

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLEN

### LV \*. REDUKTION VON SEKUNDÄREN PHOSPHANKOMPLEXEN DES MANGANS MIT K-SELEKTRID; EIN NEUER WEG ZU PHOSPHAMANGANACYCLOPROPANEN

EKKEHARD LINDNER\* und DIETER GOTH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 18. Juli 1986)

#### Summary

The anions  $\text{K}[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{H}]$  (**2a–e**) ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2$  (**a**),  $\text{MePh}$  (**b**),  $\text{Ph}_2$  (**c**), (cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )<sub>2</sub> (**d**), (t-Bu)<sub>2</sub> (**e**)) are obtained by reaction of  $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{H}$  (**1a–e**) with  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Proton abstraction with BuLi affords the highly nucleophilic phosphidomanganates  $\text{KLi}[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2]$  (**3a–e**) which exist as contact ionic pairs with Mn–M (M = K, Li) interaction. The action of BuLi on **2a–e** proceeds via the formation of contact ionic pairs without Mn–M interaction or the solvent separated ionic pairs **3a\*–c\***, which cannot be separated from each other. When **2a–e** is treated with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the presence of excess  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , the three-membered heterocycles  $(\text{OC})_4\text{MnCH}_2\text{PR}_2$  (**4a–e**) with an ylidic bonding system are formed in good yields. In principle **4a–e** also result from **3a–e** and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as is demonstrated in the case of **3c**  $\rightarrow$  **4c**.

#### Zusammenfassung

Durch Reduktion von  $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{H}$  (**1a–e**) ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2$  (**a**),  $\text{MePh}$  (**b**),  $\text{Ph}_2$  (**c**), (cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )<sub>2</sub> (**d**), (t-Bu)<sub>2</sub> (**e**)) mit  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  erhält man die Anionen  $\text{K}[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{H}]$  (**2a–e**). Protonenabstraktion mit BuLi liefert die hoch nucleophilen Phosphidomanganate  $\text{KLi}[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2]$  (**3a–e**), welche als Kontaktionenpaare mit Mn–M-Wechselwirkung (M = K, Li) vorliegen. Die BuLi-Einwirkung auf **2a–e** verläuft über die Bildung von Kontaktionenpaaren ohne Mn–M-Wechselwirkung oder die lösungsmittelgetrennten Ionenpaare **3a\*–c\***, zwischen denen nicht unterschieden werden kann. Setzt man **2a–e** bei Anwesenheit von überschüssigem  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, so entstehen in guten Ausbeuten

\* Für LIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

die dreigliedrigen Heterocyclen  $(OC)_4Mn\overline{CH_2}PR_2$  (**4a–e**) mit einem ylidischen Bindungssystem. **4a–e** bilden sich prinzipiell auch aus **3a–e** und  $CH_2Cl_2$ , wie im Falle von **3c**  $\rightarrow$  **4c** gezeigt werden konnte.

## Einleitung

Kürzlich ist es uns gelungen, die Bindungs- und Strukturverhältnisse von Lithium- und Natriumphosphidocobaltaten in Lösung und im festen Zustand aufzuklären [2]. Aufgrund ihrer hohen Nucleophilie greifen sie das Lösungsmittel (z. B. THF) an, so dass bei  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen P–H-Kopplungen in der Größenordnung von 300 Hz gefunden werden [3]. Ihre IR- und  $^{31}P$ -NMR-Spektren lassen ausserdem erhebliche Lösungsmittelleffekte erkennen [2,3]. In ähnlicher Weise sollten sich auch Phosphidomanganate verhalten, welche, nach bisherigen Methoden synthetisiert [4], mit geminalen Dihalogenen dreigliedrige Manganacyclen mit  $Mn-P-C$ -Gerüst nur in unbefriedigenden Ausbeuten liefern. Unter Berücksichtigung der neuen Befunde in der Cobalt-Chemie befasst sich die vorliegende Arbeit noch einmal mit der schrittweisen Reduktion von Bromotetracarbonyl(s-phosphan)mangan-Verbindungen mit K-Selektrid und Butyllithium, die zu den mono- und bifunktionellen anionischen Komplexen  $[(OC)_4MnPR_2H]^-$  bzw.  $[(OC)_4MnPR_2]^{2-}$  führt. Beide Spezies stellen unter bestimmten Voraussetzungen eine gegenüber früher [2,4,5] wesentlich geeignetere Ausgangsbasis für den Zugang zu Phosphamanganacyclopropanen dar. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen [4–6] sind auch im Rahmen der C–H-Aktivierung zunehmendes Interesse findende Phosphametallacyclopropane [7–10] eher als Ylide mit einem komplexierten ylidischen Kohlenstoffatom aufzufassen.

## Resultate und Diskussion

Die nur zum Teil bekannten Komplexe  $(OC)_4BrMnPR_2H$  (**1a–e**) [4,11,12] erhält man in guten Ausbeuten bei der Einwirkung der sekundären Phosphane  $HPR_2$  (**a–e**) auf  $BrMn(CO)_5$ . Reduziert man **1a–e** mit überschüssigem  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$  in THF, so bilden sich in einer quantitativen Umsetzung die Kalium-Salze  $K[(OC)_4MnPR_2H]$  (**2a–e**) (Schema 1, Gl. 1). Überschüssiges Reduktionsmittel ist erforderlich, um zu vermeiden, dass bereits entstandenes **2a–e** mit noch vorhandenem **1a–e** zu Nebenprodukten reagiert. Die Abspaltung des in **2a–e** an den Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms gelingt mit  $K[HB(s-C_4H_9)_3]$  nicht und mit metallischem Natrium nur unbefriedigend [4]. Versetzt man dagegen eine THF-Lösung von **2a–e** mit Butyllithium [2,13,14], so gelangt man in einer glatten Reaktion zu den Phosphidomanganaten  $KLi[(OC)_4MnPR_2]$  (**3a–e**) (Gl. 1).

Im 5  $\mu m$ -Bereich der IR-Spektren von **2a–e** (vgl. Tab. 1) beobachtet man vier im Vergleich zu **1a–e** nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Absorptionen terminaler CO-Valenzschwingungen. Möglicherweise stört der  $HPR_2$ -Ligand die  $C_{3v}$ -Symmetrie derart, dass die E-Bande aufspaltet. Ein weiterer sehr wahrscheinlicher Grund für die Symmetrierniedrigung stellt die Ausbildung von Kontaktionenpaaren dar. Bekanntlich [15–17] liegt in trigonal-bipyramidal gebauten Tetracarbonyl(phosphan)manganat-Komplexen eine Wechselwirkung zwischen einem äquatorialen CO-Liganden und dem  $K^+$ -Ion vor. Diese CO-Gruppe erscheint dann mit der

TABELLE 1

<sup>31</sup>P-NMR-SPEKTREN UND CO-ABSORPTIONEN (cm<sup>-1</sup>) IN DEN IR-SPEKTREN VON **2a–e**, **3a\*–e\*** UND **3a–e**

| Verbindung | Chemische Verschiebung $\delta$ (ppm) | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$                       |
|------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>2a</b>  | 11.3 <sup>a,c</sup>                   | 1947m-st <sup>a</sup> , 1853m-st, 1821sst, 1783m-st |
| <b>3a*</b> | – 59.7 <sup>b</sup>                   | 1903st <sup>b</sup> , 1804st, 1761sst, 1746st-sst   |
| <b>3a</b>  | – 59.7 <sup>b</sup>                   | 1945m-st <sup>b</sup> , 1852m-st, 1824sst, 1782m-st |
| <b>2b</b>  | 38.9 <sup>a,d</sup>                   | 1948st <sup>a</sup> , 1857m, 1827sst, 1787m-st      |
| <b>3b*</b> | – 16.9 <sup>b</sup>                   | 1906st <sup>b</sup> , 1807m, 1769sst, 1750sch       |
| <b>3b</b>  | – 16.9 <sup>b</sup>                   | 1947st <sup>b</sup> , 1857m, 1825sst, 1786st        |
| <b>2c</b>  | 64.9 <sup>a,e</sup>                   | 1949st <sup>a</sup> , 1860m-st, 1832sst, 1789st     |
| <b>3c*</b> | 7.2 <sup>b</sup>                      | 1911st <sup>b</sup> , 1811m-st, 1777sst, 1758sch    |
| <b>3c</b>  | 7.2 <sup>b</sup>                      | 1948st <sup>b</sup> , 1859m-st, 1830sst, 1788st     |
| <b>2d</b>  | 74.7 <sup>a,f</sup>                   | 1943m-st <sup>a</sup> , 1851m-st, 1817sst, 1781m-st |
| <b>3d*</b> | 16.1 <sup>b</sup>                     | 1896st <sup>b</sup> , 1780sch, 1758sst, 1745sch     |
| <b>3d</b>  | 16.1 <sup>b</sup>                     | 1943m-st <sup>b</sup> , 1849m-st, 1819sst, 1777st   |
| <b>2e</b>  | 111.5 <sup>a,g</sup>                  | 1945m <sup>a</sup> , 1854st, 1820sst, 1784st        |
| <b>3e*</b> | 69.9 <sup>b</sup>                     | 1888st <sup>b</sup> , 1794st, 1762sst,              |
| <b>3e</b>  | 69.9 <sup>b</sup>                     | 1942m <sup>b</sup> , 1853st, 1820sst, 1783st        |

<sup>a</sup> THF, – 30 °C. <sup>b</sup> THF/n-Hexan, – 30 °C. <sup>c</sup> <sup>1</sup>J(PH) 308 Hz. <sup>d</sup> <sup>1</sup>J(PH) 312 Hz. <sup>e</sup> <sup>1</sup>J(PH) 317 Hz. <sup>f</sup> <sup>1</sup>J(PH) 303 Hz. <sup>g</sup> <sup>1</sup>J(PH) 293 Hz.

niedrigsten Frequenz. Die hier beschriebenen Verhältnisse lassen sich auch auf **2a–e** übertragen.

In den <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2a–e** macht sich das Proton am Phosphor durch P–H-Kopplung [2,3] bemerkbar. Die Kopplungskonstanten der gegenüber **1a–e** tieffeldverschobenen Dubletts bewegen sich zwischen 293 und 327 Hz (vgl. Tab. 1). In diesem Zusammenhang ist deutlich die in mehreren Untersuchungen [18–21] gefundene Abhängigkeit zwischen sterischen Faktoren und chemischer Verschiebung zu erkennen.

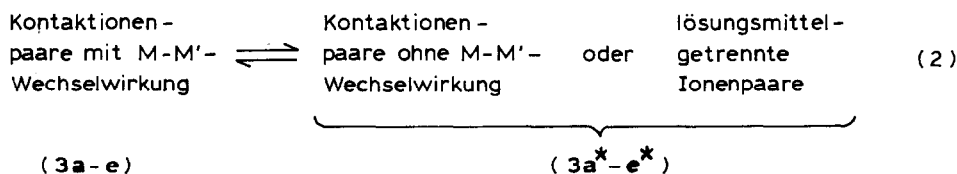
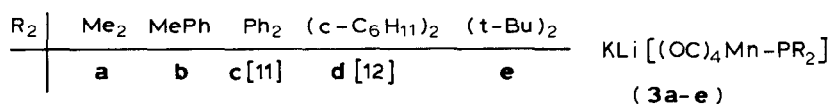
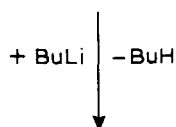
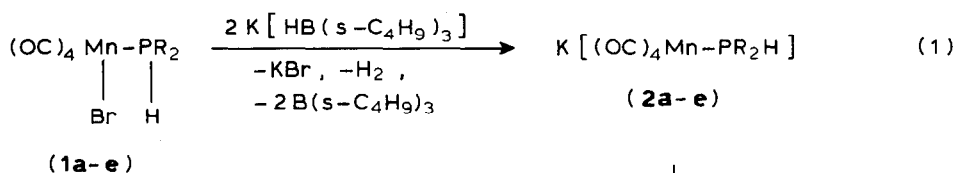
Gibt man zu einer THF-Lösung von **2a–e** die doppelt molare Menge von in n-Hexan gelöstem Butyllithium (2.5 mol/l), so tritt, ähnlich wie bei analogen Cobalt-Komplexen [2], eine Verschiebung aller CO-Banden zu niedrigeren Wellenzahlen unter Verringerung der Frequenzdifferenz der beiden längerwelligen CO-Banden auf. Im Falle von **3e\*** fallen diese Absorptionen sogar zusammen (vgl. Tab. 1). Nach etwa einer Stunde hat sich das ursprüngliche IR-Spektrum zurückgebildet. Die CO-Banden liegen im gleichen Bereich wie die für das einwertige Salz K[(OC)<sub>4</sub>MnPPh<sub>3</sub>] (THF: 1949, 1858, 1831, 1784 cm<sup>-1</sup> [22]) [15,23] gefundenen Absorptionen. Der formale Austausch von PPh<sub>3</sub> durch das andere  $\pi$ -Akzeptorqualität aufweisende PPh<sub>2</sub><sup>–</sup> [14] in der Koordinationssphäre des Mangans führt also zu keiner zunehmenden Mn–CO-Rückbindung. Unter Berücksichtigung verstärkter Ionenpaar-Wechselwirkungen in Carbonylmetallaten mit höherer Ionenladung [24] ist es denkbar, dass die in **3a–e** zu erwartende grössere Elektronendichte am Mangan durch Ausbildung eines Lithium- bzw. Kalium-Übergangsmetall-Kontaktes kompensiert wird [25–28]. Ein Hinweis auf Einbeziehung von Lithium bzw. Kalium in die weitere Koordinationssphäre von [(OC)<sub>4</sub>MnPR<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> [24,27,29,30] ist die auf Erniedrigung der C<sub>3v</sub>-Symmetrie zurückzuführende Zahl der CO-Banden

in den IR-Spektren von **3a–e** sowie die Frequenzdifferenz zwischen den beiden längerwelligen CO-Absorptionen. Untersucht man THF-Lösungen von **2a–e** auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, so führt der zweifach molare Zusatz von BuLi durchweg zu einer Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Signale, deren Lage sich auch nach längerer Zeit nicht verändert.  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Wechselwirkung wird in  $^1\text{H}$ -gekoppelt gemessenen Spektren nicht festgestellt. Dies weist daraufhin, dass Einwirkung von BuLi auf **2a–e** tatsächlich Protonenabstraktion unter Bildung von **3a–e** bewirkt [14] (Gl. 1). Die Veränderung des IR-Spektrums von **2a–e** bei der Zugabe von BuLi ist somit kein Indiz für die Lösung der P–H-Bindung, sondern lässt lediglich Gegenioneneffekte [24–30] bei der Bildung von **3a–e** zwischen den Manganat-Ionen und Kalium- bzw. Lithium-Kationen erkennen. Ein- und zweiwertige Anionen vom Typ **2a–e/3a–e** können demnach mit Hilfe ihrer IR-Spektren im  $5\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich nicht unterschieden werden.

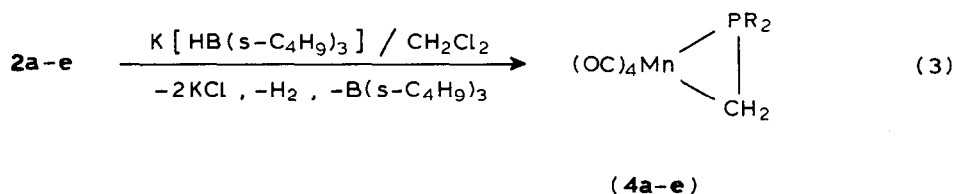
Die zur Bildung von **3a–e** führende Umsetzung von BuLi mit **2a–e** löst somit zwei Effekte aus: Einerseits erfolgt durch den n-Butylrest H-Abstraktion aus **2a–e**, andererseits tritt Lithium in Wechselwirkung mit der Koordinationssphäre der Anionen  $[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2]^{2-}$ . Hierbei werden intermediär die solvatisierten Spezies **3a\*–e\*** (Schema 1, Gl. 2) gebildet. Sie liegen entweder als Kontaktionenpaare ohne direkte Mn–M-Wechselwirkung ( $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$ ) oder als lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vor [24,26], zwischen denen IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann. Die bei **3a\*–e\*** beobachtete CO-Frequenzverschiebung (vgl. Tab. 1) ist unabhängig von einem Alkalimetall- $\text{PR}_2$ -Kontakt [17,24]. Ursache hierfür ist, dass unter dem Einfluss der in THF bekanntlich stark und zunächst vollständig solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Ionen [30] in **3a\*–e\*** Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallionen und Mangan fehlen. **3a\*–e\*** gehen unter Ausbildung von Alkalimetall–Mangan-Wechselwirkung in die Mischsalze **3a–e** über, wobei  $[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2]^{2-}$  auch in die Solvathülle der  $\text{Li}^+$ -Ionen eingebaut wird. Auf schwächere Wechselwirkung mit den Alkalimetallionen beruht die bei **3a\*–e\*** festgestellte, mit einer Erhöhung der Symmetrie in Richtung  $\text{C}_{3v}$  verbundene, deutlich geringere Frequenzdifferenz zwischen den beiden längerwelligen CO-Absorptionen.

Bei **2a–e** und **3a–e** handelt es sich um gelbe, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. Dies gilt vor allem für **3a–e**, die sogar unter Argon nur einige Zeit haltbar sind. In THF zeigen **2a–e** und **3a–e** infolge der Ausbildung von Kontaktionenpaaren nur geringe Leitfähigkeit.

Durch rasche Zugabe einer frisch hergestellten, 1 Mol überschüssiges  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  enthaltenden THF-Lösung von **2a–e** zu Dichlormethan, das in diesem Falle als Reagens und Solvens dient, entstehen schon nach kurzer Zeit unter Farbaufhellung und gleichzeitiger KCl-Abspaltung und  $\text{H}_2$ -Entwicklung die dreigliedrigen Heterocyklen **4a–e** in zum Teil sehr guten Ausbeuten. Die nach Gl. 3 (in Schema 1) ablaufende Reaktion verläuft vermutlich über einen intermediär gebildeten Chlormethylmangan-Komplex des Typs  $\text{ClCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{H}$ , der durch überschüssiges  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  einer Cyclisierung zu **4a–e** unterliegt. Die Heterocyklen **4a–e** sollten auch durch eine nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an geminalen Dihalogenen mit Hilfe der bifunktionellen Anionen **3a–e** zugänglich sein. Dies konnte am Beispiel der Umsetzung von **3c** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsprechend Gl. 4 (Schema 1) bewiesen werden. Dabei erhält man **4c** in ähnlich guten Ausbeuten wie nach Gl. 3. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Gladysz et al. [31] verwiesen, welche dreigliedrige Phosphamanganacycloalkane



$\text{M} = \text{K}, \text{Li}; \text{M}' = \text{Mn}$



SCHEMA 1

durch Einwirkung von Silylphosphanen auf Alkylpentacarbonylmangan-Verbindungen erhielten, deren Eigenschaften mit den hier beschriebenen Verbindungen 4a-e vergleichbar sind.

Die hellgelben Heterocyclen 4a-e lösen sich leicht in allen gängigen organischen Solventen. Während sich die ziemlich thermolabile Verbindung 4a schon in Lösung nach sehr kurzer Zeit zersetzt, sind die stabileren Manganacyclen 4b-d auch gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit beachtlich resistent. 4e nimmt in diesem Verhalten eine Mittelstellung zwischen 4a und 4b-d ein.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta$  in ppm) IN DEN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^1\text{H}$ - UND  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTREN VON **4a–e**

| Verbindung             | $^{31}\text{P}$ <sup>a</sup> | $^1\text{H}$ <sup>b,c</sup>                       | $^{13}\text{C}$ <sup>b,d</sup>     |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>4a</b> <sup>e</sup> | –17.5                        | 0.07 (s)                                          |                                    |
| <b>4b</b>              | –1.6                         | 0.07<br>0.31 $^2J(\text{HH})$ 8.6 Hz <sup>f</sup> | –19.7 (d) $^1J(\text{PC})$ 8.6 Hz  |
| <b>4c</b> [4]          | 13.1                         | 0.52 (s)                                          | –16.6 (s)                          |
| <b>4d</b>              | 27.1                         | –0.03 (d) $^2J(\text{PH})$ 0.4 Hz                 | –20.7 (d) $^1J(\text{PC})$ 18.9 Hz |
| <b>4e</b>              | 51.3                         | 0.23 (s)                                          | –17.8 (s)                          |

<sup>a</sup> n-Hexan, –30 °C. <sup>b</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup>  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{CH}_2$ . <sup>d</sup>  $(\text{OC})_4\text{MnPR}_2\text{CH}_2$ . <sup>e</sup> Wegen Zersetzung kein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhältlich. <sup>f</sup> Berechnet für ein AB-System.

In den elektronenstossinduzierten Massenspektren von **4a–e** findet, ausgehend vom Molekülpeak, eine schrittweise Eliminierung aller CO-Liganden statt. Hieran schliesst sich die Fragmentierung des Ringgerüsts.

Im 5  $\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren von **4a–d** erscheinen die für *cis*-ständige terminale CO-Gruppen charakteristischen vier scharfen Maxima [4,31]. Ordnet man **4a–e** nach steigender  $\sigma$ -Donorfähigkeit der endocyclischen Phosphan-Reste [ $\text{PPh}_2 < \text{PMePh} < \text{PMe}_2 < \text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2 < \text{P}(\text{t-Bu})_2$ ] [18], so lässt sich in dieser Reihe eine Verminderung der Frequenzdifferenz der beiden längerwelligen CO-Banden feststellen. Dadurch zeigt das Spektrum von **4e** sogar nur drei Absorptionen. Ausserdem bewirkt die in dieser Folge zunehmende Basizität insgesamt eine Verschiebung aller CO-Banden nach niedrigeren Wellenzahlen. Auf die Korrelation zwischen elektronischen Parametern und der Lage von  $\nu(\text{CO})$  ist bereits in früheren Arbeiten hingewiesen worden [32–34].

Während in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4a,c** für die Methylen-Protonen jeweils nur ein Singulett auftritt (vgl. Tab. 2), beobachtet man im Falle von **4b** das für diastereotope  $\text{CH}_2$ -Protonen zu erwartende AB-Muster. Im Spektrum von **4d** ist das Signal durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung zu einem Dublett aufgespalten. Gegenüber höhergliedrigen Phosphametallacycloalkanen sind die  $\text{CH}_2$ -Protonen-Signale durchweg hochfeldverschoben [35,36]. Elektronenschiebende Gruppen am Phosphor verstärken diesen Effekt. Im gleichen Sinne verhalten sich auch die Signale der Methylen-Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a–e** (vgl. Tab. 2). **4b,d** zeigen infolge  $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung Dubletts.

$^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an **4a–e** ergeben jeweils eine, wegen des Quadrupolmoments von Mangan, verbreiterte Absorption, die gegenüber den Edukten **1a–e** und den Anionen **2a–e**, bei **4e** sogar gegenüber dem Anion **3e**, nach höherem Feld verschoben ist (vgl. Tab. 2). Die ylidische Struktur von **4a–e** wird dadurch untermauert [6].

## Experimenteller Teil

Die Darstellung und Isolierung der anionischen Komplexe erfolgte unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet

[37]. Alle anderen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium,  $P_4O_{10}$ , Molekularsieb) und  $N_2$ -gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natriumgranulat destilliert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mangankomplexe 1a–e*

Eine Lösung von  $BrMn(CO)_5$  in 150 ml n-Hexan wird auf  $70^\circ C$  erwärmt. Hierzu tropft man langsam unter starkem Rühren eine äquimolare Menge von  $HPR_2$  (a–e) in 50 ml n-Hexan. Anschliessend kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und filtriert (D3) von Unlöslichem ab. Das Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und auf  $-30^\circ C$  gekühlt. Nach kurzer Zeit kristallisieren die Komplexe **1a–e** analysenrein.

*Bromo(tetracarbonyl)(dimethylphosphan)mangan (1a).* Einwaage 690 mg (2.51 mmol)  $BrMn(CO)_5$  und 156 mg (2.51 mmol)  $PMe_2H$ . Ausbeute 597 mg (77%). Schmp.  $62^\circ C$ . IR (n-Hexan): 2092m, 2028st, 2010sst, 1962st  $cm^{-1}$  [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.01 ppm [d,  $^1J(PH)$  354.5 Hz; PH], 1.75 ppm [dd,  $^2J(PH)$  10.17,  $^3J(HH)$  6.19 Hz;  $P(CH_3)_2$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.7 ppm [d,  $^1J(PC)$  30.6 Hz;  $P(CH_3)_2$ ].  $^{31}P$ -NMR ( $CHCl_3$ ,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  -19.4 ppm [d,  $^1J(PH)$  352 Hz; PH]. MS (70 eV):  $m/e = 254$  (5%,  $M - 2CO$ ); 229 (6%,  $M - Br$ ); 226 (20%,  $M - 3CO$ ); 198 (100%,  $M - 4CO$ ); 164 (6%,  $M - 3CO - P(CH_3)_2H$ ); 136 (75%,  $M - 4CO - P(CH_3)_2H$ ). (Gef.: C, 23.54; H, 2.34; Br, 25.66; Mn, 17.61; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{81}Br$ ), 310 (21%,  $M^+$ ).  $C_6H_7BrMnO_4P$  ber.: C, 23.33; H, 2.28; Br, 25.86; Mn, 17.78%; Molmasse 308.93).

*Bromo(tetracarbonyl)(methylphenylphosphan)mangan (1b).* Einwaage 730.0 mg (2.65 mmol)  $BrMn(CO)_5$  und 328.9 mg (2.65 mmol)  $PMePhH$ . Ausbeute 707.8 mg (72%). Schmp.  $33^\circ C$ . IR (n-Hexan): 2092m, 2030st, 2012sst, 1970st  $cm^{-1}$  [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.85 ppm [dq,  $^1J(PH)$  365.2,  $^3J(HH)$  6.59 Hz; PH], 2.05 ppm [dd,  $^2J(PH)$  10.12,  $^3J(HH)$  6.45 Hz;  $PCH_3$ ], 7.42–7.76 ppm (m;  $PC_6H_5$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.7 ppm [d,  $^1J(PC)$  29.0 Hz;  $PCH_3$ ], 127.4–132.2 ppm (m;  $PC_6H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR ( $CHCl_3$ ,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  5.6 ppm [d,  $^1J(PH)$  364 Hz; PH]. MS (70 eV):  $m/e = 260$  (100%,  $M - 4CO$ ); 179 (91%,  $M - 4CO - Br$ ); 136 (27%,  $M - 4CO - PMePhH$ ). (Gef.: C, 35.87; H, 2.55; Br, 21.79; Mn, 14.69; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{81}Br$ ), 372 (11%,  $M^+$ ).  $C_{11}H_9BrMnO_4P$  ber.: C, 35.61; H, 2.45; Br, 21.54; Mn, 14.81%; Molmasse 371.01).

*Bromo(tetracarbonyl)(dicyclohexylphosphan)mangan (1d).* Einwaage 1220 mg (4.44 mmol)  $BrMn(CO)_5$  und 880 mg (4.44 mmol)  $P(c-C_6H_{11})_2H$ . Ausbeute 1798 mg (91%). Schmp.  $96^\circ C$ . IR (n-Hexan): 2088m, 2022st, 2006sst, 1956st  $cm^{-1}$  [ $\nu(C\equiv O)$ ].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  4.48 ppm [d,  $^1J(PH)$  344 Hz; PH], 1.09–2.18 ppm [m;  $P(C_6H_{11})_2$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  34.2 ppm [d,  $^1J(PC)$  21.1 Hz;  $C^1$ ], 30.9 ppm [dd,  $^2J(PC)$  22.5,  $^1J(CC)$  2.5 Hz;  $C^{2,6}$ ], 26.8 ppm [d,  $^3J(PC)$  10.9 Hz;  $C^{3,5}$ ], 25.5 ppm [d,  $^4J(PC)$  1.6 Hz;  $C^4$ ].  $^{31}P$ -NMR ( $CHCl_3$ ,  $-30^\circ C$ ):  $\delta$  39.3 ppm [d,  $^1J(PH)$  347 Hz; PH]. MS (70 eV):  $m/e = 334$  (100%,  $M - 4CO$ ); 276 (23%,  $M - 3CO - C_6H_{14}$ ); 254 (36%,  $M - CO - Br - C_6H_{11}$ ); 253 (49%,  $M - 4 CO - Br$ ); 192 (26%,  $M - 2 CO - P(C_6H_{11})_2H$ ). (Gef.: C, 43.20; H, 5.21; Br, 18.17; Mn, 12.19; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{81}Br$ ), 446 (7%,  $M^+$ ).  $C_{16}H_{23}BrMnO_4P$  ber.: C, 43.17; H, 5.21; Br, 17.95; Mn, 12.34%; Molmasse 445.17).

*Bromo(tetracarbonyl)(di-t-butylphosphan)mangan (1e).* Einwaage 980 mg (3.56 mmol)  $BrMn(CO)_5$  und 521 mg (3.56 mmol)  $P(t-Bu)_2H$ . Ausbeute 1147 mg (82%).

Schmp. 76°C. IR (n-Hexan); 2089m, 2021st, 2009sst, 1955st  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.64 ppm [d,  $^1J(\text{PH})$  331.0 Hz; PH], 1.50 ppm [d,  $^3J(\text{PH})$  13.79 Hz;  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  31.5 ppm [d,  $^2J(\text{PC})$  2.3 Hz;  $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 36.2 ppm [d,  $^1J(\text{PC})$  13.3 Hz;  $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  73.2 ppm [d,  $^1J(\text{PH})$  331.4 Hz; PH]. MS (70 eV):  $m/e = 313$  (37%,  $M - \text{Br}$ ); 282 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 220 (21%,  $M - \text{CO} - \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{H}$ ); 192 (84%,  $M - 2 \text{CO} - \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{H}$ ); 164 (30%,  $M - 3 \text{CO} - \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{H}$ ); 136 (66%,  $M - 4 \text{CO} - \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{H}$ ). (Gef.: C, 36.76; H, 5.02; Br, 20.08; Mn, 14.21; Molmasse massenspektrometr. (bez. auf  $^{81}\text{Br}$ ), 394 (7%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 36.67; H, 4.87; Br, 20.33; Mn, 13.98%; Molmasse 393.03).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der einwertigen Anionen **2a–e**

Zu einer dreifach molaren Menge  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  in 80 ml THF tropft man innerhalb 1 h bei Raumtemperatur eine Lösung von **1a–e** in 40 ml THF, wobei spontane Gasentwicklung und KBr-Abspaltung eintreten. Anschliessend wird die Reaktionslösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt, um gelöstes KBr vollständig auszufällen. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Solvens im Hochvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit je 15 ml n-Hexan, zuletzt n-Pentan, erhält man **2a–e** als zitronengelbe Pulver mit pyrophoren Eigenschaften.

*Kalium-[tetracarbonyl(dimethylphosphan)manganat(–I)] (2a).* Einwaage 630 mg (2.04 mmol) **1a** und 1360 mg (6.12 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 487 mg (89%). Zers.-P.  $96^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  89.3 l  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu$  2.17  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 27.09; H, 2.44; Mn, 20.12; K, 14.96.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{KMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 26.88; H, 2.63; Mn 20.49; K, 14.58%; Molmasse 268.13).

*Kalium-[tetracarbonyl(methylphenylphosphan)manganat(–I)] (2b).* Einwaage 850 mg (2.29 mmol) **1b** und 1527 mg (6.87 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 681 mg (90%). Zers.-P.  $85^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  44.1 l  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu$  2.10  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ . Gef.: C, 40.31; H, 2.81; Mn, 16.17; K, 12.25.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{KMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 40.01; H, 2.75; Mn, 16.64; K, 11.84%; Molmasse 330.20).

*Kalium-[tetracarbonyl(diphenylphosphan)manganat(–I)] (2c).* Einwaage 1300 mg (3.00 mmol) **1c** und 2000 mg (9.00 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 1118 mg (95%). Zers.-P.  $122^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  1750 l  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu$  4.71  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 47.82; H, 4.45; Mn, 13.44; K, 9.69.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{KMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 48.99; H, 2.82; Mn, 14.00; K, 9.97%; Molmasse 392.27).

*Kalium-[tetracarbonyl(dicyclohexylphosphan)manganat(–I)] (2d).* Einwaage 1030 mg (2.31 mmol) **1d** und 1540 mg (6.93 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 898 mg (96%). Zers.-P.  $102^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  607.0 l  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu$  1.38  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 46.82; H, 6.22; Mn, 13.34; K, 9.44.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{KMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 47.53; H, 5.73; Mn, 13.39; K, 9.67%; Molmasse 404.37).

*Kalium-[tetracarbonyl(di-*t*-butylphosphan)manganat(–I)] (2e).* Einwaage 870 mg (2.21 mmol) **1e** und 1360 mg (6.63 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 655 mg (84%). Zers.-P.  $125^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  117.2 l  $\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu$  3.38  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 39.99; H, 5.48; Mn, 15.29; K, 10.87.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{KMnO}_4\text{P}$  ber.: C, 40.91; H, 5.44; Mn, 15.60; K, 11.10%; Molmasse 352.29).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der zweiwertigen Anionen **3a–e**

Versetzt man eine Lösung von **2a–e** in 50 ml THF, frisch dargestellt aus **1a–e** mit

$\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ , mit einer 2.5 M Lösung von BuLi in n-Hexan, so erfolgt in einer schnellen Reaktion unter Farbvertiefung der Lösung, die nach etwa 1 h wieder verschwindet, die Umsetzung zu **3a–e**. Nach dem Abziehen des Solvens im Hochvakuum und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit n-Hexan bzw. n-Pentan erhält man **3a–e** als gelbe Pulver, die auch bei  $-30^\circ\text{C}$  und unter Argon nur kurze Zeit haltbar sind. Die IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung von **3a–e** erfolgte jeweils aus der Reaktionslösung (vgl. Tab. 1).

*Kalium-Lithium-[tetracarbonyl(dimethylphosphido)manganat(–I)] (3a).* 432 mg (1.38 mmol) **1a** werden mit 927 mg (4.47 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 1.1 ml BuLi/n-Hexan versetzt. Ausbeute 275 mg ( $\approx 80\%$ ). Zers.-P.  $105^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  16.8 l mol $^{-1}$ ;  $\mu$  6.19 cm $^2$  mol $^{-1}$   $\Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 28.80; H, 2.37; K, 3.79; Li, 4.92; Mn, 21.89%.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{K}_{0.25}\text{Li}_{1.75}\text{MnO}_4\text{P}$ ; Molmasse (ber. aus der Elementaranalyse) 250.2).

*Kalium-Lithium-[tetracarbonyl(methylphenylphosphido)manganat(–I)] (3b).* 445 mg (1.20 mmol) **1b** werden mit 800 mg (3.60 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 0.95 ml BuLi/n-Hexan versetzt. Ausbeute 350 mg ( $\approx 80\%$ ). Zers.-P.  $135^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  31.9 l mol $^{-1}$ ;  $\mu$  3.97 cm $^2$  mol $^{-1}$   $\Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 37.18; H, 2.69; K, 17.48; Li, 0.77; Mn, 15.40%.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{K}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{MnO}_4\text{P}$ ; Molmasse (ber. aus der Elementaranalyse) 355.4).

*Kalium-Lithium-[tetracarbonyl(diphenylphosphido)manganat(–I)] (3c).* 392 mg (0.90 mmol) **1c** werden mit 600 mg (2.70 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 0.75 ml BuLi/n-Hexan versetzt. Ausbeute 350 mg ( $\approx 95\%$ ). Zers.-P.  $115^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  29.2 l mol $^{-1}$ ;  $\mu$  9.88 cm $^2$  mol $^{-1}$   $\Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 47.01; H, 3.39; K, 13.66; Li, 0.87; Mn, 13.27%.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{K}_{1.45}\text{Li}_{0.55}\text{MnO}_4\text{P}$ ; Molmasse (ber. aus der Elementaranalyse) 408.8).

*Kalium-Lithium-[tetracarbonyl(dicyclohexylphosphido)manganat(–I)] (3d).* 520 mg (1.17 mmol) **1d** werden mit 780 mg (3.50 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 0.95 ml BuLi/n-Hexan versetzt. Ausbeute 435 mg ( $\approx 90\%$ ). Zers.-P.  $95^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  3480 l mol $^{-1}$ ;  $\mu$  8.37 cm $^2$  mol $^{-1}$   $\Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 46.26; H, 5.80; K, 10.79; Li, 1.45; Mn, 13.19%.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{K}_{1.16}\text{Li}_{0.84}\text{MnO}_4\text{P}$ ; Molmasse (ber. aus der Elementaranalyse) 415.4).

*Kalium-Lithium-[tetracarbonyl(di-*t*-butylphosphido)manganat(–I)] (3e).* 460 mg (1.17 mmol) **1e** werden mit 780 mg (3.50 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  reduziert und mit 0.95 ml BuLi/n-Hexan versetzt. Ausbeute 285 mg ( $\approx 75\%$ ). Zers.-P.  $135^\circ\text{C}$  (unter Ar). Leitfähigkeit (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $V$  80.7 l mol $^{-1}$ ;  $\mu$  6.52 cm $^2$  mol $^{-1}$   $\Omega^{-1}$ . (Gef.: C, 44.07; H, 5.67; K, 0.40; Li, 4.23; Mn, 16.69%.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{K}_{0.03}\text{Li}_{19.7}\text{MnO}_4\text{P}$ ; Molmasse (ber. aus der Elementaranalyse) 327.1).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen **4a–e**

Eine frisch dargestellte Lösung von **2a–e** in 80 ml THF tropft man unter starkem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb weniger min zu 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach ca. 0.5 h Rühren zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Danach wird der Rückstand zweimal mit je 25 ml n-Hexan extrahiert, anschliessend werden die vereinigten Extrakte von Ungelöstem abfiltriert (D4). Durch Einengen des Filtrats auf 20 ml kristallisieren **4c,d** bei  $-30^\circ\text{C}$  analysenrein. **4a,b,e** erhält man durch mitteldruck-chromatographische Aufarbeitung ( $L$  0.1 m,  $\varnothing$  25 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: n-Hexan) und Umkristallisieren aus n-Hexan.

**2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dimethyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4a).** Einwaage 310 mg (1.00 mmol) **1a** und 667 mg (3.00 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 63 mg (26%, bez. auf **1a**). Zers.-P. 44°C. IR (n-Hexan): 2058m, 1986m, 1964sst, 1953sst  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.69 ppm [d,  $^2J(\text{PH})$  8.38 Hz;  $\text{PCH}_3$ ], 1.86 ppm [d,  $^2J(\text{PH})$  6.36 Hz;  $\text{PCH}_3$ ]. MS (70 eV):  $m/e = 214$  (4%,  $M - \text{CO}$ ); 186 (5%,  $M - 2\text{CO}$ ); 158 (5%,  $M - 3\text{CO}$ ); 130 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 75 (42%,  $M - 4\text{CO} - \text{Mn}$ ). (Gef.: C, 37.96; H, 3.52; Mn, 22.45. Molmasse massenspektrometr. 242 (7%,  $M^+$ ).  $\text{C}_7\text{H}_8\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 37.74; H, 3.33; Mn, 22.70%; Molmasse 242.05).

**2,2,2,2-Tetracarbonyl-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4b).** Einwaage 425 mg (1.15 mmol) **1b** und 765 mg (3.45 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 144 mg (41%, bez. auf **1b**). Schmp. 61°C. IR (n-Hexan): 2060s-m, 1989m, 1969sst, 1953st  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.78 ppm [d,  $^2J(\text{PH})$  11.76 Hz;  $\text{PCH}_3$ ], 7.38–7.81 ppm (m;  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.7 ppm [d,  $^1J(\text{PC})$  26.8 Hz;  $\text{PCH}_3$ ], 128.6–132.8 ppm (m;  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ). MS (70 eV):  $m/e = 276$  (21%,  $M - \text{CO}$ ); 248 (7%,  $M - 2\text{CO}$ ); 220 (28%,  $M - 3\text{CO}$ ); 192 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 137 (100%,  $M - 4\text{CO} - \text{Mn}$ ). (Gef.: C, 47.68; H, 3.17; Mn, 17.76. Molmasse massenspektrometr. 304 (28%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 47.39; H, 3.31; Mn, 18.06%; Molmasse 304.12).

**2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4c).** Einwaage 515 mg (1.19 mmol) **1c** und 793 mg (3.57 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 296 mg (68%, bez. auf **1c**). Schmp. 56°C (Lit. 4: 57.5°C). IR (n-Hexan): 2061m, 1989m, 1975sst, 1952 st-sst  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ] (Lit. 4: 2062m, 1989m, 1975sst, 1952 st-sst  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]). MS (70 eV):  $m/e = 338$  (1%,  $M - \text{CO}$ ); 310 (3%,  $M - 2\text{CO}$ ); 282 (16%,  $M - 3\text{CO}$ ); 254 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 199 (37%,  $M - 4\text{CO} - \text{Mn}$ ). (Gef.: C, 55.77; H, 3.22; Mn, 14.89%; Molmasse massenspektrometr. 366 (12%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 55.76; H, 3.30; Mn, 15.00%; Molmasse 366.19).

**2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4d).** Einwaage 450 mg (1.01 mmol) **1d** und 673 mg (3.03 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 279 mg (73%, bez. auf **1d**). Schmp. 142°C. IR (n-Hexan): 2052st, 1980st, 1957sst, 1949sst  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.07–2.17 ppm [m;  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.6–36.9 ppm [m;  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ]. MS (70 eV):  $m/e = 322$  (11%,  $M - 2\text{CO}$ ); 294 (21%,  $M - 3\text{CO}$ ); 266 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 211 (88%,  $M - 4\text{CO} - \text{Mn}$ ). (Gef.: C, 53.87; H, 6.21; Mn, 14.32; Molmasse massenspektrometr. 378 (19%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 53.98; H, 6.40; Mn, 14.52%; Molmasse 378.29).

**1,1-Di-*i*-butyl-2,2,2,2-tetracarbonyl-1-phospha-2-manganacyclopropan (4e).** Einwaage 440 mg (1.12 mmol) **1e** und 747 mg (3.36 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ . Ausbeute 168 mg (46%, bez. auf **1e**). Zers.-P. 49°C. IR (n-Hexan): 2050st, 1977m, 1950sst  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.33 ppm [d,  $^3J(\text{PH})$  15.30 Hz;  $\text{P}(\text{t-Bu})_2$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  31.1 ppm [d,  $^2J(\text{PC})$  4.2 Hz;  $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 35.6 ppm [d,  $^1J(\text{PC})$  10.9 Hz;  $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ]. MS (70 eV):  $m/e = 298$  (6%,  $M - \text{CO}$ ); 270 (29%,  $M - 2\text{CO}$ ); 242 (24%,  $M - 3\text{CO}$ ); 214 (100%,  $M - 4\text{CO}$ ); 159 (66%,  $M - 4\text{CO} - \text{Mn}$ ). (Gef.: C, 48.03; H, 6.39; Mn, 16.51; Molmasse massenspektrometr. 326 (8%,  $M^+$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 47.86; H, 6.18; Mn, 16.84%; Molmasse 326.21).

#### Darstellung von **4c** aus **3c**

Zu 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man innerhalb 0.5 h bei Raumtemperatur die frisch

hergestellte Lösung von **3c** in 30 ml THF, das durch Reduktion von 430 mg (1.00 mmol) **1c** mit 667 mg (3.00 mmol)  $\text{K}[\text{HB}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$  und 0.8 ml BuLi/n-Hexan (2.5 mol/l) gewonnen wurde. Anschliessend wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit je zweimal 25 ml n-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (D4). Die Reinigung des Filtrats durch Mitteldruckchromatographie (Kurzwegsäule, L 0.1 m,  $\varnothing$  2.5 cm, Akt. I, Eluiermittel n-Hexan) liefert als zweite Fraktion **4c**. Ausbeute 190 mg (52%, bez. auf **1c**). (Gef.: C, 55.52; H, 3.18; Mn, 14.76.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{P}$  ber.: C, 55.76; H, 3.30; Mn, 15.00%; Molmasse 366.19).

*IR-, NMR-, Massenspektren, Mikroelementaranalyse, Leitfähigkeitsmessungen und Mitteldruckchromatographie*

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer (5  $\mu\text{m}$ -Bereich) und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (int. Standard TMS)-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Messfrequenzen 80.13 bzw. 20.15 MHz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ )-Spektren: Bruker WP 80 (Messfrequenz 32.39 MHz). Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektralphotometer (Metallbestimmungen), Modell 4000 der Fa. Perkin-Elmer. Leitfähigkeitsmessungen: Universaldigitalmeter der Fa. Wiss.-Technische Werkstätten, Modell DIGI 610 mit Leitfähigkeitseinschub LF 610E. Mitteldruckchromatographie-Anlage: Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der SCHERING AG sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 E. Lindner, R.-M. Jansen und H.A. Mayer, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- 2 E. Lindner und P. Neese, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 870.
- 3 E. Lindner und M. Stängle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 E. Lindner, K.A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber., 116 (1983) 1209.
- 5 E. Lindner, E.U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., 117 (1984) 127.
- 6 E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, Organometallics, im Druck.
- 7 H. Werner und J. Gotzig, J. Organomet. Chem., 284 (1985) 73.
- 8 R.G. Bergman, P.F. Seidler und T.T. Wenzel, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4358.
- 9 M.L.H. Green und G. Parkin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 90.
- 10 P.J. Desrosiers, P.S. Shinomoto und T.C. Flood, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 1346.
- 11 P.M. Treichel, W.D. Dean und W.M. Douglas, J. Organomet. Chem., 42 (1972) 145.
- 12 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem., 209 (1981) 355.
- 13 A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta, 100 (1985) 125.
- 14 D.J. Brauer, G. Hasselkuss, S. Morton, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1161.
- 15 M.Y. Darensbourg, D.J. Darensbourg, D. Burns und D.A. Drew J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3127.
- 16 M.Y. Darensbourg und J.M. Hanckel, Organometallics, 1 (1982) 82.
- 17 M.Y. Darensbourg und H.L.C. Barros, Inorg. Chem., 18 (1979) 3286.

- 18 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 19 B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 881.
- 20 E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta A*, 36 (1980) 699.
- 21 D. Rehder und A. Kececi, *Inorg. Chim. Acta*, 103 (1985) 173.
- 22 Eigene Messungen.
- 23 W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 125.
- 24 M.Y. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.*, 33 (1985) 221.
- 25 H.B. Chin und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2434.
- 26 K.H. Pannel und D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4443.
- 27 W.F. Edgell und J. Lyford, IV, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6407.
- 28 D.P. Schlusser, W.R. Robinson und W.F. Edgell, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 133.
- 29 W.F. Edgell und J. Lyford, IV, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4329.
- 30 W.F. Edgell, J. Lyford, IV, A. Barbetta und C.I. Jose, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6403.
- 31 G.D. Vaughn, K.A. Krein und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 5 (1986) 936.
- 32 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 33 T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 34 D. Rehder und A. Kececi, *Inorg. Chim. Acta*, 103 (1985) 173.
- 35 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 36 E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 317.
- 37 H.-L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, 16 (1968) 260.