

Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden, V<sup>1a-d</sup>)

## Darstellung und Methylierung eines neutralen Manganacyl-Phosphorylids

Herbert Blau, Wolfgang Malisch\* und Peter Weickert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 4. September 1981

[MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>(NO)Mn]PF<sub>6</sub> (1) reagiert mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> unter Ylidaddition am Carbonyl-Kohlenstoff und Umylidierung zu MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)HC=PMe<sub>3</sub> (3) und [Me<sub>4</sub>P]PF<sub>6</sub> (2). 3 wird außerdem aus dem Mangan-Kation und Me<sub>3</sub>P=CHSiMe<sub>3</sub> bzw. aus MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)OMe (6) und Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> erhalten. Einwirkung von MeX (X = I, SO<sub>3</sub>F) auf 3 ergibt ausschließlich die Manganacyl-Phosphoniumsalze [MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)CHMe – PMe<sub>3</sub>] X (7a, b). Die neuen Mangan-Komplexe werden NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

### Reactions of Metal Coordinated Carbon Monoxide with Ylides, V<sup>1a-d</sup>)

#### Synthesis and Methylation of a Neutral Manganeseacyl-Phosphorus Ylide

[MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>(NO)Mn]PF<sub>6</sub> (1) reacts with two equivalents Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> via ylide addition at the carbonyl carbon and transylidation to give MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)HC=PMe<sub>3</sub> (3) and [Me<sub>4</sub>P]PF<sub>6</sub> (2). In addition, 3 is obtained from the manganese cation and Me<sub>3</sub>P=CHSiMe<sub>3</sub> or from MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)OMe (6) and Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, respectively. Treatment of 3 with MeX (X = I, SO<sub>3</sub>F) exclusively yields the manganeseacyl phosphonium salts [MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)CHMe – PMe<sub>3</sub>]X (7a, b). The new manganese complexes are characterized by NMR and IR spectroscopy.

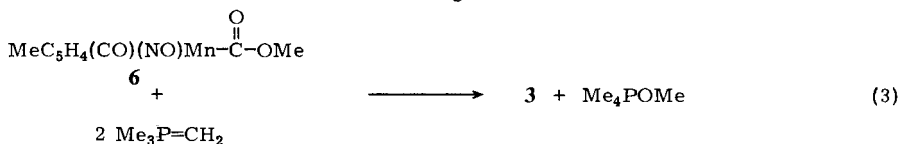
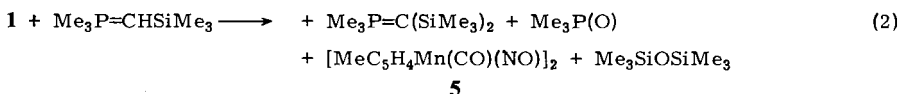
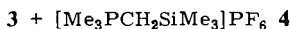
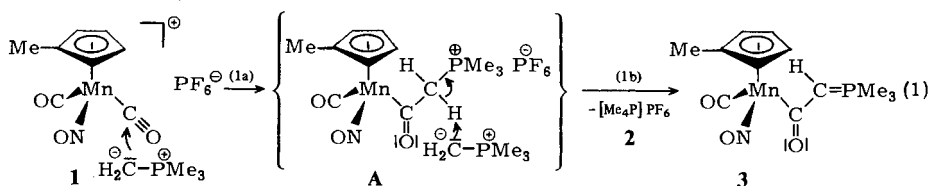
Die Einwirkung von Trimethylmethylenphosphoran auf den Neutralkomplex MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> liefert unter Ylidaddition am Carbonylkohlenstoff und Umylidierung das anionische Manganacyl-Phosphorylid Me<sub>4</sub>P[MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>MnC(O)HC=PMe<sub>3</sub>], das von MeI an der Ylidfunktion, von MeOSO<sub>2</sub>F dagegen am Acylsauerstoff methyliert wird<sup>1c,d</sup>). Aus [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Fe]BF<sub>4</sub> entsteht analog das Eisenacyl-Phosphorylid C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>FeC(O)CH=PMe<sub>3</sub><sup>1a</sup>), dessen kurzer C<sub>Ylid</sub> – C<sub>Acyl</sub>-Bindungsabstand auf eine erhebliche Übernahme der ylidischen Ladung durch die Acylfunktion hinweist. Trotzdem greifen Methylierungsreagentien ausnahmslos das Carbanion an<sup>1a</sup>).

Ausgehend vom isoelektronischen Halbsandwichkomplex [MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>(NO)Mn]PF<sub>6</sub> (1)<sup>2</sup>) haben wir nun die Synthese neutraler Manganacyl-Ylide versucht. Vom Einbau des starken Acceptorliganden NO am Metall erhofften wir uns eine noch stärkere Begünstigung der Phosphonio-enolat-Struktur L<sub>n</sub>M – C(O<sup>-</sup>) = CH – P<sup>+</sup>Me<sub>3</sub> und damit die Möglichkeit, durch Anlagerung von Elektrophilen am Acylsauerstoff kationische Ylidcarbenkomplexe aufzubauen.

Zunächst galt es aber zu klären, nach welchem Muster Phosphor-Ylide mit Carbonylnitrosylmetall-Komplexen reagieren. Außer einer Addition am CO-Liganden<sup>3-5)</sup> kommt auch ein CO/Ylid-Austausch<sup>6,7)</sup> in Frage. Ein bevorzugter Angriff des Nucleophils am koordinierten NO<sup>8,9)</sup> scheint aufgrund der bisherigen Erfahrungen wenig wahrscheinlich.

### Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Versetzt man eine Suspension von  $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Mn}]\text{PF}_6$  (**1**) in THF mit  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , so erfolgt unmittelbar Bildung von schwerlöslichem  $[\text{Me}_4\text{P}]\text{PF}_6$  (**2**). Für den quantitativen Umsatz werden zwei Mol Ylid benötigt. Aus der Reaktionslösung läßt sich in mittlerer Ausbeute das Manganacyl-Ylid **3** isolieren, das durch Addition des Ylids am Carbonylkohlenstoff (**1a**) und Deprotonierung des primären Addukts **A** durch weiteres Ylid (**1b**) entsteht.



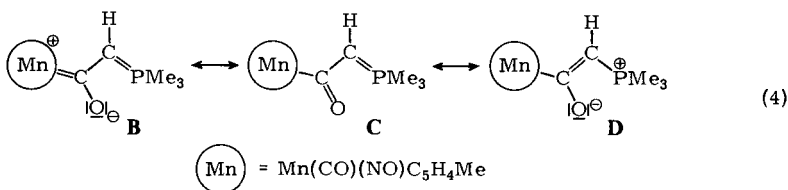
Da Reaktion (1b) ungleich rascher abläuft als (1a) gelingt es weder **A** zu isolieren noch spektroskopisch nachzuweisen. Als Nebenprodukt wird in einer Redoxreaktion  $[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$  (**5**)<sup>3)</sup> erhalten. Für eine CO-Substitution oder einen Angriff am Nitrosyl-Liganden ergeben sich keine Hinweise.

**3** wird außerdem aus dem Mangankation und dem silylierten Ylid  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  zusammen mit  $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]\text{PF}_6$  (**4**),  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{P}(\text{O})$  und **5** gebildet.

In (2) schließt sich demnach der Bildung des Addukts  $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{HCSiMe}_3-\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  nach dem Muster von (1a) nicht eine Umylidierung, sondern ein H/SiMe<sub>3</sub>-Austausch mit weiterem  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  an. Hierbei entstehendes  $[\text{Me}_3\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{PF}_6$  reagiert sofort mit dem Ausgangs-Ylid zu den stabilen Endprodukten  $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]\text{PF}_6$  (**4**) und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ .  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  und  $\text{Me}_3\text{P}(\text{O})$  resultieren vermutlich aus einem zusätzlichen Zerfall des intermediären Manganacyl-Silylylids<sup>10)</sup>.

Als günstigster Zugang zu **3** erweist sich die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  mit dem Metalloester  $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}(\text{C}(\text{O})\text{OMe})$  (**6**)<sup>3</sup>. Er gestattet eine homogene Reaktionsführung, ohne daß dabei aber das Primärprodukt  $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{PMe}_3)]\text{OMe}$  nachweisbar wäre. Seine schnelle Deprotonierung durch  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  liefert neben **3**  $\text{Me}_4\text{P}^+\text{OMe}^{11)}$ .

**3** kristallisiert in braunen, metallisch glänzenden Nadeln, die extrem luftempfindlich sind und sich gut in THF, Ether oder Benzol lösen. Sein IR-Spektrum zeigt die  $\nu\text{CO}$ -,  $\nu\text{NO}$ - bzw.  $\nu\text{C}(\text{O})$ -Bande bei extrem kleinen Wellenzahlen. Im Vergleich zu **6**<sup>12)</sup> wird die Valenzschwingungsfrequenz der unmittelbar benachbarten Acylfunktion am deutlichsten abgesenkt ( $\Delta\nu = 133 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>13)</sup>, die  $\nu\text{NO}$ -Frequenz nimmt stärker ab als die  $\nu\text{CO}$ -Frequenz ( $\Delta\nu = 51$  bzw.  $27 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Befunde belegen einen ausgeprägten Elektronentransfer vom  $\text{sp}^2$ -Ylid- zum  $\text{sp}^2$ -Acyl-Kohlenstoff und charakterisieren den Nitrosyl-Liganden als bevorzugtes Acceptorsystem der hierdurch am Zentralmetall induzierten hohen Ladungsdichte<sup>14)</sup>. Für eine derartige Wechselwirkung sprechen außerdem die für Acyl-Ylide übliche Tieffeldlage des NMR-Signals des Ylidprotons (in der Nähe olefinischer Wasserstoffatome) und seine charakteristisch große Kopplung mit dem Phosphoratom von  $36.4 \text{ Hz}$ <sup>1a,c,15)</sup>. Damit kommt von den drei zur Beschreibung von **3** zur Diskussion stehenden Grenzformen **B**–**D** in (4) **D** weitaus das größte Gewicht zu.

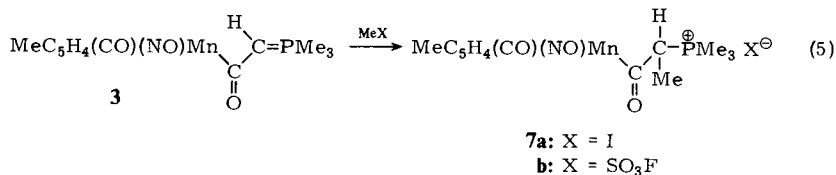


Anhand von **D** läßt sich zudem verstehen, warum **3** im Gegensatz zu Acetyl-Metallverbindungen<sup>15)</sup> von  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  nicht mehr am Acylkohlenstoff angegriffen wird.

Es ist anzunehmen, daß die in  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$  nachgewiesene „quasi-parallele“ Stellung des Bindungssystems  $\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{C}-\text{P}$  zum Cyclopentadienyl-Liganden (sie entspricht nicht der theoretischen Vorhersage<sup>16)</sup>) und die *trans*-Anordnung von Metall- und  $\text{Me}_3\text{P}$ -Gruppierung bezüglich der zentralen  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{C}_{\text{Acyl}}$ -Bindung<sup>1a)</sup> auch für **3** zutrifft. Aufgrund der Chiralität des Manganatoms sind aber prinzipiell zwei „*trans*-Enantiomerenpaare“ möglich (CO bzw. NO in Nachbarschaft zur Acylfunktion). Nicht zuletzt auch wegen der Bedeutung von Struktur **D** ist die  $\text{Mn}-\text{C}(\text{O})$ -Rotationsbarriere zu niedrig, um eine spektroskopische Erfassung der beiden Isomeren zu gewährleisten<sup>16)</sup>.

Die *massenspektroskopische Untersuchung* von **3** liefert als Peak höchster Masse  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ . Der weitere Abbau erfolgt unter Eliminierung von NO bzw. der gesamten Acyl-Ylid-Einheit  $[\text{Me}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})]^+$ , für die höchste Intensität gefunden wird. Die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisende  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung wird demzufolge weniger leicht fragmentiert als die  $\text{M}-\text{C}(\text{O})$ -Bindung, so daß auch unter massenspektroskopischen Bedingungen keine unter CO-Abspaltung verlaufende Umwandlung des Metallacyl-Ylids in ein Metall-Ylid zu beobachten ist.

Trotz der starken Delokalisierung der ylidischen Ladung setzt sich **3** mit MeI oder MeOSO<sub>2</sub>F ausschließlich unter Alkylierung der Ylidfunktion zu den beigefarbenen Salzen **7a, b** um. Diese sind thermisch außerordentlich stabil und lösen sich nur in Acetonitril oder DMSO.



**7a, b** können als Metallacyl-Phosphoniumsalze aufgefaßt werden oder als Koordinationsverbindungen, in denen das thermodynamisch instabile Ylid Me<sub>3</sub>P=CHMe<sup>17)</sup> an metallgebundenes CO fixiert ist. Das Kation von **7a, b** entspricht dem der in (1) bzw. (3) postulierten Zwischenstufe.

Die νCO-, νNO und νC(O)-Absorptionen von **7a, b** sind im Vergleich zu **3** signifikant zu hohen Wellenzahlen verschoben. Der νC(O)-Wert liegt mit 1606 cm<sup>-1</sup> wesentlich niedriger als im Acetyl-Phosphoniumsalz [Me<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>C(O)Me]Cl<sup>15)</sup>, was unterstreicht, daß die MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)Mn-Gruppierung nach der Aufhebung der Ylidfunktion in erhöhtem Maße den Acylkohlenstoff elektronisch absättigt. Die gegenüber **3** um 37 ppm zu niederem Feld verschobene <sup>31</sup>P-Resonanz von **7a, b** sichert zusätzlich deren Phosphoniumsalzstruktur.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und durch eine Chemikalienspende der *Höchst AG, Werk Knapsack*, unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Durchführung der massenspektroskopischen Analysen, den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die Aufnahme der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. – Analysen: Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts. – <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Varian T 60 und Bruker WH 90 (Fourier-Transform). – Massenspektren: Varian MAT-SM-CH-7. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin Elmer 283. – Schmelzpunkte: Cu-Block, geschlossene Kapillare. – Die Darstellung von Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub><sup>17)</sup>, Me<sub>3</sub>PCHSiMe<sub>3</sub><sup>18)</sup>, [MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>(NO)Mn]PF<sub>6</sub> (**1**)<sup>3)</sup> und MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)OMe (**6**)<sup>3)</sup> erfolgte nach bekannten Vorschriften.

### 1. Carbonyl(η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)nitrosyl[η<sup>1</sup>-2-(trimethylphosphoranylidene)acetyl]mangan (**3**)

a) Durch Umsetzung von [MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>(NO)Mn]PF<sub>6</sub> (**1**) mit Trimethylmethylenphosphoran: 0.85 g (2.39 mmol) **1** werden in 30 ml THF suspendiert und bei -40°C unter Rühren mit 0.43 g (4.78 mmol) Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>, gelöst in 10 ml THF, versetzt. Nach 1 h läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen. 0.50 g (89%) unlösliches Tetramethylphosphonium-hexafluorophosphat (**2**) (Zers.-P. 260°C) werden abgefrittet, und **3** wird nach Einengen der klaren Reaktionslösung

Chem. Ber. 115 (1982)

sung i. Vak. auf 10 ml durch Zugabe von 20 ml Pentan gefällt. Nach Abfritten, Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:2) und Trocknen i. Vak. erhält man dunkelbraune Kristalle, Ausb. 0.41 g (55%), Schmp. 75–76°C (Zers.). Aus dem eingedampften Filtrat werden 0.15 g (32%) **5** isoliert und durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert<sup>3)</sup>.

**3:** <sup>1</sup>H-NMR (Benzol): δ = 4.84 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.64 (d, *J* = 36.4 Hz; 1H, HC=P), 1.04 (d, *J* = 13.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>P). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol): δ = –9.72. – IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): νCO 1975 (vs), νNO 1715 (vs), νC(O) 1505 cm<sup>-1</sup> (m). – MS (bez. auf Mn<sup>55</sup>, 70 eV, 25°C): *m/e* rel. Int. = 281 (15%, M – CO), 253 (7, M – 2 CO), 223 (46, M – 2 CO – NO), 164 (13, M – CO – C(O)CH=PMe<sub>3</sub>), 134 (93, M – CO – C(O)CH=PMe<sub>3</sub> – NO), 117 (100, C(O)CH=PMe<sub>3</sub>), 89 (5, CH=PMe<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>MnNO<sub>3</sub>P (309.2) Ber. C 46.62 H 5.54 N 4.53 Gef. C 46.57 H 5.56 N 4.46

**2:** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.76 (d, *J* = 14.2 Hz, CH<sub>3</sub>P). – <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 23.56 (s, Me<sub>3</sub>P), –144.94 (sept, *J*<sub>PF</sub> = 707 Hz, PF<sub>6</sub>). – IR (Nujol): 1310 (δ CH<sub>3</sub>P, m), 1302 (δ CH<sub>3</sub>P, m), 978 (ρ CH<sub>3</sub>P, s), 875 (ρ CH<sub>3</sub>P, w), 831 cm<sup>-1</sup> (νPF, vs, br).

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (236.1) Ber. C 20.35 H 5.12 Gef. C 20.76 H 5.53

b) *Durch Umsetzung von MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)(NO)MnC(O)OMe (6) mit Trimethylmethylenphosphoran:* Zu einer Lösung von 0.41 g (1.64 mmol) **6** in 50 ml THF gibt man bei –40°C tropfenweise 0.29 g (3.28 mmol) Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> in 10 ml THF. Nach 1 h intensivem Rühren läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abfritten der unlöslichen Reaktionsbestandteile wird wie unter 1a) aufgearbeitet. Ausb. 0.32 g (73%) **3**. In der Lösung läßt sich nach Abziehen der Lösungsmittel Me<sub>3</sub>POMe spektroskopisch nachweisen.

c) *Durch Umsetzung von 1 mit Trimethyl[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran:* Zu einer Suspension von 0.84 g (2.3 mmol) **1** in 60 ml Benzol werden unter kräftigem Rühren 0.75 g (4.6 mmol) Me<sub>3</sub>PCHSiMe<sub>3</sub>, gelöst in 15 ml Benzol, getropft. In der Reaktionslösung wird nach 1 h spektroskopisch neben Me<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>PO und **5** der Komplex **3** nachgewiesen. Er kann nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak., durch Extraktion des braunen Rückstandes mit Benzol und Fällen mit Pentan gewonnen werden. Ausb. 0.41 g (47%). Umkristallisieren des in Benzol unlöslichen Rückstandes aus Acetonitril/THF (1:1) liefert *Trimethyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphonium-hexafluorophosphat (4)* als hellbraunes Pulver. Ausb. 0.51 g (72%), Schmp. 165°C.

**4:** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.81 (d, *J* = 14.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>P), 1.53 (d, *J* = 18.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 0.19 (s, 9H, CH<sub>3</sub>Si). – <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 25.72 (s, Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), –144.94 (sept *J*<sub>PF</sub> = 707 Hz, PF<sub>6</sub>). – IR (Nujol): 1310 (δ CH<sub>3</sub>P, s), 1275 (δ CH<sub>3</sub>P, sh), 1260 (δ CH<sub>3</sub>Si, s), 985 (CH<sub>3</sub>P, s), 965 (ρ CH<sub>3</sub>P, s), 885 (ρ CH<sub>3</sub>P, s), 838 cm<sup>-1</sup> (νPF, vs, br).

C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Si (308.3) Ber. C 27.27 H 6.54 Gef. C 27.58 H 6.21

**2. Carbonyl(η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)nitrosyl[η<sup>1</sup>-2-(trimethylphosphonio)propionyl]mangan-iodid (7a) bzw. -fluorsulfonat (7b):** 0.31 g (1.01 mmol) [0.42 g (1.37 mmol)] **3** werden in 15 ml Benzol gelöst und bei Raumtemp. mit 0.14 g (1.01 mmol) MeI [0.16 g (1.37 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F] versetzt. Nach 1 h Rühren wird ausgefallenes **7a, b** abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.31 g (68%) **7a**, beiges Pulver, Schmp. 175°C. **7b** wird zur Reinigung in 5 ml Acetonitril gelöst, mit derselben Menge THF versetzt und zur Kristallisation bei –20°C aufbewahrt (12 h). Nach Abfritten, Waschen mit THF und Trocknen i. Vak. werden 0.43 g (74%) kristallines **7b** vom Schmp. 142°C erhalten.

**7a/b:** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 5.10/5.18 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.94/1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.30/4.28 (dq, <sup>2</sup>*J*<sub>HCP</sub> = 14.0/14.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HCC</sub> = 7.5/7.5 Hz, 1H, HCP), 1.48/1.48 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HCCP</sub> =

18.8/18.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHP}$ ), 1.90/1.88 (d,  $J = 14.2/14.0$ , 9H,  $\text{CH}_3\text{P}$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}_2\text{NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 27.24/28.26. – IR (Acetonitril):  $\nu\text{CO}$  2009/2010 (vs),  $\nu\text{NO}$  1754/1756 (vs),  $\nu\text{C(O)}$  1606/1606  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**7a:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{IMnNO}_3\text{P}$  (451.1) Ber. C 34.61 H 4.47 N 3.10 I 28.13  
Gef. C 34.60 H 4.48 N 3.28 I 29.34

**7b:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{FMnNO}_6\text{PS}$  (423.3) Ber. C 36.89 H 4.76 N 3.31 S 7.57  
Gef. C 36.42 H 4.94 N 3.46 S 7.39

- 1) <sup>1a)</sup> IV. Mittel.: *H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger, J. Organomet. Chem.* **202**, C 33 (1980). – <sup>1b)</sup> Als Mitteilungen I–III sollen gelten: *W. Malisch, H. Blau und S. Voran, Angew. Chem.* **90**, 827 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 780 (1978). – <sup>1c)</sup> *H. Blau und W. Malisch, Angew. Chem.* **92**, 1063 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1019 (1980). – <sup>1d)</sup> *W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, Angew. Chem.* **92**, 1065 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1020 (1980).
- <sup>2)</sup> *T. A. James und J. A. McCleverty, J. Chem. Soc. A* **1970**, 850.
- <sup>3)</sup> *R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organomet. Chem.* **4**, 256 (1965).
- <sup>4)</sup> *E. O. Fischer und H. J. Beck, Chem. Ber.* **104**, 3101 (1971).
- <sup>5)</sup> *H. Brunner, Chem. Ber.* **102**, 305 (1969).
- <sup>6)</sup> *R. B. King und A. Efraty, Inorg. Chem.* **8**, 2374 (1969).
- <sup>7)</sup> *H. Brunner, Z. Anorg. Allg. Chem.* **368**, 120 (1969).
- <sup>8)</sup> *F. Bottomley, Acc. Chem. Res.* **11**, 158 (1978).
- <sup>9)</sup> *J. Müller und S. Schmidt, J. Organomet. Chem.* **160**, 109 (1978).
- <sup>10)</sup> Denkbar ist auch die Bildung dieser Produkte aus einem Ylidcarbenkomplex  $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)-\text{HC}=\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ , der sich aus dem Primäraddukt durch  $\text{C} \rightarrow \text{O}$ -Silylverschiebung aufbaut. Anhaltspunkte hierfür ergeben sich aus der Direktsynthese von  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{HC}=\text{PMe}_3$  aus  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  und der hohen Tendenz dieser Komplexe zur  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ - und  $\text{Me}_3\text{P}(\text{O})$ -Eliminierung. Vgl. Lit. <sup>1a)</sup> und unveröffentlichte Versuche.
- <sup>11)</sup> *H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber.* **106**, 1238 (1973).
- <sup>12)</sup>  $\nu\text{CO}$  2002,  $\nu\text{NO}$  1766,  $\nu\text{C(O)}$  1638 (in Benzol).
- <sup>13)</sup> Der  $\nu\text{C(O)}$ -Wert von **3** ist damit niedriger als der von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC(O)CH}=\text{PMe}_3$  ( $1510 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $\text{MeC(O)CH}=\text{PMe}_3$  ( $1527 \text{ cm}^{-1}$ ).
- <sup>14)</sup> *W. Beck und K. Lottes, Chem. Ber.* **98**, 2657 (1965).
- <sup>15)</sup> *W. Malisch, H. Blau und F.-J. Haaf, Chem. Ber.* **114**, 2956 (1981).
- <sup>16)</sup> *B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc.* **101**, 585 (1979).
- <sup>17)</sup> *H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968).
- <sup>18)</sup> *H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber.* **100**, 1032 (1967).

[322/81]