] T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5301.
[11] C. Charrier, F. Mathey, J. Organomet. Chem. 170 (1979) C41.
[12] G.M. Sheldrick, SHELX93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.
[13] C. Barbeau, R.J. Dubey, Can. J. Chem. 52 (1974) 1140.
[14] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43 (1978) 2923.
[15] J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne, A. Habert-Somny, T. Strazalko, Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 694.
[16] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in: Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
[17] (a) K. Issleib, A. Tzschach, Chem. Ber. 92 (1959) 704. (b) K. Issleib, H.O. Fröhlich, Z. Naturforsch. Teil B 14 (1959) 349.
[18] R.E. Ireland, D.M. Walba, Org. Synth. 56 (1977) 47.
[19] (a) J. Cornforth, R.H. Cornforth, R.T. Grey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1982) 2289. (b) E.H. Braye, I. Caplier, R. Saussez, Tetrahedron 27 (1971) 5523.