

Struktur und Reaktivität von Carbonyl(cyclopentadienyl)(allenylden)-Komplexen

Structure and Reactivity of Carbonylcyclopentadienylallenyldene Complexes

Heinz Berke*, Gottfried Huttner und Joachim v. Seyerl

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

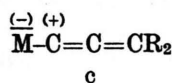
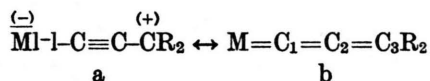
Z. Naturforsch. **36b**, 1277–1288 (1981); eingegangen am 23. März/30. Juni 1981

Allenyldencarbonylcyclopentadienylmanganese, Crystal Structure, Electrophilic Reactivity

The X-ray structure of a Dicarbonyl(dicyclohexylallenyldene)(cyclopentadienyl)manganese(I) complex was determined. The reactivity of a variety of nucleophiles, as OCH_3^- , $\text{N}(\text{CH}_3)_2^-$, $t\text{-BuS}^-$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ and $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, towards Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diorganylallenyldene)manganese(I) compounds was investigated. The addition of anionic bases and subsequent protonation leads to vinylcarbene or vinylidene complexes. Phosphanes result in the attack of the terminal position of the cumulenenic chain. An MO explanation for the regioselectivity of the base attack is provided.

Einleitung

In früheren Arbeiten haben wir die Darstellung von einkernigen Manganallenyldenkomplexen beschrieben [1, 2]. Eine typische Reaktionsweise von Carbenkomplexen, $\text{M}-\text{CXY}$, stellt die Addition von Lewisbasen dar [3]. Allenyldenkomplexe sollten solchen Additionsreaktionen ebenfalls zugänglich sein. Allerdings sind für diese Systeme weitere Reaktionen zu erwarten, da in der Cumulenylidenkette zwei elektrophile Zentren enthalten sind, für die zudem noch unterschiedlicher elektronischer Charakter angenommen werden muß. Die folgende Resonanzstrukturdarstellung



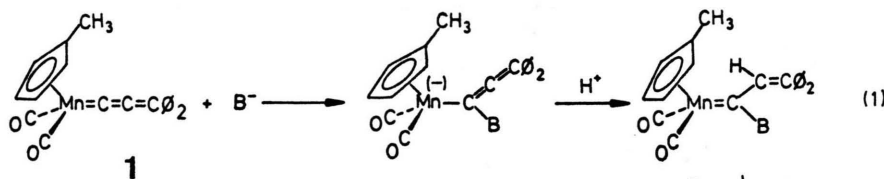
spricht durch die Formulierungen a und c C1 bzw. C3 elektrophilen Charakter zu. Durch Reaktion von

Allenyldenkomplexen mit einem systematischen Angebot von Lewisbasen wollten wir die elektrophilen Eigenschaften dieser Moleküle ergründen.

Ergebnisse

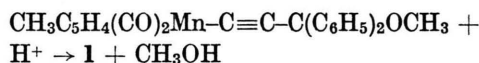
Experimentell wurde nun der Angriff von CH_3O^- , $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$, $t\text{-BuS}^-$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ an Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diphenylallenylden)mangan (1) und im Falle von $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zusätzlich auch der Angriff an Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)(di-*tert*-butylallenylden)mangan (2) untersucht. Die ausgewählten Spezies umfassen harte und weiche, geladene und ungeladene Nucleophile. Im Falle des Angriffs von anionischen Basen wurden durch anschließende Protonierung neutrale Komplexe erzeugt.

Die Umsetzungen von Lithiummethoxid, -dimethylamid und teilweise auch von Natrium-*tert*-butylsulfid mit 1 lassen sich durch Gl. (1) beschreiben.



B	Verb.
OCH_3	3
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4
$t\text{BuS}$	5

Der Angriff der Lewisbasen $B^- = \text{CH}_3\text{O}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ und $t\text{-BuS}^-$ erfolgt in α -Stellung zum Übergangsmetall. Durch Ansäuern werden die Vinylcarbenkomplexe **3–5** erhalten, deren Konstitution auf spektroskopischem und elementaranalytischem Wege gesichert wurde. Die Reaktionsbedingungen, die zu **3–5** führen, variieren sehr stark. So verläuft die Darstellung von **3** in siedendem Methanol mit überschüssigem Methoxidreagenz sehr langsam und ist erst nach 36 h vollständig. Der Angriff eines CH_3O^- -Teilchens benötigt die größte thermische Unterstützung; LiOCH_3 kann auch durch wochenlanges Kochen mit **2** in Methanol nicht zur Reaktion gebracht werden. Ein einleitender Angriff eines Methoxid-Ions in 3-Stellung der cumulierten Kette von **1**, der evtl. durch folgende Acidolysereaktion des gebildeten Acetylid-Komplexes



verdeckt worden ist, kann ausgeschlossen werden, da kein **1** bei der Aufarbeitung von **3** gefunden wurde.

Die Addition von $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ an Verbindung **1** ist in Ether selbst bei -30°C noch schnell. Anstelle des Dimethylamidions kann auch das freie Amin eingesetzt werden. **5** entsteht aus **1** und Natrium-*tert*-butylsulfid (Suspension in Ether).

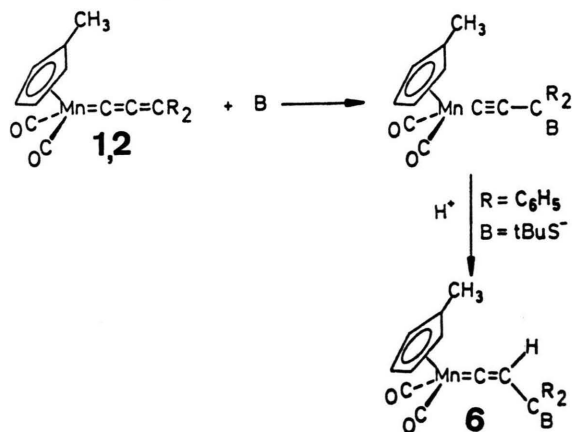
Die Vinylcarbenverbindungen **3–5** wurden chromatographisch gereinigt und aus Petrolether kristallin erhalten. Sie stellen in allen organischen Lösungsmitteln lösliche rotorange bis schwarzbraune Festkörper dar.

Von anderen Autoren wurden verschiedene Synthesewege für Vinylcarbenkomplexe [5] beschrie-

ben. Diese Verbindungen zeigen z. T. breite synthetische Anwendung. Das π -System eines Vinylcarbens entspricht dem eines Allylkations und ist als solches vergleichbar mit dem dreizentigen π -System des Allenylidenrestes. Die nukleophile Addition an metallgebundene Vinylcarbene [5a, b], an Alkylcarbenkomplexe [5d, e] und an konjugierte Carbinpezies [6] erfolgt fast ausschließlich am Terminus der C_3 -Einheit und steht im Gegensatz zu unseren bisher dargelegten Beobachtungen. Im späteren Zusammenhang werden die elektronischen Eigenschaften der Allenylidenreste genauer betrachtet und daraus Erklärungen für diese Reaktionsweise abgeleitet.

Die Umsetzung zu **5** führte auch zu einer hellgelben Substanz, ein Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)-[(diphenyl-*tert*-butylthiomethyl)vinyliden]-mangan(I)-Komplex (**6**), die entsprechend Gl. (2) entstanden war. Der nukleophile Angriff des weichen Schwefeldonormoleküls, *tert*-Butylsulfid, erfolgt nach diesen Resultaten in 1- und doch auch in 3-Stellung der kumulierten Kette von **1**. Strukturverwandte Vinylidenverbindungen, die ebenfalls aus Manganalkinolatzwischenstufen durch Protonierung entstanden waren, konnten wir in einer früheren Arbeit [4] beschreiben.

Eine Addition in 3-Position wurde auch für die im Vergleich zum *t*-BuS⁻-Anion noch weicheren und außerdem ungeladenen Nukleophile, wie Triorganylphosphanmoleküle (vgl. Gl. (2)), beobachtet. Die betainstrukturierten Komplexe **7** und **8** ließen aus Umsetzungen von **1** mit Triethyl- und Triphenylphosphan in Petrolether bei Raumtemperatur erhalten. Aus Gründen einer eindeutigen spektroskopischen Strukturzuordnung für **8**, die später disku-



R	B	Verb.
C_6H_5	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	7
C_6H_5	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8
tBu	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	9

(2)

tiert wird, wurde in ähnlicher Weise die Verbindung 2 mit Triethylphosphan umgesetzt. Es entsteht der zu 8 strukturanaloge Komplex 9. Der Komplex 7 fiel aus der Reaktionslösung analysenrein aus, während 8 durch Kristallisation aus diesem Lösungsmittel und 9 nach Chromatographie isoliert wurden. Die hellgelben bis orangen Donor/Akzeptor-Addukte 7–9 zeigen durch die größere Ladungstrennung im Molekül polares Verhalten als vergleichsweise 3–6. Bei der Verbindung 7 wurde beobachtet, daß der Bildungsschritt (vgl. Gl. (3)) aus 1 und $P(C_6H_5)_3$ in Lösungsmitteln, in denen sich diese Substanz löst, reversibel ist.

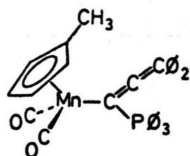


Die Addition eines mäßig basischen Triphenylphosphanmoleküls deutet auf einen erheblichen elektrophilen Charakter dieser Spezies hin, vergleichbar mit dem eines Diphenylcarbenkomplexes des Wolframs [7]. Für Heteroatom-substituierte Carbenkomplexe, deren Elektrophile durch konjugative Effekte herabgesetzt ist, wurde eine reversible Adduktbildung nur mit sehr starken Phosphanndonatoren wie $P(CH_3)_3$, $P(n-Bu)_3$ [8] beobachtet.

Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Messungen der Verbindung 7 in CS_2 ergaben die Gleichgewichtskonstanten und daraus einen ΔH -Wert von 14 kcal/mol für den Additionsprozeß nach Gl. (3).

K [l/mol]	T [°K]
317,8	278
169,5	283
145,0	288
63,5	293

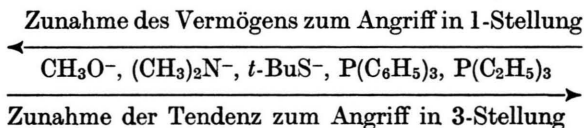
Bei Temperaturen über 25 °C entwickelt sich in den ^{31}P -Spektren der Verbindung 7 ein weiteres Signal bei 23,8 ppm rel. H_3PO_4 . Vermutlich ist diese Resonanz dem Ylidkomplex



zuzuschreiben, der durch den Angriff des Triphenylphosphanmoleküls in 1-Stellung entsteht. Eine Isolierung dieser Spezies war nicht möglich. Für die Additionsverbindungen 8 und 9 ist aufgrund der

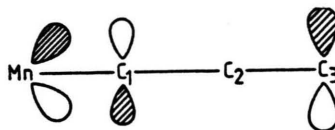
größeren Donorkraft von Triethylphosphan ein Gleichgewicht nicht mehr nachweisbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Reaktionen von Nukleophilen mit Cumulenylydenverbindungen stellen eindeutig klar, daß der Angriff regioselektiv verläuft. Das folgende Schema gibt zusammenfassend den Sachverhalt wieder: Harte



Basen bevorzugen den Angriff in 1-Position, weiche Basen addieren bevorzugt in 3-Stellung. Das *tert*-Butylsulfidion in der Mitte der Skala verhält sich ambivalent.

Diese Beobachtungen können durch einfache theoretische Betrachtungen erklärt werden. Hierzu wurden EHT-Rechnungen [9] an einem $CpMn(CO)_2=C=C=CH_2$ -Modellmolekül durchgeführt mit Atomparameter entsprechend Lit. [10] und idealisierten Strukturdaten der nachstehend diskutierten Röntgenstrukturanalyse von $CpMn(CO)_2C_3(cy)_2$. Die Selektivität des nukleophilen Angriffs korreliert nicht mit einer am Modellsystem berechneten Ladungsverteilung in der Metallabutratrienkette. Danach sollten die stärksten Coulomb-Kräfte von der 1- und 3-Stellung gleichermaßen ausgehen. Das Modell eines ladungskontrollierten nukleophilen Angriffs an metallorganische Systeme läßt sich nur auf Reaktionen von Ionenpaaren (vgl. Lit. [11]) anwenden. Dagegen können die oben beschriebenen Beobachtungen mit der Vorstellung eines orbitalkontrollierten Angriffs an das cumulierte C_3 -Gerüst verstanden werden. Von den Frontierorbitalen der cumulierten Kette im $CpMn(CO)_2=C=C=CH_2$ -Modellkomplex ist das LUMO-Orbital des Modellsystems wie folgt im $Mn-C_3$ -Bereich zusammengesetzt:

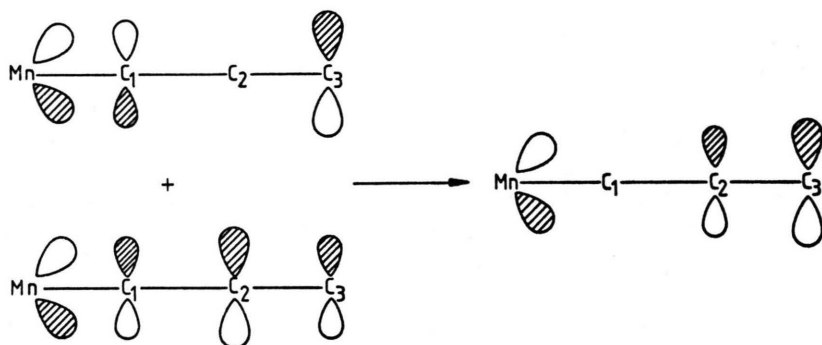


Dieser Ausschnitt des Molekülorbitals entspricht dem Charakter eines dreizentrierten nichtbindenden Orbitals, dem antibindend Metallfunktionsanteile zugemischt sind. Die Alternanz der Bindungsab-

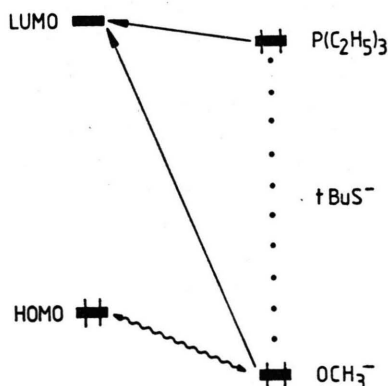
stände, einer kurzen C₁-C₂- bzw. einer langen C₂-C₃-Distanz (vgl. Strukturbeschreibung von CpMn(CO)₂C₃(cy)₂) bewirkt eine Polarisierung des idealen C₃-Systems, die den Koeffizienten der nichtbindenden Wellenfunktionen an C₃ im Vergleich zu dem an C₁ betont.

Die polarisierbaren Donatoren P(C₆H₅)₃ und P(C₂H₅)₃ mit hochliegenden Donororbitalen orientieren sich beim nukleophilen Angriff ausschließlich an der Formgebung dieses LUMO-Orbitals und addieren folglich in 3-Stellung. Der etwas elektronegativere Schwefeldonor *t*-BuS⁻ zeigt noch partiell die gleiche Präferenz, verhält sich aber offensichtlich

wie die anderen elektronegativeren Donorbasen, N(CH₃)₂⁻, OCH₃⁻ auch HOMO-beeinflußt. Das HOMO der C₃-Einheit wirkt abstoßend auf Donorelektronenpaare. Seine Zusammensetzung kann in gewohnter π -Akzeptoraktivierungsweise als Überlagerung der ψ_1 -Funktion des Cumulensystems mit starkem LUMO-Charakter verstanden werden. Der Koeffizient am metallgebundenen C₁-Kohlenstoffatom verschwindet dabei nahezu. Das C₃-Atom erhält erheblichen Koeffizientenzuwachs. Die Bindung zwischen C₁ und C₂ wird relativ zum freien Allenyliden geschwächt, während zwischen C₂ und C₃ der Bindungscharakter erhöht wird.



Für den Angriff von Donorelektronenpaaren an C₃ ergibt sich folgende allgemeine Situation



Donormoleküle mit elektronegativeren Zentralatomen würden beim LUMO-orientierten Angriff an C₃ einer starken 4-Elektronenabstoßungswechselwirkung des HOMO-Orbitals begegnen (geschwungene Linie des Schaubilds) und weichen dieser ungünstigen Bindungssituation durch Addition an das LUMO-mäßig benachteiligte C₁-Atom aus.

Die relativ starke Beteiligung von Metallorbitalfunktionen im HOMO bzw. LUMO hat eine deutliche Abhängigkeit der energetischen HOMO/LUMO-Lage vom Metallfragment zur Folge. HOMO und LUMO können durch Ersatz des Metallfragments relativ zur Position der Donorelektronenpaare der attackierenden Spezies energetisch höher oder tiefer verschoben werden. Parallel hierzu werden sich die Präferenzen für den Angriff in 1- oder 3-Stellung verschieben; z. B. wird eine weniger elektronegative Metalligand-Einheit als der CpMn(CO)₂-Rest die Umkehr zwischen der Bevorzugung zum Angriff in 1- oder 3-Position der cumulierten Kette (für das CpMn(CO)₂-Fragment beim *t*-BuS⁻-Donor) zum weniger elektronegativen Triphenylphosphanmolekül verschieben. Es sei hier ergänzend erwähnt, daß das gegensätzliche Verhalten von Methoxid- und Phosphanteilchen beim Angriff an die cumulierte Kette der Verbindung **1** auch durch eine qualitative Stabilitätsbetrachtung der auftretenden Zwischenteilchen erklärt werden kann. So sollte ein anionisches Methoxyvinylsystem

Mn-C(OCH₃)C⁽⁻⁾=CR₂ durch π -konjugative Beteili-

gung des Alkoxyrestes mehr stabilisiert sein als eine Phosphoniumspezies $\text{Mn}-\overset{(+)}{\text{C}}(\text{PR}_3)\overset{-(-)}{\text{C}}=\text{CR}_2$, bei der dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Diese Argumentationen zeigen, daß auch sehr qualitative elektronische Modellvorstellungen der chemischen Reaktivität, die im Bereich der organischen Chemie entwickelt wurden, und dort auch extensive Anwendung fanden [12], auf metallorganische Systeme ohne Erweiterung übertragbar sind.

Spektren

Die Strukturaufklärung der Komplexe **3** und **9** erfolgte auf spektroskopischem Wege. Die IR-Spektren, deren charakteristische Absorptionen im Bereich $2200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ in Tab. I zusammengefaßt sind, weisen für alle Komplexe zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Valenzschwingungen aus, die sowohl nach dem

Tab. I. IR-Spektren der Komplexe **1** bis **9** vom Typ $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ im Bereich von 2200 bis 1600 cm^{-1} .

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{L})$ [cm^{-1}]	Lösung (Phase)
3	1968 (st) 1915 (st)		<i>n</i> -Hexan (flüssig)
4	1928 (st) 1868 (st)		<i>n</i> -Hexan (flüssig)
5	1969 (st) 1914 (st)		<i>n</i> -Hexan (flüssig)
6	1982 (st) 1926 (st)	1659 (s)	<i>n</i> -Hexan (flüssig) Nujol (flüssig)
7	1892 (st) 1927 (st)	1869 (m)	CS_2 (flüssig)
8	1892 (st) 1818 (st)	1868 (s)	CS_2 (flüssig)
9	1895 (st) 1820 (st)	1862 (s)	<i>n</i> -Hexan (flüssig)

Intensitätsverhältnis als auch nach der Differenz der Wellenzahlen charakteristisch für Moleküle vom Typ $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ sind. Der Schwerpunkt der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden der Komplexe **7–9** ist relativ zu denjenigen der Komplexe **1–6** sehr langwellig verschoben; ein Beleg für die starke Ladungsübertragung der Phosphangruppierungen auf das Metall. In den Spektren der Verbindungen **6–9** treten strukturbeweisende Banden der Reste L auf. So konnte für **6** eine Vinylidenabsorption, für **7–9** je eine Schwingung, die den kumulierten Ketten zugeschrieben werden muß, identifiziert werden. Für die

Komplexe **3** bis **5** wird keine Vinylidenbande beobachtet, was für den einleitenden Basenangriff am C_1 -Atom entsprechend Gl. (1) spricht. Die für diese Verbindungen charakteristische Vinylabsorption im Fingerprintgebiet konnte wegen der dort ebenfalls auftretenden Phenylschwingungen nicht zugeordnet werden.

Die Strukturvorschläge der Komplexe **3** bis **9** werden durch die ^1H -NMR-Spektren gestützt, die in Tab. II aufgeführt sind.

Die Resonanzen der bei allen Komplexen **3** bis **9** intakten Methylcyclopentadienyl-Einheiten treten im Bereich von $1,6\text{--}1,8\text{ ppm}$ (CH_3) und $3,6\text{--}4,8\text{ ppm}$ (C_5H_4) auf. Die Signale für die C_5H_4 -Protonen sind der Symmetrie dieser Einheiten entsprechend in jeweils zwei Gruppen mit einem Unterschied der chemischen Verschiebung von $0,1\text{--}0,4\text{ ppm}$ angeordnet. Die Vinylcarbenliganden von **3** bis **5** können durch Absorptionen des addierten Nucleophils, der Phenyleinheit und der Vinylprotonen identifiziert werden. Man findet die Vinylresonanzen bemerkenswert lagekonstant im Bereich von $6,9\text{--}7,4\text{ ppm}$. Sie liegen charakteristisch tieffeldverschoben im Vergleich zu der Resonanz des Vinylidenprotons in **6** oder im Vergleich zu weiteren Vinylidenkomplexen [13]. Der Absorptionsbereich der Vinylwasserstoffkerne fällt mit dem bekannter Vinylcarbenspezies [5a–e] zusammen. Die chemische Verschiebung des OCH_3 -Signals von **3** erweist sich als charakteristisch für einen Methoxycarbenkomplex [14]. Die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom in **4** treten durch die gehinderte Rotation um die $\text{C}_1\text{--N}$ -Bindung als getrennte Signale auf. Diese Beobachtung, die für Aminocarbenkomplexe [5d, e, f] bekannt ist, belegt wiederum den Angriff des $\text{N}(\text{CH}_3)_2^-$ -Ions in 1-Stellung der kumulierten Kette. Die Protonensignale der beiden chemisch nicht-äquivalenten Phenylsubstituenten des Komplexes **4** fallen wie in der Verbindung **3** zu einem Signal zusammen. Im Spektrum der Verbindung **5** findet man jedoch die entsprechenden Phenylresonanzen eindeutig separiert. Die zu **5** isomere Vinylidenverbindung **6** unterscheidet sich im qualitativen Erscheinungsbild des ^1H -NMR-Spektrums von dem von **5** signifikant. Neben der bereits diskutierten Lage des Vinylidenprotons tritt hier erwartungsgemäß auch nur eine Signalgruppe für die Phenylprotonen auf.

Die Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **7** erfolgte bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ und damit in einem Temperaturbereich, in dem diese Verbindung mit

Tab. II. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3** bis **9**.

Komplex	Chem. Verschiebung (Gruppierung)	Kopplungskonstante (Multiplizität)[Hz]	Lösungsmittel, Temperatur
3	1,89 (CH_3) 4,09 (OCH_3) 4,6 (C_5H_4) 4,78 (C_5H_4) 7,08 (CH) 7,4 (C_6H_5)		CDCl_3 , 35 °C
4	1,82 (CH_3) 3,25 (NCH_3) 3,76 (NCH_3) 4,24 (C_5H_4) 4,36 (C_5H_4) 6,96 (CH) 7,44 (C_6H_5)		D^6 -Aceton, 35 °C
5	1,44 (<i>t</i> -Bu) 1,6 (CH_3) 4,46 (C_5H_4) 4,67 (C_5H_4) 7,36 (C_6H_5) 7,39 (CH) 7,46 (C_6H_5)		D^6 -Aceton, 35 °C
6	1,52 (<i>t</i> -Bu) 1,92 (CH_3) 3,87 (CH) 4,17 (C_5H_4) 4,29 (C_5H_4) 7,24–7,52 (C_6H_5)	(M)	CDCl_3 , 35 °C
7*	1,62 (CH_3) 3,68 (C_5H_4) 3,76 (C_5H_4)		CS_2 , 35 °C
8	1,13 (CH_2 - CH_3) 1,78 (CH_3) 2,24 (CH_2 - CH_3)** 4,08 (C_5H_4) 4,22 (C_5H_4) 7,21, 7,29, 7,35 (C_6H_5)	$J_{\text{P-H}} = 14$ (D), $J_{\text{H-H}} = 7$ (T) $J_{\text{P-H}} = 9$ (D), $J_{\text{H-H}} = 7$ (T)	D^6 -Aceton, 0 °C
9	1,12 (CH_2 - CH_3) 1,24 (<i>t</i> -Bu) 1,84 (CH_3) 2,14 (CH_2 - CH_3) 4,0 (C_5H_4) 4,36 (C_5H_4)	$J_{\text{P-H}} = 16$ (D), $J_{\text{H-H}} = 8$ (T) $J_{\text{P-H}} = 11$ (D), $J_{\text{H-H}} = 8$ (T)	D^6 -Aceton, 35 °C

Erklärung: M = Multiplett, D = Dublett, T = Triplett.

* Diese Verbindung liegt unter den Aufnahmebedingungen des Spektrums nicht als Reinsubstanz vor, deswegen konnten die Phenylprotonen nicht zugeordnet werden.

** Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal.

der Ausgangskomponente **1** und Triphenylphosphan im Gleichgewicht vorliegt. Das Gebiet der Phenylresonanzen ist deshalb in bezug auf **7** nicht interpretierbar. Die Verbindungen **8** und **9** zeigen für die addierten Phosphangruppen ein charakteristisches Kopplungsbild mit den erwarteten Kopplungskonstanten. Die C_5H_4 -Resonanzen sind im Vergleich zu denjenigen der Verbindungen **1** bzw. **2** tieffeldver-

schoben, was für den starken Donorcharakter des cumulogen Ylidliganden in diesen Verbindungen spricht.

Für die Verbindungen **7** bis **9** belegen die ^{31}P -Resonanzen durch tieffeldverschobene Signale im Vergleich zu den freien Liganden die Bildung von tetrakoordinierten Phosphoniumstrukturen (vgl. Tab. III).

Tab. III. ¹H-Breitband-entkoppelte ³¹P- und ¹³C-Spektren der Verbindungen 7 bis 9 bzw. 8 und 9.

Verbindung	³¹ P-NMR Chem. Verschiebung δ [ppm] rel. H ₃ PO ₄ (Lösung, Temperatur)	¹³ C-NMR Chem. Verschiebung δ [ppm] rel. TMS (Gruppierung)	J _{P-v} [Hz] (Multiplizität*)	Lösung, Temperatur
7	14,3 (CS ₂ , — 30 °C)	—	—	—
8	33,7 (D ⁶ -Aceton, 27 °C)	6,12 (CH ₂ -CH ₃) 13,99 (C ₅ H ₄ -CH ₃) 13,99 (CH ₂ -CH ₃) 83,23 (C ₅ H ₄ -C ₃) 84,76 (C ₅ H ₄ -C ₂) 86,81 (C ₂)** 95,62 (C ₃) 96,83 (C ₅ H ₄ -C ₁) 126,29 (C ₆ H ₅ -C ₄) 128,19 (C ₆ H ₅ -C ₂) 129,14 (C ₆ H ₅ -C ₃) 138,94 (C ₆ H ₅ -C ₁) 203,65 (C ₁) 239,18 (CO)	4,4 (D) 53,0 (D) 19,1 (D) 8,8 (D)	D ⁶ -Aceton, — 10 °C
9	26,5 (Toluol, 0 °C)	6,17 (CH ₂ -CH ₃) 14,28 (C ₅ H ₄ -CH ₃) 14,68 (CH ₂ -CH ₃) 32,93 (CH ₃ (<i>t</i> -Bu)) 34,46 (C(<i>t</i> -Bu)) 81,98 (C ₅ H ₄ -C ₃) 83,74 (C ₂)** 86,52 (C ₅ H ₄ -C ₂) 97,26 (C ₅ H ₄ -C ₁) 106,48 (C ₃) 209,28 (C ₁) 239,4 (CO)	4,4 (D) 51,5 (D) 4,4 (D) 8,8 (D) 23,5 (D)	D ⁶ -Aceton, 10 °C

* D = Dublett; ** Kopplung nicht eindeutig bestimmbar wegen zu geringer Intensität.

Die Konstitutionen der Komplexe 8 und 9, speziell der Phosphanangriff an 1 bzw. 2 in 3-Stellung, des Cumulenyldenrestes konnte auf spektroskopischem Wege nur mit Hilfe der Phosphor-gekoppelten ¹³C-Resonanzen bewiesen werden (vgl. Tab. III). Die bindungsmäßige Nähe des Phosphordonors zum C₃-Atom verursacht P-C-Fernkopplungen in 8 bzw. 9 bis in die Substituenten des cumulogen Ylid-Liganden. Dagegen bleiben die eindeutig zuordenbaren metallgebundenen C-Kerne dieses Systems von Kopplungen durch Phosphoratome unbeeinflusst.

Beschreibung der Röntgenstruktur von C₅H₅Mn(CO)₂C₃(C₆H₁₁)₂

Aus den strukturellen Eigenschaften von Komplexverbindungen können häufig Reaktivitätsparameter erkannt werden. Unserer Zielsetzung entsprechend, das reaktive Verhalten von Allenylidenkomplexen zu klassifizieren, wurde deshalb die Struktur des Allenylidenkomplexes Dicarbonyl-

(cyclopentadienyl)-[bis(cyclohexyl)allenyliden]-mangan [2] (10) röntgenographisch bestimmt. Geeignete Kristalle von 10 wurden durch langsames Abkühlen einer Petroletherlösung auf — 40 °C erhalten. Die Zellparameter wurden an einem Diffraktometer (Syntex P3) ermittelt. Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Meßdaten: ω-Scan, Δω 1,2°, 2 ≤ 2θ ≤ 45°, Mo-K_α, Graphit-Monochromator, λ = 71,069 pm, T = 22 °C. 10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit folgenden Zellkonstanten: a = 1178(2) pm, b = 999,4(1) pm, c = 1806(4) pm, β = 110(1)°, Z = 4, V = 1,998 × 10⁹ pm³, ρ = 1,26 g/cm³, μ = 7,1 cm⁻¹, F₀₀₀ = 800.

Die Kristallstruktur wurde aus 1927 unabhängigen signifikanten Reflexen (I ≥ 3σ) abgeleitet. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch direkte Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL. Die abschließende Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde mit dem Programmsystem Syntex-EXTL durchgeführt (R₁ = 5,7%). Die Lage der Wasserstoffatome

Tab. IV. Atompositionen (Standardabweichung) und isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichung) [10^4 pm^2] des Komplexes **10**. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4 [h^2 a^* B_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* B_{12} + \dots])$.

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Mn	0,40535(7)	0,14871(8)	0,17373(5)	C61	0,1778(5)	-0,2983(5)	0,0549(3)	3,4(1)
C1	0,2915(6)	0,2733(6)	0,1487(3)	C62	0,0869(5)	-0,3102(6)	-0,0284(3)	4,7(1)
O1	0,2179(4)	0,3547(5)	0,1335(3)	C63	0,1149(6)	-0,4338(7)	-0,0694(4)	5,9(2)
C2	0,3960(5)	0,1461(6)	0,2691(4)	C64	0,2433(6)	-0,4284(7)	-0,0706(4)	6,6(1)
O2	0,3883(4)	0,1450(6)	0,3309(3)	C65	0,3331(6)	-0,4136(7)	0,0100(4)	5,8(2)
C11	0,5775(8)	0,235(1)	0,1938(6)	C66	0,3053(5)	-0,2914(6)	0,0516(3)	4,6(1)
C12	0,5938(7)	0,107(1)	0,2113(5)	C71	0,0325(5)	-0,1951(5)	0,1172(3)	3,7(1)
C13	0,5381(8)	0,0347(8)	0,1465(7)	C72	0,0594(6)	-0,2193(6)	0,2040(4)	5,1(1)
C14	0,4853(8)	0,118(1)	0,0867(5)	C73	-0,0574(6)	-0,2345(7)	0,2230(4)	6,0(2)
C15	0,5112(9)	0,250(1)	0,1168(7)	C74	-0,1371(7)	-0,1155(7)	0,1968(4)	6,2(2)
C3	0,2933(5)	0,0178(5)	0,1426(3)	C75	-0,1657(7)	-0,0893(8)	0,1105(4)	7,4(2)
C4	0,2184(5)	-0,0756(6)	0,1204(3)	C76	-0,0497(6)	-0,0756(7)	0,0904(4)	6,0(2)
C5	0,1462(5)	-0,1827(5)	0,0976(3)					

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Mn	2,67(3)	3,33(4)	4,76(4)	-0,66(4)	1,42(3)	-0,36(4)
C1	4,2(3)	4,5(3)	5,2(3)	-0,3(3)	2,0(3)	0,8(3)
O1	5,9(3)	6,8(3)	8,9(3)	2,1(2)	3,1(2)	2,1(3)
C2	3,3(3)	4,8(3)	5,4(4)	-0,6(3)	1,3(2)	0,8(3)
O2	6,8(3)	10,7(4)	5,7(3)	-0,8(3)	2,6(2)	1,1(3)
C11	5,5(5)	6,1(5)	13,4(7)	-2,9(4)	5,5(5)	-2,9(5)
C12	3,4(4)	12,0(7)	7,5(5)	1,2(4)	1,7(4)	1,5(5)
C13	6,1(4)	5,9(5)	13,7(6)	-0,8(4)	5,8(5)	-3,3(5)
C14	5,0(5)	18,8(9)	5,7(5)	-0,2(6)	2,3(4)	-2,1(6)
C15	8,9(6)	10,0(6)	14,3(7)	4,2(5)	7,8(6)	8,1(6)
C3	3,5(3)	3,4(3)	4,1(3)	-0,1(2)	1,2(2)	0,0(2)
C4	3,1(3)	3,9(3)	4,6(3)	-0,1(3)	1,4(2)	-0,2(2)
C5	2,8(2)	2,9(3)	3,6(3)	-0,3(2)	0,7(2)	-0,2(2)

wurde aus der Geometrie des Cyclopentadienyl- und der Cyclohexyl-Reste abgeleitet (sp^2 - bzw. sp^3 -Kohlenstoffatome, $d_{C-H} = 100 \text{ pm}$). Ihre Beiträge zu den Strukturfaktoren wurden berücksichtigt, ihre Parameter jedoch nicht verfeinert. Die Bestimmungsgenauigkeit für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome wurde durch eine starke Vibration der Cp-Reste – erkennbar an sehr hohen und stark anisotropen Temperaturfaktoren – beeinträchtigt. Modelle mit fehlgeordneten Cyclopentadienyl-Resten brachten keine wesentliche Besserung.

Die Strukturermittlung des Komplexes **10** bestätigt die in einer früheren Arbeit [2] aus spektroskopischen Daten abgeleitete Strukturzuordnung. So liegt ein pseudotetraedrisch koordiniertes Manganzentrum vor (vgl. Abb. 1, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ besetzt bei dieser Betrachtungsweise eine Ligandenposition!), umgeben von einem Cp-Ring, zwei CO-Gruppen und dem Bis(cyclohexyl)allenyliden-Rest.

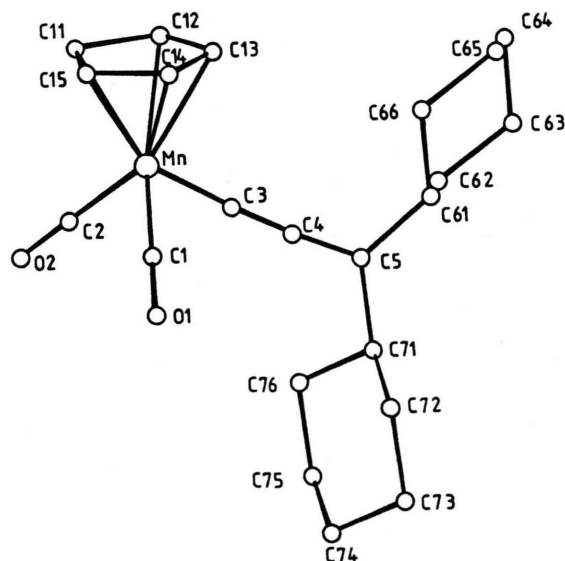


Fig. 1. Struktur des Komplexes **10**.

Die Anordnung der Liganden um das Manganatom herum entspricht den bislang für $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Ligand-Komplexen bekannten Strukturdaten (vgl. i. c. [15]).

Tab. V. Charakteristische Bindungslängen [pm] und Bindungs- und Diederwinkel [°] des Komplexes 10. Die Atomnomenklatur orientiert sich am Strukturmodell Abb. 1.

Bindung	Bindungs- länge	Winkel	Größe
Mn-C1	177,1(7)	Mn-C1-O1	179,1(6)
Mn-C2	176,3(7)	Mn-C1-O2	179,1(6)
C1-O1	115,2(8)	Mn-C3-C4	177,9(5)
C2-O2	115,0(8)	C1-Mn-C2	87,9(3)
Mn-C11	212 (1)	C1-Mn-C3	91,2(3)
Mn-C12	213,0(9)	C2-Mn-C3	90,6(3)
Mn-C13	212 (1)	C3-C4-C5	175,1(6)
Mn-C14	211,2(9)	C4-C5-C61	121,9(5)
Mn-C15	213 (1)	C4-C5-C71	121,1(5)
C11-C12	131 (2)	C5-C61-C62	110,6(4)
C12-C13	134 (2)	C5-C61-C66	113,9(5)
C13-C14	134 (2)	C5-C71-C72	111,7(5)
C14-C15	142 (2)	C5-C71-C76	112,7(5)
C15-C11	135 (2)	C3-Mn-S*	122,4
Mn-C3	180,6(6)	(C-C-C) _{cy}	109,5–112,7
C3-C4	125,2(8)	Mittelwert:	110,9
C4-C5	134,2(8)	(C61, C5, C71)-	
C5-C61	150,5(7)	Cp**	90,3
C5-C71	150,4(8)		
(C-C) _{cy}	149–154		
Mittelwert:	151,7		

* S = Schwerpunkt der Cyclopentadienylkohlenstoffatome C11, C12, C13, C14 und C15.

** Cp = idealisierte Ebene durch C11, C12, C13, C14 und C15.

Die Bindung des Allenylidenrestes zum Mangan erweist sich mit 180,6 pm, vergleichbar mit der Bindungslänge des CO-Liganden, zum Metallzentrum. Dieser Abstand reiht sich folglich in den Bereich der kurzen Mangancarbenbindungen ein und spricht für eine starke Mangan-Allenyliden-Wechselwirkung. Heteroatom-substituierte Carbenreste nehmen gewöhnlich einen Abstand um 190 pm zum Manganzentrum ein [16]. Dennoch wird auch in zwei Diorganylcarbenmangan-Verbindungen [16] ein größerer Mn-C_{carben}-Abstand gefunden als in dem hier vorgestellten System. Das Allenyliden-Mangan-System enthält eine Metall-C_{carben}-Bindung [17] ohne sterische Hinderung. Die Bindungslängen C3-C4 und C4-C5 alternieren (vgl. Tab. V); der Charakter der Bindung zwischen C3 und C4 liegt zwischen Zweifach- und Dreifachbindung, während zwischen C4 und C5 eine Doppelbindung erreicht wird.

Nach den bereits vorstehend diskutierten elektronischen Eigenschaften der metallgebundenen Allenylidene sollte die Alternation der C-C-Abstände durch die π -Akzeptorbindung im Vergleich zum freien Liganden teilweise aufgehoben sein. Obwohl eine theoretische Berechnung der Bindungsabstände des freien Singulettallenylidens [18] sich einem solchen Argument widersetzt, glauben wir diesen elektronischen Mechanismus u. B. aus dem C4-C5-Abstand ablesen zu können. Im freien Liganden sollte die Bindung zwischen C4 und C5 dem C-C-Abstand eines freien Allylanions, nämlich *ca.* 140 pm entsprechen, da die zusätzlichen Elektronen in diesem System keinen Bindungsbeitrag leisten. Bezüglich dieser Referenz ergibt sich eine signifikante Verkürzung des C4-C5-Abstandes im Metallacumulen. Die Strukturen von Allenyliden-Komplexen mit einem Heteroatoms substituenten [19] oder mit solchen in Konjugation zu diesem System [20] zeigen eine noch ausgeprägtere Tendenz zur Ausbildung alternierender Bindungslängen.

Die Orientierung der C61-C5-C71-Allenyliden-ebene senkrecht zur Cp-Ebene folgt dem Bestreben der stärkeren π -Donorebene des $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragments mit der stärkeren π -Akzeptorebene des Allenylidenrestes zu wechselwirken. Dies entspricht den Vorhersagen einer theoretischen Analyse [15] dieser Molekülklasse.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Wasserausschluß durchgeführt. Die Allenylidenkomplexe 1 und 2 wurden analog zu der bekannten Vorschrift (2) synthetisiert. Sie besitzen folgende spektroskopische Daten:

Ver- bin- dung	IR [cm ⁻¹] (Lösung)	¹ H-NMR	
		δ [ppm] rel. TMS, 35 °C (Lösung)	MS
1	1985,	1,62,	340 [M] ⁺ ;
	1927,	4,86,	284 [M-2CO] ⁺ ;
	1910	4,96	269 [M-2CO, CH ₃] ⁺ ;
	(CS ₂)	6,7–7,26	227 [M-2CO, <i>t</i> -Bu] ⁺ ;
	(CS ₂)		162 [CH ₃ C ₅ H ₄ MnCO] ⁺ ; 134 [CH ₃ C ₅ H ₄ Mn] ⁺
2	1990,	1,34,	380 [M] ⁺ ;
	1935,	1,66,	324 [M-2CO] ⁺ ;
	1920	4,56	309 [M-2CO, CH ₃] ⁺ ;
	(<i>n</i> -Hexan)(C ₆ D ₆)		247 [M-2CO, C ₆ H ₅] ⁺ ;
			162 [CH ₃ C ₅ H ₄ MnCO] ⁺ ;
			134 [CH ₃ C ₅ H ₄ Mn] ⁺

Für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 oder Aluminiumoxid Akt. II–III, nach Brockmann, der Firma Merck verwendet.
Aufnahme der Spektren:

$^1\text{H-NMR}$: JEOL, JNM-MH-100, 100 MHz.

^{31}P und ^{13}C : Bruker, WP80, 32,83 bzw. 20,0115 MHz.

Massenspektren: Varian, MAT 112 (Ionenquellentemperatur 230 °C, 70 eV).

1. Darstellung von Dicarboxyl[1-methoxy-1-(2,2'-diphenylvinyl)carben](methylcyclopentadienyl)mangan(I) (3)

Eine Lösung von 4 mmol LiOCH_3 in Methanol, dargestellt durch Zugabe von 2,5 ml einer 1,6 N *n*-Butyllithiumlösung zu abs. Methanol bei -80°C , wird mit 640 mg (1,7 mmol) **1** 36 h in Methanol unter Rückfluß gekocht. Die nun orangebraune Lösung wird auf RT abgekühlt und mit 1,4 ml einer 2,77 N etherischen HCl-Lösung versetzt. Nach Abziehen des Methanols wird mit Petrolether extrahiert und an einer Kieselgelsäule bei -25°C chromatographiert. Mit Petrolether/Methylchlorid (85:15) eluiert man eine orange Zone. Sie wird vom Lösungsmittel befreit, in Petrolether aufgenommen und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Durch Abkühlen auf -40°C erhält man orangefarbene rautenförmige Kristalle vom Schmp. 93–94 °C.

Ausbeute: 550 mg (78%).

(MS: $m/e = 412$ [M] $^+$; $m/e = 380$ [M- CH_3OH] $^+$; $m/e = 356$ [M-2CO] $^+$; $m/e = 324$ [M-2CO, CH_3OH] $^+$; $m/e = 190$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$; $m/e = 134$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}$] $^+$.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NnO}_3$ (412,37)

Ber. C 69,90 H 5,09 Mn 13,32,
Gef. C 69,99 H 5,00 Mn 12,99.

2. Darstellung von Dicarboxyl[1-dimethylamino-1-(2,2'-diphenylvinyl)carben]-methylcyclopentadienylmangan(I) (4)

Zu einer Lösung von 82 mg (1,6 mmol) $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ in Ether, dargestellt durch Kondensieren von Dimethylamin auf 1 ml 1,6 N *n*-Butyllithiumlösung in Ether, Abziehen des Lösungsmittels und Ersetzen durch Ether, wird 600 mg (1,6 mmol) **1** bei RT gegeben. Die Lösung färbt sich sofort orangebraun. Es wird mit 0,6 ml einer 2,77 N etherischen HCl-Lösung versetzt und der Ether darauf abgezogen. Durch Chromatographie an einer Aluminiumoxidsäule bei -25°C mit Petrolether/Toluol (7:3) erhält man zunächst eine geringe Menge einer gelben Zone von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, dann später eine rotorange Zone von **4**. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch ca. 200 ml Petrolether ersetzt. Durch Kristallisation zunächst 24 h bei -40°C und dann bei -80°C erhält man rotorange Blättchen von **4** vom Schmp. 99–100 °C.

Ausbeute: 460 mg (62%).

(MS: $m/e = 425$ [M] $^+$; $m/e = 369$ [M-2CO] $^+$; $m/e = 325$ [M-2CO, NMe_2] $^+$; $m/e = 235$ [$\text{CNMe}_2\text{-CH}_2=\text{CO}_2$] $^+$.)

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{MnO}_2$ (425,41)

Ber. C 70,59 H 5,69 N 3,29,
Gef. C 70,40 H 5,67 N 3,04.

3. Darstellung von Dicarboxyl[1-*tert*-butylthio-1-(2,2'-diphenylvinyl)carben] (methylcyclopentadienyl)mangan(I) (5) und Dicarboxyl(methylcyclopentadienyl){[diphenyl(*tert*-butylthio)methyl]-vinyliden}mangan(I)

Zunächst wird die Natrium-*tert*-butylthiolat-Verbindung durch Zugabe äquivalenter Mengen von *tert*-Butylsulfan zu einer Natriummethylatlösung in Methanol hergestellt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Salz mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. 800 mg (2,1 mmol) von **1** und 1 g (8,9 mmol) NaSt-Bu werden in Ether 2 h bei RT bis zum Farbumschlag nach Braun gerührt. Durch Zugabe von 3,2 ml 2,77 N etherischer HCl wird neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Petrolether versetzt und das Substanzgemisch einer Chromatographie bei -25°C unterworfen. Mit Petrolether/Toluol (9:1) eluiert man zunächst braunes **5**. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird bei -80°C aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält schwarzbraune Kristalle von **5** vom Schmp. 119–120 °C. Die obige Chromatographie liefert durch Elution mit Petrolether/Toluol (4:1) auch eine hellgelbe Zone von **6**. Durch Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Petrolether bei -80°C erhält man gelbe Kristalle von **6** vom Schmp. 101–102 °C.

Ausbeute: 410 mg **5** (42%) und 370 mg **6** (37%).

5: (MS: $m/e = 470$ [M] $^+$; $m/e = 442$ [M-CO] $^+$; $m/e = 414$ [M-2CO] $^+$; $m/e = 357$ [M-2CO *t*-Bu] $^+$; $m/e = 325$ [M-2CO, *t*-BuS] $^+$; $m/e = 280$ [M-2CO, *t*-Bu, C_6H_5] $^+$; $m/e = 190$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{MnO}_2\text{S}$ (470,51)

Ber. C 68,92 H 5,78 Mn 11,68,
Gef. C 69,10 H 6,01 Mn 11,32.

6: (MS: $m/e = 470$ [M] $^+$; $m/e = 414$ [M-2CO] $^+$; $m/e = 357$ [M-2CO, *t*-Bu] $^+$; $m/e = 280$ [M-2CO, *t*-Bu, Ph] $^+$; $m/e = 190$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{MnO}_2\text{S}$ (470,51)

Ber. C 68,92 H 5,78 Mn 11,68,
Gef. C 69,17 H 6,08 Mn 11,28.

4. Umsetzung von **1** mit Triphenylphosphan zu **7**

960 mg (2,5 mmol) **1** in Petroletherlösung wird mit 662 mg (2,5 mmol) Triphenylphosphan in

Petrolether gelöst versetzt. Innerhalb weniger Minuten fällt ein gelboranger Niederschlag von 7 aus, der abgesaugt wird, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Schmp. 134–135 °C.

Ausbeute: 1560 mg (96%).

$C_{41}H_{32}MnO_2P$ (642,61)

Ber. C 76,63 H 5,02 Mn 8,55 P 4,82,
Gef. C 76,79 H 5,03 Mn 8,47 P 4,83.

6. Umsetzung von 1 mit Triethylphosphan zu 8

1,51 g (4 mmol) 1, in Petrolether gelöst, werden mit 0,6 ml (4,1 mmol) Triethylphosphan versetzt. Die hellbraune Lösung wird auf ca. 20–30 ml eingeeengt und bei -80 °C zur Kristallisation belassen. Es werden gelbe Kristalle vom Schmp. 94–95 °C isoliert.

Ausbeute: 1550 mg (78%).

(MS: $m/e = 498 [M]^+$; $m/e = 442 [M-2CO]^+$;
 $m/e = 380 [M-PEt_3]^+$; $m/e = 324 [M-2CO, PEt_3]^+$;
 $m/e = 190 [CH_3C_5H_4Mn(CO)_2]^+$.)

$C_{29}H_{32}MnO_2P$ (498,48)

Ber. C 69,88 H 6,47 Mn 11,29 P 6,21,
Gef. C 69,78 H 6,59 Mn 11,12 P 6,21.

6. Umsetzung von 1 mit Triethylphosphan zu 9

1,09 g (3,2 mmol) 2 in Petroletherlösung mit 0,48 ml (3,3 mmol) Triethylphosphan versetzt. Es tritt sofort Reaktion ein. Die Lösung wird über einer Aluminiumoxidsäule bei -25 °C chromatographiert. Mit Toluol/Ether (9:1) eluiert man eine gelbe Zone. Das Lösungsmittel wird entfernt und durch wenig Petrolether ersetzt. Die Kristallisation bei -80 °C erbringt gelbe Kristalle vom Schmp. 84–85 °C.

Ausbeute: 920 mg (63%).

(MS: $m/e = 458 [M]^+$; $m/e = 402 [M-2CO]^+$;
 $m/e = 340 [M-PEt_3]^+$; $m/e = 284 [M-2CO, PEt_3]^+$;
 $m/e = 227 [M-2CO, PEt_3, C_4H_9]^+$;
 $m/e = 134 [CH_3C_5H_4Mn]^+$.)

$C_{25}H_{40}MnO_2P$ (458,50)

Ber. C 65,49 H 8,79 Mn 11,98 P 6,76,
Gef. C 65,28 H 8,72 Mn 11,69 P 6,9.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G. H.) für finanzielle Unterstützung. Frau R. Naserke sind wir für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn Dipl.-Chem. B. Pritzlaff für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren dankbar.

- [1] H. Berke, *Angew. Chem.* **88**, 684 (1976).
 [2] H. Berke, *Chem. Ber.* **113**, 1370 (1980).
 [3] F. J. Brown, *Progr. Inorg. Chem.* **27**, 1 (1980).
 [4] H. Berke, *Z. Naturforsch.* **45b**, 86 (1980).
 [5] a) C. P. Casey und W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77**, 345 (1974);
 b) C. P. Casey und W. R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **16**, 391 (1977);
 c) L. Knauss und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **31**, C 71 (1971).
 d) E. O. Fischer und F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **35**, C 47 (1972);
 e) E. O. Fischer und H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131**, 57 (1977);
 f) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977).
 [6] E. O. Fischer, H. J. Kalder und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **81**, C 23 (1974).
 [7] F. R. Kreissl und W. Held, *J. Organomet. Chem.* **86**, C 10 (1975); F. R. Kreissl und W. Held, *Chem. Ber.* **110**, 799 (1977).
 [8] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **170**, 309 (1979); E. O. Fischer, T. Selmayr und F. R. Kreissl, *Chem. Ber.* **110**, 2947 (1977); E. O. Fischer, T. Selmayr und F. R. Kreissl, *Monatsh. Chem.* **108**, 759 (1977); E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreissl und U. Schubert, *Chem. Ber.* **110**, 2574 (1977); F. R. Kreissl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 679 (1972); F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973); E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 3910 (1973); H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.* **107**, 2456 (1974).
 [9] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Libscomb, *J. Chem. Phys.* **36**, 2179 (1962); R. Hoffmann und W. N. Libscomb, *J. Chem. Phys.* **36**, 3489 (1962); R. Hoffmann und W. N. Libscomb, *J. Chem. Phys.* **38**, 2872 (1962).
 [10] H. Berke und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7224 (1978).
 [11] S. G. Davies, M. L. H. Green und D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **14**, 1047 (1978); P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200**, 207 (1980).
 [12] G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Path*, John Wiley & Sons, New York 1974.
 [13] J. M. Bellerby und M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **117**, C 21 (1976); A. Davison und J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7763 (1978); A. Davison und J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **155**, C 8 (1978); M. I. Bruce, A. G. Swincer und R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **171**, C 5 (1979); M. I. Bruce und R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **161**, C 1 (1978).
 [14] E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
 [15] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 585 (1979).
 [16] U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **185**, 373 (1980); H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl,

- J. Organomet. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- [17] Ein Mn-C_{carben}-Abstand, der den hier gefundenen Wert an Kürze übertrifft, ist der eines Manganyliden-Systems (168 pm); A. N. Nesmeyanov, G. G. Alexandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. **110**, C 36 (1976).
- [18] C. E. Dykstra, C. A. Parsons und C. L. Oates, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1962 (1979).
- [19] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 683 (1976).
- [20] H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.