

Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden, VI^{1,2)}

Anionische Manganacyl-Phosphor-Ylide und ihre Umwandlung in neutrale Ylid- und „Ylidcarben“-Komplexe

Wolfgang Malisch*^a, Herbert Blau^a und Ulrich Schubert^b

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Mai 1982

Die Umsetzung der Komplexe $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ liefert die Tetramethylphosphonium-(manganacyl-phosphor-ylide) $\text{Me}_4\text{P}[\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (**1a, b**). Analog reagieren $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ und $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ zu $\text{R}_3\text{PCH}_2\text{R}'$ - $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}'=\text{PR}_3]$ (**1c**: $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}$; **1d**: $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{R}' = \text{H}$). **1a–d** stehen mit den Ausgangskomponenten in einem reversiblen Gleichgewicht, was eine glatte photochemische Umwandlung von **1a, b, d** in die Ylidkomplexe $\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CH}_2\text{PR}'_3$ (**2a–c**) ($\text{R}' = \text{Me}, n\text{-Bu}$) ermöglicht. MeI baut **1a, b** nach primärer Alkylierung des Ylidkohlenstoffs zu $[\text{Me}_4\text{P}]\text{I}$, $[\text{Me}_3\text{PEt}]\text{I}$, $[\text{Me}_2\text{PEt}_2]\text{I}$ und $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ab. Die Einwirkung einer äquimolaren Menge MeOSO_2F auf **1b** führt dagegen unter Erhalt des Metallacyl-ylidgerüsts zur Bildung der „Ylidcarben“-Komplexe $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}=\text{PMe}_3$ (**3a**) und $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}(\text{Me})=\text{PMe}_3$ (**3b**), die sich von einer sukzessiven Methylierung des Acylsauerstoffs und Ylidkohlenstoffs ableiten. Bei einer Umsetzung im Molverhältnis 2:1 wird der Phosphoniocarben-Komplex $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{Me})-\text{PMe}_3]\text{SO}_3\text{F}$ (**5**) erhalten, der mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gezielt zu **3b** deprotoniert werden kann. Die Reaktion von **1c** mit MeOSO_2F ergibt ausschließlich das *O*-alkylierte Produkt $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}(\text{Me})=\text{PEt}_3$ (**6**). Eine Röntgenstrukturanalyse von **3b** zeigt, daß zur Beschreibung der Komplexe **3a, b, 6** die zwitterionische Phosphoniovinyl-Struktur **O** von größerer Bedeutung ist, als die Phosphor-ylidcarben-Struktur **N**.

Reactions of Metal Coordinated Carbon Monoxide with Ylides, VI^{1,2)}

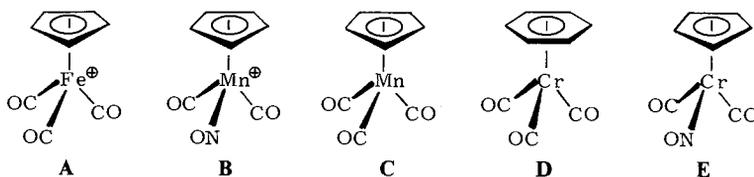
Anionic Manganeseacyl-Phosphorus Ylides and their Conversion to Neutral Ylide and „Ylide-carbene“ Complexes

The reaction of the complexes $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ yields the tetramethylphosphonium (manganeseacyl-phosphorus ylides) $\text{Me}_4\text{P}[\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (**1a, b**). In an analogous way $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ and $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$ react with $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ to give $\text{R}_3\text{PCH}_2\text{R}'$ - $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}'=\text{PR}_3]$ (**1c**: $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}$; **1d**: $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{R}' = \text{H}$). Between **1a–d** and the starting materials a reversible equilibrium is established, which allows the easy photochemical conversion of **1a, b, d** to the ylide complexes $\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CH}_2\text{PR}'_3$ (**2a–c**) ($\text{R}' = \text{Me}, n\text{-Bu}$). MeI degrades **1a, b** via primary alkylation of the ylidic carbon to $[\text{Me}_4\text{P}]\text{I}$, $[\text{Me}_3\text{PEt}]\text{I}$, $[\text{Me}_2\text{PEt}_2]\text{I}$, and $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$. Treatment of **1b** with an equimolar amount of MeOSO_2F leads to a mixture of the „ylide-carbene“ complexes MeC_5H_4 -

$(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}=\text{PMe}_3$ (**3a**) and $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}(\text{Me})=\text{PMe}_3$ (**3b**), deriving from a successive methylation of the acyl oxygen and ylide carbon. Conducting the reaction in the molar ratio 2:1, the phosphoniocarbene complex $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{Me})-\text{PMe}_3]\text{SO}_3\text{F}$ (**5**) is obtained, which can be definitively deprotonated to **3b** by $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$. The reaction of **1c** with MeOSO_2F exclusively gives the *O*-alkylated product $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{C}(\text{Me})=\text{PEt}_3$ (**6**). An X-ray analysis of **3b** clearly reveals that for the description of the complexes **3a, b, 6** the phosphoniovinyl structure **O** is of greater importance than the ylide-carbene structure **N**.

Die Reaktion von metallkoordiniertem Kohlenmonoxid mit Nucleophilen ist mit einer Vielzahl von Reagenzien untersucht. Präparative Bedeutung hat vor allem die Umsetzung mit Lithiumorganylen erlangt, die Metall-acylate, die direkten Vorstufen von Carben-Metallkomplexen, liefert³⁾. Von aktuellem Interesse ist die mit Hydrid-Ionen zu Formylkomplexen führende Reaktion^{4a-c)}, die als Zwischenstufe bei der Reduktion von CO mit H_2 an Metallzentren diskutiert werden^{5a-c)}. Wenig Aufmerksamkeit fanden hingegen bislang Ylide als nucleophile Reaktionspartner, deren sonstige Übergangsmetallchemie gut bearbeitet ist⁶⁾. Dies überrascht in Anbetracht der Tatsache, daß ihre Reaktivität gegenüber metallkoordiniertem CO bereits vor 7 Jahren von *Kaska* et al.⁷⁾ am Reaktandensystem $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2/\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) aufgeklärt wurde. Seither wurde dieses Reaktionsprinzip kaum weiterverfolgt⁸⁾, so daß auch die Frage nach den Bindungsverhältnissen der hierbei resultierenden Metallacyl-Verbindungen $\text{L}_n\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{PR}_3$ noch keineswegs zufriedenstellend gelöst ist.

Wir haben vor kurzem damit begonnen, systematisch den Einfluß der Ladung von Metallcarbonyl-Komplexen, der Oxidationsstufe ihres Zentralmetalls und der Natur der Liganden auf die Reaktion von metallkoordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden anhand der isoelektronischen Komplexe **A** – **E** zu studieren und die dabei resultierenden Metallacyl-phosphor-ylide auch strukturell umfassend zu charakterisieren.

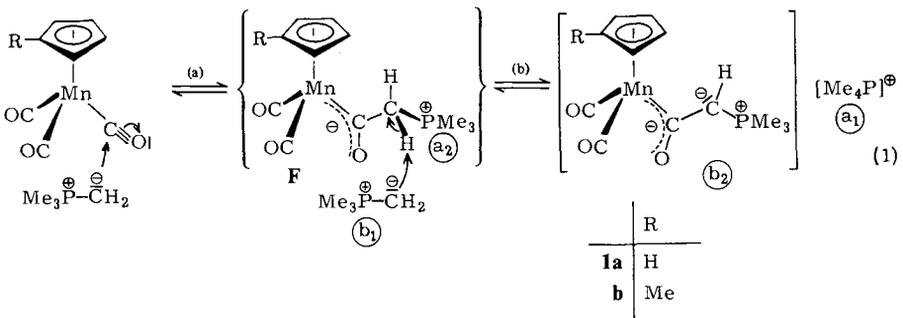


Diese Versuche zielen darauf ab, CO durch Umsetzung mit Yliden unter Assistenz von Metallzentren in nützliche organische Einheiten umzuwandeln⁹⁾. Die im Fall von **A**¹⁰⁾ und **B**¹⁾ erhaltenen Resultate wurden bereits beschrieben, die von **D** und **E** werden wir in Kürze mitteilen. Die „Ylidreaktionen“ von **C** sowie die weitere Umsetzung der dabei gebildeten, über zwei nucleophile Zentren verfügenden, anionischen Manganacyl-phosphor-ylide mit Kohlenstoff-Elektrophilen sind Gegenstand dieser Mitteilung. Damit wird erstmals ausführlich²⁾ über die Reaktion eines neutralen (Aromaten)carbonylmetall-Komplexes mit Phosphor-yliden berichtet. Diese Studien schließen sich an Untersuchungen an, die das Verhalten von Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen $\text{L}_n\text{M}-\text{R}$ mit σ -gebundenen $\text{MeC}(\text{O})-$, $\text{Me}_3\text{Si}-$, $\text{Me}_2\text{As}-$ und $\text{Me}_2\text{Sb}-$ Einheiten gegenüber Phosphor-yliden zum Gegenstand hatten¹¹⁾. Dabei kommt es generell unter nucleophi-

lem Angriff des ylidischen Carbanions am Hauptgruppenelement und heterolytischer Spaltung der $M-R-\sigma$ -Bindung zur Übertragung von R auf das ylidische Zentrum. Eine Ylidaddition am Kohlenmonoxid ist nicht zu beobachten. Dieser Vorgang muß zwangsläufig dominieren, wenn das Metall wie in **C** außer einem Cyclopentadienyl-Liganden nur Carbonylgruppen trägt. Da ihre Elektrophilie durch das Elektronendonormögen des Kohlenstoffrings gegenüber der in reinen Metallcarbonylen stark reduziert ist, wurden als hochreaktive Ylidkomponente ausschließlich Trialkyl(alkylden)phosphorane¹²⁾ eingesetzt.

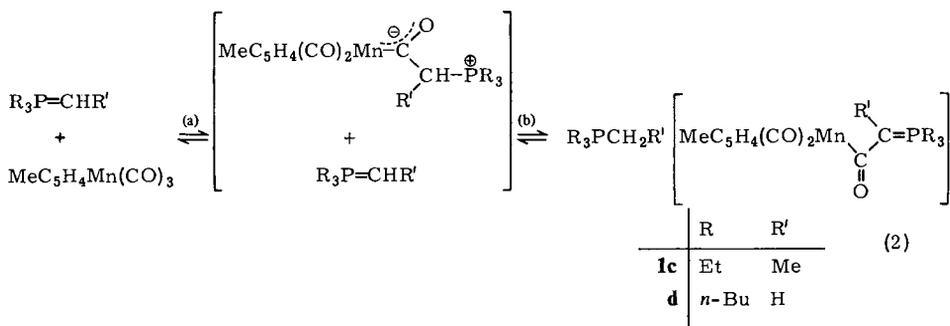
A. Darstellung und Eigenschaften der Tetraalkylphosphonium-(manganacyl-phosphor-ylide)

Bei der Zugabe des Phosphor-ylids $Me_3P=CH_2$ zu einer Lösung der Mangankomplexe $RC_5H_4Mn(CO)_3$ in Benzol oder Pentan fallen spontan die dottergelben, im trockenen Zustand extrem pyrophoren Tetramethylphosphonium-manganacylate **1a, b** aus¹³⁾, deren Anion als ein negativ geladenes Manganacyl-phosphor-ylid aufzufassen ist. Ein weitestgehender Umsatz des Ausgangskomplexes wird mit 2 mol Ylid und bei Verwendung einer möglichst geringen Lösungsmittelmenge erzielt.



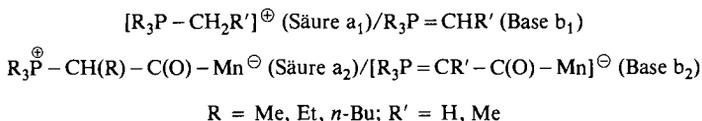
1a, b entstehen durch Addition des Ylids an den Carbonylkohlenstoff und Deprotonierung des hierdurch aufgebauten Manganacyl-ylid-Addukts **F** durch weiteres $Me_3P=CH_2$. **F** ist auch bei Ansätzen, bei denen das Ylid in starkem Unterschuß eingesetzt wird, nicht faßbar, da das Umylidierungsgleichgewicht (1 b)¹⁴⁾ gegenüber der einleitenden Adduktbildung (1 a) der ungleich schnellere Reaktionsschritt ist. Angaben, wonach $Me_3P=CH_2$ nicht mit $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ reagieren soll, treffen danach nicht zu¹⁵⁾. Trotz ihres salzartigen Charakters lösen sich **1a, b** überraschenderweise in THF oder einer entsprechend großen Menge Benzol oder Pentan, bilden dabei aber die Ausgangssubstanzen *vollständig* zurück, was die umfassende spektroskopische Charakterisierung verhindert.

Entscheidende Anhaltspunkte zur Struktur der Phosphonium-manganacylate liefern die in Abwesenheit eines Solvens aus $Et_3P=CHMe$ bzw. $n-Bu_3P=CH_2$ und $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ nach gleichem Muster gebildeten homologen Spezies **1c, d**, die auch in „reiner“ Form bei Raumtemperatur nicht kristallisierbare Öle darstellen und damit NMR-spektroskopisch in Substanz vermessen werden können (vgl. Abschnitt C). Beim Lösen ergeben sie ebenfalls die Edukte.



Der Abbau der Phosphoniumsalze **1a–d** zu den Ausgangskomponenten in Umkehrung der Bildungsgleichungen (1) und (2) beim Lösen – er läuft in der Reihe Pentan, Benzol, THF zunehmend leichter ab – und ihre Rückbildung durch Einengen oder Abkühlen der Lösung sind beliebig oft wiederholbar. Dieses Phänomen läßt sich auch am festen **1a** bzw. **1b** registrieren, deren Schmelzen bei 140 bzw. 114°C mit der vollständigen Dissoziation zu $RC_5H_4Mn(CO)_3$ und $Me_3P=CH_2$ verbunden ist. Die Zerfallskomponenten destillieren an die kälteren Stellen des Schmelzpunktröhrchens, wo sie wieder zum kristallinen Salz **1a, b** zusammentreten. **1a–d** liegen demzufolge stets zusammen mit definierten Mengen an Ylid vor, was für **1c, d** auch spektroskopisch belegbar ist. Die Tatsache, daß ihr Anion nicht die für Acylmetall-Komplexe übliche Spaltung der $M-C(O)$ -Bindung erleidet¹¹⁾ (dies wird auch in Gegenwart eines großen Ylid-Überschusses festgestellt), läßt auf eine ungewöhnlich stark reduzierte Elektrophilie des Acyl-Kohlenstoffs schließen.

Entscheidend für das Verständnis der reversiblen Bildung von **1a–d** ist, daß in (b) ein Umylidierungsgleichgewicht¹⁴⁾ zwischen den folgenden, auch in Gl. (1) gekennzeichneten, korrespondierenden Säure/Base-Paaren ausgebildet wird:



Seine Verschiebung zur linken Seite beim Lösen oder bei der thermischen Behandlung von **1a–d** beinhaltet zunächst die Deprotonierung des Tetraalkylphosphoniumkations durch das anionische Manganacyl-ylid und ist begünstigt, weil das dabei rückgebildete Ylidaddukt **F** extrem labil ist und bereits durch das Solvens oder bei geringer Energiezufuhr in freies Ylid und $RC_5H_4(CO)_3Mn$ gespalten wird. Da eine Umkehrbarkeit der unter Ylidaddition und Umylidierung ablaufenden Bildungsreaktion bei Metallacyl-phosphor-yliden, die sich von den reinen Metallcarbonylen $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$)^{7, 8a, 9b)} und $Fe(CO)_5$ ^{7, 8c)} ableiten, nur in stark reduziertem Maße angetroffen wird, ist ihre Ursache im vorliegenden Fall hauptsächlich auf das im Vergleich zu CO größere σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis des Cyclopentadienylliganden zurückzuführen.

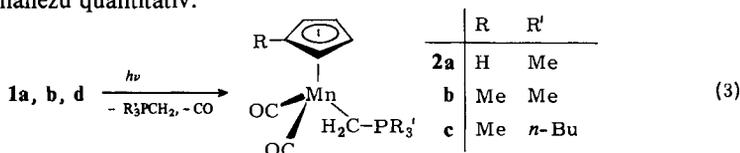
Es bedingt a) eine niedrigere Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs und damit eine geringere Stabilität des Primäraddukts **F**, b) eine hohe Elektronendichte am Mangan,

das nun verstärkt gegenüber der Acylfunktion als Elektronendonator auftritt. Die hierdurch verminderte $C_{\text{Ylid}}-C_{\text{Acyl}}-\pi$ -Wechselwirkung verleiht der Ylidfunktion des anionischen Metallacyl-phosphor-ylids eine zur Deprotonierung des Gegenions R_3P-CH_2R' hinreichende Aktivität.

B. Reaktionen der anionischen Manganacyl-phosphor-ylide 1a–d

I. Umwandlung in neutrale Ylid-Metallkomplexe

Die Phosphonium-(manganacyl-phosphor-ylide) **1a, b, d** erleiden bereits im festen Zustand bei Lichteinwirkung eine langsame Umwandlung in die goldgelben kristallinen Ylidkomplexe **2a–c**. Diese sind präparativ am vorteilhaftesten durch photochemische Behandlung einer benzolischen Suspension der Phosphoniumsalze zugänglich. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.



Die in (1) und (2) formulierten Gleichgewichtsreaktionen legen den Aufbau von **2a–c** aus $R_3P=CH_2$ und $RC_5H_4Mn(CO)_3$ nahe. Das photochemisch durch CO-Abspaltung erzeugte 16-Elektronenteilchen $MeC_5H_4Mn(CO)_2$ wird dabei sofort durch das ylidische System abgesättigt; die Reaktanden werden nach Maßgabe ihres Verbrauchs laufend aus den Phosphonium-manganacylaten nachgebildet. Für die direkte Umwandlung von **1a–d** in **2a–c** läßt sich kein sinnvoller Weg skizzieren. Außerdem reagiert Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan mit dem Ylid $Me_3P=CHSiMe_3$, dessen Carbanionaktivität nicht zu einer Acylatbildung ausreicht, unter photolytischen Bedingungen ebenfalls quantitativ zum entsprechenden Ylidkomplex $C_5H_5(CO)_2Mn-CH(SiMe_3)-PMe_3$ ¹⁶.

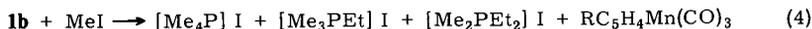
Die direkte Ylidkomplexbildung nach (3) zeichnen geringer Aufwand und hohe Ausbeute aus. Dies gilt vor allem im Vergleich zu der kürzlich beschriebenen Umsetzung von $Me_3P=CH_2$ mit dem getrennt erzeugten Mangankomplex $C_5H_5(CO)_2Mn(THF)$, die nur 18% **2b** liefert, ohne daß offenbar weitere Produkte entstehen¹⁵.

II. Umsetzung mit Methylierungsreagenzien

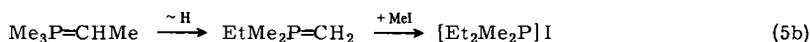
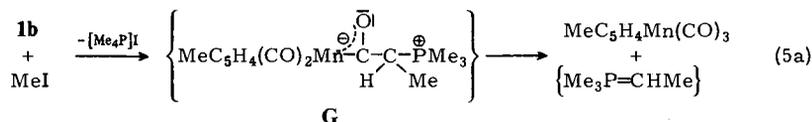
Die als Tetraalkylphosphoniumsalze isolierten anionischen Manganacyl-phosphor-ylide **1a–d** verfügen mit dem Acylsauerstoff (a) und dem Ylidkohlenstoff (b) über zwei nucleophile Zentren, die im Prinzip für eine Reaktion mit Kohlenstoff-Elektrophilen zur Verfügung stehen. Sie stellen neuartige ambidente Anionen dar, wobei im Sinne der Pearsonschen Theorie¹⁷) (a) als eine „harte“, (b) als eine „weiche“ Base zu klassifizieren ist. Da bei der Alkylierung ambidenter Spezies der Charakter des Kohlenstoff-Elektrophils im allgemeinen die Produktbildung entscheidend mitbestimmt¹⁸), wurden **1a–d** sowohl mit einem „weichen“ (MeI) als auch mit einem „harten“ (MeOSO₂F) Methylierungsreagenz behandelt. Aufgrund der Gleichgewichte (1) und (2) können **1a–d** lediglich im Gemisch mit freiem Ylid und $RC_5H_4Mn(CO)_3$ umgesetzt werden, was für die komplexe Produktbildung verantwortlich ist.

Fragmentierung mit Methylodid

Die Umsetzung einer Suspension von **1a, b** mit MeI in Benzol ergibt ein Gemisch der drei in Gl. (4) formulierten Tetraalkylphosphonium-iodide. Die Reaktionslösung enthält die gesamte Metallkomponente als $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$.



$[\text{Me}_3\text{EtP}]\text{I}$ entsteht durch Methylierung des aus dem Gleichgewicht stammenden Trimethylmethylenphosphorans, das dadurch weiter auf die Seite der Edukte verschoben wird. Die Bildung von $[\text{Me}_4\text{P}]\text{I}$ und $[\text{Me}_2\text{PEt}_2]\text{I}$ zeigt zweifelsfrei an, daß darüber hinaus auch eine Alkylierung des Anions erfolgt, die gemäß (5a) nur am ylidischen Kohlenstoff einsetzen kann. In der dabei kurzzeitig auftretenden Spezies **G**, die in ihrer Struktur der primären Adduktstufe **F** entspricht, findet sich das in freier Form nicht existente Ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHMe}$ an einem Carbonyl-Kohlenstoff fixiert. Wegen der geringen Carbonyl-Elektrophilie wird es spontan abgespalten und isomerisiert anschließend unter Protonentransfer zu $\text{EtMe}_2\text{P}=\text{CH}_2$, das in einem raschen Folgeschritt mit MeI das Salz $[\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}]\text{I}$ ergibt.

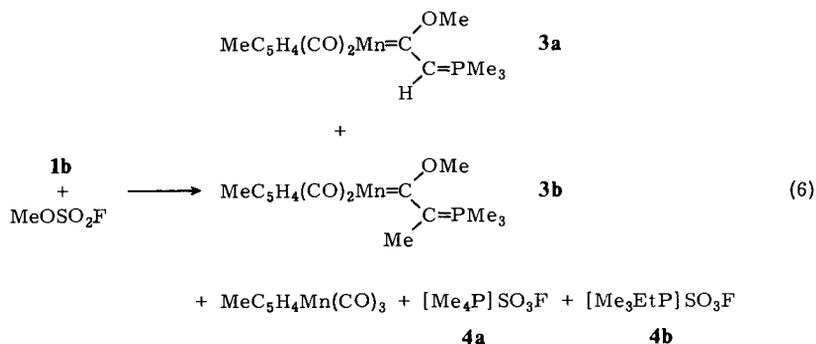


Eine *O*-Alkylierung von **1a, b** kann eindeutig ausgeschlossen werden, da diese zu einem stabilen Produkt führen würde (s. unten).

(5a) unterstreicht die bereits hervorgehobene geringe Stabilität von Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)mangan-Ylid-Addukten.

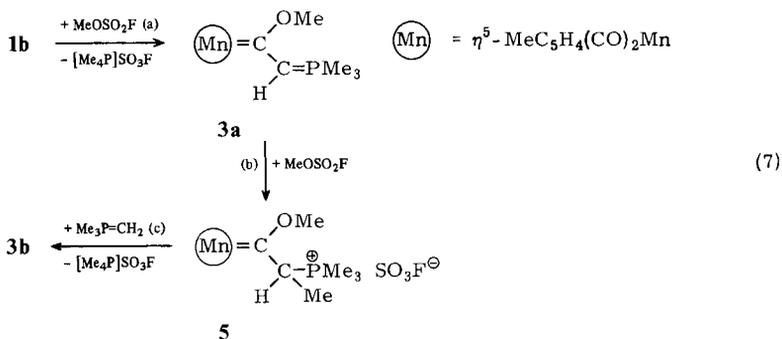
Umwandlung in neutrale „Ylidcarben“-Komplexe mit Fluorsulfonsäure-methylester

Reaktionen, bei denen das Manganacyl-phosphor-ylid-Gerüst intakt bleibt, lassen sich mit dem harten Alkylierungsreagenz MeOSO_2F realisieren, das bevorzugt den Acylsauerstoff angreift.



So liefert das in einer geringen Menge Pentan suspendierte **1b** bei -60°C (diese Reaktionsbedingungen garantieren die geringste Eigendissoziation) mit einer äquimolaren Menge MeOSO_2F die beiden „Ylidcarben“-Komplexe **3a, b**, außerdem die Phosphoniumsalze **4a** und **4b**, von denen **4b** durch Methylierung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ entsteht. **3a** und **b** können nicht vollständig aufgetrennt werden.

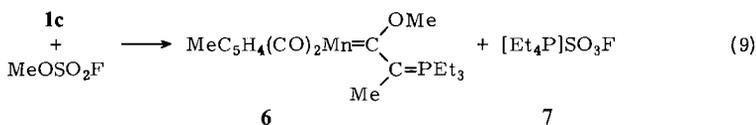
Mechanistisch läßt sich diese Produktbildung so interpretieren, daß das ambifunktionelle Anion von **1b** zunächst nach (7a) am harten Sauerstoff zu **3a** methyliert wird. **3a** setzt sich dann teilweise mit weiterem Alkylierungsagens zum (Phosphonioethyl)-methoxycarben-Komplex **5** um, der bei dieser Reaktionsführung eine nicht isolierbare Zwischenstufe darstellt, da er von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (gebildet aus **1b** nach (1)) sofort zu **3b** deprotoniert wird.



5 ist aus **1b** bei Verwendung einer doppelmolaren Menge an Fluorsulfonsäuremethylester erhältlich. Es kann nach (7c) mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zu **3b** deprotoniert werden, wobei man zur Umgehung der verlustreichen Gewinnung von analysenreinem **5** zweckmäßig das Salzgemisch aus Gl. (8) einsetzt. Eine exakte Ermittlung der Anteiligkeit von **5** ist nicht unbedingt erforderlich, da „Ylidcarben“-Komplexe im Gegensatz zu den Fischer-Carbenkomplexen^{19a,b,20} keine Reaktion mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ eingehen. Wie bei den Metallacyl-yriden **1a–d** deutet dieser Befund auf eine drastisch reduzierte Elektrophilie der verbleibenden CO-Liganden und des metallständigen sp^2 -Kohlenstoffs hin.

Trotz weitgehender Variation von Solvens, Temperatur und Konzentration ist es bisher nicht gelungen, die sukzessive Methylierung des Acylsauerstoffs von **1b** und des Ylidkohlenstoffs von **3b** auf der ersten Reaktionsstufe anzuhalten.

Dies ist erst beim Triethylethyliden-Homologen **1c** möglich, das dann aber glatt und in guten Ausbeuten das *O*-methylierte Produkt **6** ergibt.



Die nun eindeutige Reaktionstendenz kann auf eine sterische Abschirmung des Ylidzentrums und eine induktive Verstärkung der negativen Ladungsdichte am Acylsauer-

stoff durch den Methyliganden zurückgeführt werden. Ausschlaggebender Faktor ist u.E. jedoch die ausgeprägte Stabilisierung der Phosphonioenolat-Struktur im Acyl-ylid **1c** durch die induktiv besonders gut donierenden Ethylgruppen.

C. Spektroskopische Befunde

I. Tetraalkylphosphonium-(manganacyl-phosphor-ylide) **1a–d**

Die spektroskopische Charakterisierung der Phosphoniumsalze **1a–d** wird zwar durch die sowohl in reinem Zustand als auch in Lösung außerordentlich leicht ablaufende Dissoziation nach (1) und (2) erschwert, trotzdem kann aus den im Gemisch mit den Ausgangskomponenten aufgenommenen Spektren genügend Information für eine zweifelsfreie Absicherung ihrer Struktur gezogen werden. Brauchbare IR-Spektren im Carbonylvalenzschwingungsbereich werden beim Vermessen von **1a, b** in Nujol bzw. von reinem **1c, d** erhalten. Es finden sich jeweils eine νCO_s - und eine νCO_{as} -Bande für die Metallcarbonylgruppen bei extrem niederen Wellenzahlen, was auf eine ungewöhnlich hohe Ladungsdichte am Mangan hinweist. Diese resultiert aus der negativen Gesamtladung des Metallacyl-ylids und dem hohen Donorvermögen der $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'$ -Einheit. Die Valenzschwingungsabsorption der Acylgruppe kann nicht identifiziert werden. Sie fällt vermutlich in den Bereich der CH-Deformationsschwingungen.

Da sich festes **1a, b** nur unter völliger Rückbildung der Ausgangskomponenten lösen läßt, beschränkte sich die NMR-spektroskopische Untersuchung auf die bei Raumtemperatur flüssigen Vertreter **1c, d**. Diese zeigt, daß nach (2) hergestelltes **1d** mit $\text{MeC}_3\text{H}_4(\text{CO})_3\text{Mn}$ und $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$ im Verhältnis 4:1:1 vorliegt und daß die breiten ^1H -NMR-Resonanzen seiner Methylcyclopentadienyl-Einheit bei deutlich tieferem Feld liegen als die des Ausgangskomplexes. Zusatz von ca. 10% C_6D_6 erniedrigt die Probenviskosität hinreichend, um die Signale gut aufzulösen; gleichzeitig wandern die MeC_3H_4 -Resonanzen zu höheren Feldstärken, und das Gleichgewicht verändert sich nach 2:3:3.

Besondere Aussagekraft im Zusammenhang mit der Struktur kommt dem Dublett-signal des Ylidprotons von **1d** zu, dessen leichte Verbreiterung Folge eines Protonenkatalysierten Austauschs²¹⁾ sein dürfte. Bemerkenswert im Vergleich zu den Ylidprotonen von $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ²²⁾ ist vor allem seine drastische Tieffeldverschiebung in die Nähe des Bereichs vinylicher Protonen und die große Kopplungskonstante J_{HCP} , die sich nur im Sinne einer ausgeprägten Delokalisierung der ylidischen Ladung durch den Metallacyl-Liganden interpretieren lassen. Diese Aussage wird gestützt durch die ^{13}C -NMR-Spektren von **1c, d**, die die Resonanz des Ylidkohlenstoffs bei extrem niedrigen Feldstärken zeigen. Der Vergleich von **1c** mit dem Ylid $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ ²³⁾ ergibt ein $\Delta\delta\text{C}_{\text{Ylid}}$ von 70 ppm, außerdem fällt die Kopplung J_{PC} dem Betrag nach von 113 auf 74 Hz, und der Kohlenstoff der ylidständigen Methylgruppe erfährt eine paramagnetische Verschiebung von ca. 20 ppm. Die Kohlenstoffe der Ethyl- und Butyl-Einheiten zeigen die für diese Gruppierungen typischen Parameter²⁴⁾. Der Acylkohlenstoff erscheint bei noch tieferen Feldstärken als in Ketonen mit mesomeriefähigen Liganden²⁵⁾ bzw. Metall-Acylkomplexen mit elektronenreicher Metallgruppierung²⁶⁾.

Insgesamt unterstreichen diese Befunde die auch aus der Reaktivität der anionischen Manganacyl-ylide abgeleiteten Vorstellungen, daß das metallische Zentrum hinsichtlich

Tab. 1 (Fortsetzung)

2c: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 4.4$, (m, 4H, C_5H_4), 1.98 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_5\text{H}_4$), 1.8–0.7 (m, 27H, PBu), –0.26 (d, $J_{\text{HCP}} = 12.4$ Hz, 2H, H_2CP). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 239.8$ (s, CO), 98.2, 83.4, 82.6, 13.7 (Ring- C_1 , $-\text{C}_{2,5}$, $-\text{C}_{3,4}$, $-\text{CH}_3$), –22.9 (d, $J_{\text{CP}} = 27.9$ Hz, H_2CP). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 43.1$. – IR (C_6H_6): $\nu\text{CO} = 1875, 1800\text{ cm}^{-1}$.

3a^{e, f}: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 4.73$ (d, $^2J_{\text{HCP}} = 34$ Hz, 1H, HC=P), 4.49 (m, 2H, Ring- $\text{H}_{2,5}$), 4.39 (m, 2H, Ring- $\text{H}_{3,4}$), 4.04 (s, 3H, H_3CO), 1.96 (s, 3H, Ring- CH_3), 0.74 (d, $^2J_{\text{HCP}} = 13.6$ Hz, 9H, CH_3P). – IR (Benzol): $\nu\text{CO} = 1897$ (vs), 1827 (vs) cm^{-1} .

3b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.49$ (m, 2H, Ring- $\text{H}_{2,5}$), 4.39 (m, 2H, Ring- $\text{H}_{3,4}$), 4.00 (s, 3H, H_3CO), 2.28 (d, $^3J_{\text{HCCP}} = 16.2$ Hz, 3H, H_3CC), 1.94 (s, 3H, Ring- CH_3), 0.80 (d, $^2J_{\text{HCP}} = 13.2$ Hz, 9H, CH_3P). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 257.6$ (d, $^2J_{\text{CCP}} = 7.8$ Hz, C_{Carben}), 236.2 (s, CO), 101.9, 82.5, 81.1, 14.4 (Ring- C_1 , $-\text{C}_{2,5}$, $-\text{C}_{3,4}$, $-\text{CH}_3$), 90.6 (d, $J_{\text{CP}} = 69.9$ Hz, C_{Ylid}), 58.1 (s, H_3CO), 17.8 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 18.8$ Hz, H_3CC), 13.0 (d, $J_{\text{CP}} = 52.2$ Hz, H_3CP). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.49$. – IR (Benzol): $\nu\text{CO} = 1898$ (vs), 1830 (vs) cm^{-1} .

5: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 5.02$ (m, 2H, Ring- $\text{H}_{2,5}$), 4.85 (m, 2H, Ring- $\text{H}_{3,4}$), 1.93 (s, 3H, Ring- CH_3), 4.36 (s, 3H, H_3CO), 1.7 (dq, $^3J_{\text{HCC}} = 7.6$, $^2J_{\text{HCP}} = 12.2$ Hz, 1H, HCP), 1.33 (dd, $^3J_{\text{HCCP}} = 23.0$ Hz, 3H, H_3CCP), 1.72 (d, $^2J_{\text{HCP}} = 14.2$ Hz, 9H, H_3CP). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 29.9$. – IR (THF): $\nu\text{CO} = 1960, 1895\text{ cm}^{-1}$.

6: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.57$ (m, 2H, Ring- $\text{H}_{2,5}$), 4.41 (m, 2H, Ring- $\text{H}_{3,4}$), 4.04 (s, 3H, H_3CO), 2.28 (d, $^3J_{\text{HCCP}} = 13.8$ Hz, 3H, H_3CC), 2.09 (s, 3H, Ring- CH_3), 1.2 (dq, $^2J_{\text{HCP}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{HCC}} = 8.0$ Hz, 6H, H_2CP), 0.58 (dt, $^3J_{\text{HCCP}} = 18.0$ Hz, 9H, CH_2CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 258.2$ (d, $^2J_{\text{CCP}} = 8.9$ Hz, C_{Carben}), 236.0 (s, CO), 100.6, 83.0, 81.4, 14.5 (Ring- C_1 , $-\text{C}_{2,5}$, $-\text{C}_{3,4}$, $-\text{CH}_3$), 84.3 (d, $J_{\text{CP}} = 64.4$ Hz, C_{Ylid}), 58.2 (s, H_3CO), 18.8 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 15.5$ Hz, H_3CC), 15.0 (d, $J_{\text{CP}} = 53.3$ Hz, CH_2P), 6.2 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 4.4$ Hz, CH_3CH_2). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 17.3$. – IR (Benzol): $\nu\text{CO} = 1896, 1828\text{ cm}^{-1}$.

a) ^{13}C - und ^{31}P -NMR ^1H -entkoppelt. – b) Im Gemisch mit dem Ausgangs-Ylid und $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ vermessen. br = Signal mit hoher Halbwertsbreite. – c) Ring = MeC_5H_4 . – d) Signal infolge Protonenaustausch zwischen dem Phosphonium-Kation $[\text{Et}_4\text{P}^+]$ bzw. $[\text{n-Bu}_3\text{PMe}^+]$ und dem korrespondierenden Phosphor-ylid (aus Dissoziation) stark verbreitert. – e) Vermessen im Gemisch mit wenig **3b**. – f) Willkürliche Zuordnung Ring- $\text{H}_{2,5}$ und $-\text{H}_{3,4}$ bei **3a, b, 5, 6**.

II. Phosphor-ylid-Komplexe 2a–c

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ylid-Komplexe **2a–c** zeigen die Protonen am koordinierten Carbanion im Vergleich zum freien Ylid bei etwas höheren Feldstärken. Gleichzeitig erhöht sich der Betrag der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HCP}}$ beträchtlich, was belegt, daß der Ylidkohlenstoff eine Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 erfährt und seine Ladung vollständig auf das Übergangsmetall überträgt³⁰⁾. Die bei hohen Feldstärken auftretende ^{13}C -Resonanz des koordinierten Methylenkohlenstoffs und seine gegenüber dem freien Zustand um ca. 60 Hz erniedrigte Kopplungskonstante J_{PC} ^{30a,c)} sind in gleicher Weise zu interpretieren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebung der *P*-Methylgruppen von **2a, b** und die Größe ihrer Kopplungen $^2J_{\text{HCP}}$ und J_{CP} sprechen eindeutig für das Vorliegen von vierfach koordiniertem Phosphor mit stark positiver Ladung. Im Einklang damit unterscheiden sich die ^{31}P -Werte von **2a–c** nicht wesentlich von denen der Phosphonium-Kationen $[\text{R}_3\text{PMe}]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Et, n-Bu}$)^{26–28,31)}. Die Protonen des Cyclopentadienylrings von **2b, c** liefern ein Multipllett vom AA'BB'-Typ.

Die IR-Spektren von **2a–c** in Benzol zeigen für die symmetrische und antisymmetrische CO-Valenzschwingung jeweils eine Bande nahezu gleicher Intensität bei relativ

niederen Wellenzahlen. Trialkylalkylydenphosphorane entwickeln auch in den vorliegenden Ylid-Komplexen eine Donorfähigkeit gegenüber dem metallischen Zentrum, die die von Trialkylphosphanen noch ganz erheblich übertrifft³²⁾.

Die *massenspektroskopischen Untersuchungen* liefern den Molekülpeak mit mittlerer Intensität. Das durch Eliminierung der beiden CO-Liganden gebildete Fragment besitzt in allen Fällen höchste Intensität. Es wird stets der gesamte ylidische Substituent abgespalten.

III. „Ylidcarben“- und Phosphoniocarben-Komplexe **3a, b, 5, 6**

Aus dem Vergleich der NMR-Daten der Ylidcarben-Komplexe **3a, b, 6** mit denen der Carben-Komplexe **5** und $C_5H_5(CO)_2Mn = C(OMe)Me^{33)}$ sowie der Ylide $Me_3P = CH_2^{34)}$ und $Et_3P = CHMe^{23)}$ leitet sich ein außerordentlich starker Abbau der ylidischen Carbanionladung durch den metall-gebundenen sp^2 -Kohlenstoff ab. Im einzelnen äußert sich diese Wechselwirkung in den folgenden Befunden.

1. Die 1H -Resonanz des Ylidprotons von **3a** bzw. der Methylgruppe an der Carbanionfunktion von **3b, 6** zeichnet sich gegenüber der analogen Resonanz von $Me_3P = CH_2$ und $Et_3P = CHMe$ durch eine Tieffeldverschiebung von 6 (!) bzw. 3 ppm aus. Außerdem vergrößert sich im Fall von **3a** die Kopplung J_{HCP} von 7 auf 34 Hz. Bei **5** zeigen die Parameter der Substituenten an der $C_{Carben} - C - P$ -Kohlenstoffbrücke die für Tetraalkylphosphonium-Einheiten typischen Werte.

2. Während das Signal des „Ylidkohlenstoffs“ von **3a, b, 6** gegenüber dem der freien Ylide um ca. 90 ppm zu tiefem Feld verschoben ist, ist der „Carbenkohlenstoff“ von **3b** um 80 ppm stärker abgeschirmt als im echten Carbenkomplex $C_5H_5(CO)_2Mn = C(OMe)Me^{33)}$. Die Verschiebungswerte dieser beiden Kohlenstoffatome entsprechen damit denen von C_α und C_β metallgebundener Vinylgruppen²⁰⁾. Da gleichzeitig die OMe-Resonanz um 4 ppm diamagnetisch verschoben ist, bedeutet dies, daß der ylidische Ligand hauptsächlich für die elektronische Absättigung des Carbenkohlenstoffs sorgt und der Ethersauerstoff hierzu nicht herangezogen wird (vgl. hierzu Strukturdiskussion von **3b**). $J_{PC(Ylid)}$ ordnet sich mit 65 – 70 Hz zwischen dem Wert von Me_4P^\oplus (55 Hz) und $Me_3P = CH_2$ (90 Hz) ein. Eine Interpretation dieser Konstanten ist jedoch schwierig, da neben elektronischen auch strukturelle Parameter wie die Veränderung des Winkels $P = C - C$ - in sie miteingehen können.

3. Die ν_{CO} -Banden von **3a, b, 6** liegen um ca. $70 - 90\text{ cm}^{-1}$ tiefer als in $C_5H_5(CO)_2Mn = C(OMe)Me^{33)}$ bzw. **5**, d. h. die „Ylidcarbenkomplexe“ besitzen ein elektronreicheres Metallzentrum. Dies ist insofern eine Ergänzung und Bestätigung der Ergebnisse von 1. und 2. als hieraus hervorgeht, daß auch das Metallzentrum nur als ausgesprochen schwacher π -Donor gegenüber dem sp^2 -Kohlenstoff fungiert.

4. Die ^{31}P -Resonanz von **5** ist verglichen mit der korrespondierenden Base **3b** um 32 ppm zu hohem Feld verschoben und entspricht in ihrem Wert dem des Kations Me_4P^\oplus . Die Me_3PCHMe -Einheit von **5** entfällt damit zur elektronischen Absättigung des Carbenkohlenstoffs, die jetzt hauptsächlich vom Methoxy-Sauerstoff und vom Manganatom bestritten wird.

5. Die Protonen des Kohlenstoffrings treten als zwei deutlich getrennte Multiplettsignale vom AA'BB'-Typ auf. Bei **3a, b, 6** weist dies auf eine stark unterschiedliche ma-

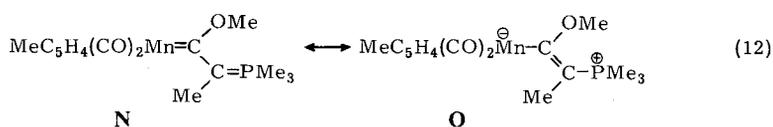
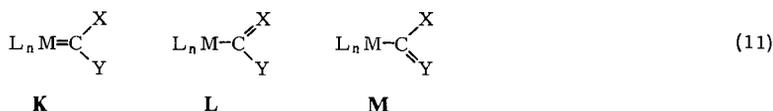
gnetische Umgebung an den einzelnen Ringpositionen hin, infolge der nachstehend erläuterten speziellen elektronischen Verhältnisse. Bei **5** dürfte das chirale C-Atom in β -Position die Ursache sein.

Insgesamt folgt aus den Spektren, daß der Bindungsanordnung C(OMe)–C(R')–PR₃ weder Carben- noch Ylidcharakter zukommt, sondern daß diese die typischen Merkmale einer Metall-Vinyl-Gruppierung aufweist. **3a, b, 6** sind daher nicht als Ylidcarben-, sondern als zwitterionische Phosphoniovinyl-Metallkomplexe zu interpretieren²⁰⁾.

Von den drei mit dem Carbenkohlenstoff verknüpften Donorzentren Metall, Ether-sauerstoff und Ylidkohlenstoff übernimmt der letztere weitgehendst dessen elektronische Absättigung. Diese Verhältnisse gelten, wie später noch gezeigt wird, außer für den gelösten auch für den festen Zustand. Im Prinzip deckt sich die elektronische Situation von **3a, b, 6** mit der der Metallacyl-ylide **1a–d** (vgl. vorstehend).

D. Diskussion der Struktur von **3b**

In Carbenkomplexen wird, wie bei Carbenium-Ionen, das zentrale sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom durch π -Wechselwirkungen mit seinen drei Substituenten elektronisch stabilisiert. Die drei Substituenten stehen in Konkurrenz zueinander, d. h. der Bindungsgrad zwischen Carbenkohlenstoff und jedem seiner drei Nachbaratome ist abhängig vom π -Donor-Vermögen aller drei Substituenten³⁵⁾. Ist einer dieser Substituenten ein wesentlich besserer π -Donor als die übrigen beiden, führt dies zu Bindungsverhältnissen, die durch die Grenzformen **K–M** beschrieben werden können (L_nM = Metallkomplexfragment; X, Y = organische Substituenten).



Im allgemeinen werden jedoch dazwischen liegende Bindungsverhältnisse angetroffen. Grenzform **K** entspricht Komplexen mit Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen, also Carbenkomplexen im engsten Sinne, und ist in Komplexen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe mit π -Aromat-Liganden weitgehend realisiert. So ist es für die Stabilität von C₅H₅- bzw. MeC₅H₄(CO)₂Mn-Carben-Komplexen nicht notwendig, daß X und/oder Y Donor-Eigenschaften besitzen. Der Mn–C(Carben)-Abstand ist folglich unabhängig von der Art der Substituenten X und Y über einen weiten Bereich (187–189 pm)^{35,36)}. Komplexe, die in Grenzform **L** oder **M** vorliegen, müssen dagegen eher als Vinylkomplexe oder deren Heteroatom-Analoga bezeichnet werden. In ihnen liegen Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen vor.

Im folgenden wird anhand von Strukturdaten gezeigt, daß **3b** hauptsächlich durch die Grenzformen **N** und **O** (entsprechend **K** und **M** mit $L_nM = \text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$, $X = \text{OMe}$ und $Y = \text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3$) charakterisiert wird und daß zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse **L** keine Rolle spielt.

1. *Die Methoxygruppe:* Der Kohlenstoff-Sauerstoff (C10–O10)-Abstand ist im Vergleich zu anderen Alkoxy-carbenkomplexen stark aufgeweitet³⁵⁾ und entspricht dem für eine $\text{C}(\text{sp}^2)$ –O-Einfachbindung zu erwartenden Wert. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe (C101) liegt 52(1) pm außerhalb der durch C10, Mn, O10 und C11 definierten „Carben-Ebene“. Beide Befunde beweisen, daß die Methoxygruppe nicht in Konjugation mit dem metallgebundenen sp^2 -Kohlenstoff steht.

2. *Der Phosphor-ylid-Substituent:* Der Abstand C10–C11 liegt mit 138.6 pm zwischen den theoretischen C–C-Einfach- und Doppelbindungs-längen. Nach Resonanzformel **O** vermindert sich dadurch der Doppelbindungsanteil der ylidischen Bindung C11–P stark. In $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{C}]_2$, mit der formalen P–C(sp^2)-Bindungsordnung von 1.33, wurden mittlere P–C(sp^2)-Abstände von 175 pm gefunden³⁷⁾, mit denen C11–P (176.6 pm) vergleichbar ist. Die Substituenten an der partiellen Doppelbindung C10–C11 sind erwartungsgemäß annähernd koplanar. Die Atome C10, C11, C12 und

Tab. 2. Atomparameter von **3b**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2a^*B_{11} + k^2b^*B_{22} + l^2c^*B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Mn	0.16057(7)	0.1783(2)	0.25	3.32(6)	4.82(8)	3.39(7)	0.47(8)	-0.10(9)	-0.6(1)
C1	0.1989()	0.361(2)	0.302(1)	5.0(6)	6.0(8)	5.4(7)	0.6(6)	0.6(6)	-1.9(6)
O1	0.2269(5)	0.482(1)	0.345(1)	7.7(6)	9.6(7)	9.5(7)	-0.3(6)	-1.9(6)	-4.1(7)
O2	0.1082(7)	0.149(2)	0.373(1)	4.7(6)	5.2(7)	4.8(7)	0.2(6)	-1.0(6)	-1.5(6)
O2	0.0774(6)	0.129(1)	0.4562(8)	9.2(7)	12.1(8)	3.7(5)	0.1(6)	2.4(5)	-0.5(5)
P	-0.0606(2)	0.3725(4)	0.0838(3)	3.5(1)	5.7(2)	4.6(1)	0.2(1)	0.1(1)	1.4(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c
C3	0.2364(7)	0.112(1)	0.113(1)	5.1(3)	H3	0.2562	0.1907	0.0543
C4	0.2686(6)	0.072(1)	0.220(1)	5.5(3)	H4	0.3159	0.1246	0.2589
C5	0.2246(7)	-0.046(1)	0.273(1)	5.7(3)	H5	0.2321	-0.0955	0.3509
C6	0.1627(6)	-0.088(1)	0.202(1)	4.9(3)	H6	0.1077	-0.1433	0.2228
C7	0.1718(6)	0.010(1)	0.100(1)	5.0(3)	H71	0.1166	-0.1104	-0.0221
C71	0.1241(9)	0.005(2)	-0.002(1)	7.2(3)	H72	0.0696	0.0565	-0.0111
C10	0.0755(6)	0.294(1)	0.1731(9)	3.7(2)	H73	0.1518	0.0577	-0.0614
O10	0.0821(5)	0.451(1)	0.1212(8)	5.5(2)	H121	-0.0765	0.1044	0.2520
C101	0.1523(7)	0.500(1)	0.066(1)	6.1(3)	H122	0.0040	0.0394	0.2657
C11	0.0008(6)	0.243(1)	0.163(1)	3.7(2)	H123	-0.0404	0.0059	0.1559
C12	-0.0304(7)	0.091(1)	0.213(1)	5.3(3)	H131	-0.0781	0.6630	0.0913
C13	-0.0803(8)	0.570(2)	0.147(1)	7.7(4)	H132	-0.0378	0.6009	0.1950
C14	-0.0315(8)	0.408(2)	-0.059(1)	7.0(4)	H133	-0.1239	0.5757	0.1808
C15	-0.1530(7)	0.281(2)	0.070(1)	6.6(3)	H141	0.0235	0.4480	-0.0686
H101	0.1627	0.4196	0.0073		H142	-0.0580	0.4996	-0.1010
H102	0.1412	0.6058	0.0266		H143	-0.0330	0.3127	-0.1114
H103	0.1923	0.5087	0.1175		H151	-0.1835	0.3322	0.1264
					H152	-0.1814	0.2836	0.0034
					H153	-0.1476	0.1653	0.0893

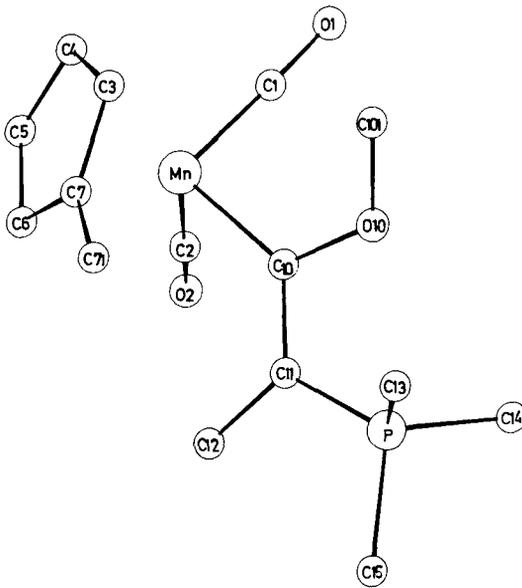


Abb. 1. Ansicht von 3b. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weglassen

Tab. 3. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in 3b

Mn-C1	172.2(13)	Mn-C10	198.7(10)
C1-O1	119.4(17)	C10-O10	140.1(13)
Mn-C2	174.8(14)	O10-C101	145.8(15)
C2-O2	113.8(17)	C10-C11	138.6(14)
Mn-C3	217.3(13)	C11-C12	145.8(15)
Mn-C4	212.2(12)	C11-P	176.6(11)
Mn-C5	213.2(12)	P-C13	177.4(16)
Mn-C6	219.5(12)	P-C14	179.5(16)
Mn-C7	223.3(12)	P-C15	179.9(13)
C1-Mn-C2	91.0(6)	C10-C11-C12	124.5(10)
C1-Mn-C10	94.3(5)	C10-C11-P	117.7(8)
C2-Mn-C10	92.6(5)	C12-C11-P	117.9(8)
Mn-C10-O10	123.5(7)	C11-P-C13	114.4(6)
Mn-C10-C11	129.0(8)	C11-P-C14	114.6(6)
O10-C10-C11	107.6(9)	C11-P-C15	111.8(6)
C10-O10-C101	120.6(9)	C13-P-C14	108.4(7)
		C13-P-C15	102.6(6)
		C14-P-C15	103.9(6)

P liegen streng in einer Ebene, von der Mn mit 6.2 (8) pm und O10 mit -10.5 (9) pm abweichen. C15 liegt ebenfalls ungefähr in dieser Ebene (13(1) pm Abweichung). Dies ist wohl, ebenso wie die leichte Verzerrung des Koordinationstetraeders am Phosphor, auf sterische Wechselwirkungen zwischen Methoxy- und Trimethylphosphan-Gruppe zurückzuführen.

3. *Das Metallkomplex-Fragment*: Der Mangan - C10-Abstand in **3b** ist mit 198.7 pm wesentlich länger als in anderen Carben-Komplexen mit gleichem Metallkomplex-Fragment (187 - 189 pm)^{35,36} und sogar noch länger als der entsprechende Abstand in $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{O})\text{Ph}]\text{NMe}_4$ ³⁸. Gegenüber diesen Verbindungen ist die Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoff (stark) vermindert, was entsprechend Resonanzform **O** eine Negativierung des Metalls und erhöhte Rückbindung zu den übrigen Liganden zur Folge hat. So ist der mittlere Mn - C(CO)-Abstand in **3b** mit 173.5 pm deutlich kürzer als etwa in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})\text{Menthyl}$ (180 pm)³⁹, in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CMe}_2$ (179.2 pm)⁴⁰ oder in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (181 pm)⁴¹.

Zwischen dem Manganatom und den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl-Rings werden leicht unterschiedliche Abstände gefunden, die bei den zum Carbenkohlenstoff „*trans*“-ständigen Atomen C4 und C5 am kürzesten (212.2 und 213.2 pm), bei dem „*cis*“-ständigen Atom C7 am längsten (223.3 pm) sind. Dieser *trans*-Effekt wurde schon früher bei (π -Aromat)-substituierten Carbenkomplexen, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei **3b**, beobachtet^{35,39}.

Die „Carben“-Ebene ist annähernd parallel zum Cyclopentadienyl-Ring. Bei Carbenkomplexen bietet diese Anordnung ungünstigere Überlappungsmöglichkeiten des Carbenkohlenstoffs mit den Metallorbitalen⁴². In **3b** ist aber die Rotationsbarriere bezüglich der M - C-Bindung wegen der starken Verminderung des M - C-Bindungsgrades so deutlich reduziert, daß sterische Faktoren die relative Stellung der Metall- und Kohlenstoff-Einheit zueinander bestimmen^{42a}.

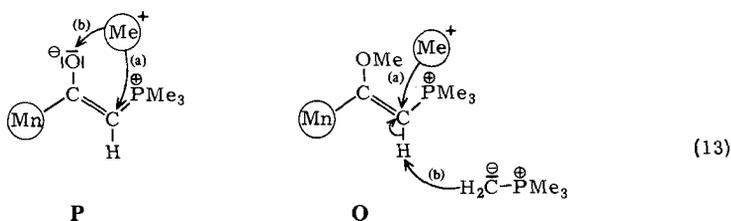
E. Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit dokumentiert, daß Trialkylalkylidenphosphorane in der Lage sind, sich an den Carbonylkohlenstoff von Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen zu addieren. Die hierbei resultierenden Addukte werden durch rasche Umylidierung in die „stabileren“ Tetraalkylphosphonium-(metallacyl-phosphor-ylide) übergeführt. Der Umylidierungsschritt ist ein Gleichgewicht, was zusammen mit der Instabilität des Primäraddukts die vollständige Reversibilität ihrer Bildung bedingt (vgl. Gleichungen (1), (2)).

Diese Eigenschaft ist charakteristisch für anionische Metallacyl-phosphor-ylide mit einem Tetraalkylphosphonium-Gegenion, die den spektroskopischen Daten zufolge in der Metall-phosphonio-enolat-Grenzform vorliegen. Trotzdem wollen wir an der von uns vorgeschlagenen Bezeichnung Metallacyl-phosphor-ylide festhalten, um damit die strukturelle Verwandtschaft dieser Spezies zu den lange bekannten und gut untersuchten Acetyl-Yliden hervorzuheben¹¹.

Die negativ geladenen Metallacyl-phosphor-ylide zeigen ein ambidenten Reaktionsverhalten gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen (**P**). Während mit MeI bevorzugte

C-Alkylierung zu einem rasch fragmentierenden Addukt erfolgt (a), erhält man mit MeOSO_2F unter O-Alkylierung stabile „Methoxy(ylidcarben)“-Komplexe (b).



Diese sind, sofern sie eine wasserstoffsubstituierte „Ylidfunktion“ aufweisen, nach **Q** zu Phosphoniocarben-Komplexen methylierbar (a) und mit Trialkylalkydenphosphoranen gezielt zu C-methylierten Vertretern deprotonierbar (b). Aus den spektroskopischen und strukturanalytischen Daten folgt eine extensive Übertragung der Carbanionladung zum metallständigen sp^2 -Kohlenstoff unter Aufbau einer C–C-Doppelbindung. Die auf dem Wege Ylidaddition, Umylidierung und O-Alkylierung hergestellten Verbindungen **3a, b**, **6** sind daher nicht als Phosphor-ylid-carben-, sondern als Phosphoniovinyl-Metallkomplexe aufzufassen (!), was deren völlige Inaktivität gegenüber den stark nucleophilen Trialkylalkydenphosphoranen verständlich macht.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt den Herren Dr. *W. Buchner* und *C. P. Kneis* für die Vermessung der ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren, Frau *M. Rothenburger* für die Durchführung der analytischen Bestimmungen. Der Fa. *Höchst AG, Werk Knapsack*, danken wir für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt. – ^1H -NMR: Varian T 60 (TMS int.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WM Cryospec W 400 und Bruker WH 90 bei 26.636 bzw. 40.5 MHz (Fourier-Transform; Standard TMS bzw. H_3PO_4 ext.). – IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 457. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillaren, unkorrigiert). – Ausgangsmaterialien: Die Ylide $\text{Me}_3\text{PCH}_2^{27}$, $\text{Et}_3\text{PCHMe}^{27}$, $n\text{-Bu}_3\text{PCH}_2^{22}$ und der Übergangsmetallkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^{43}$ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. MeOSO_2F , MeI und $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden käuflich erworben.

1. *Tetramethylphosphonium-(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl- bzw. η^5 -methylcyclopentadienyl)-[η^1 -2-(trimethylphosphoranylid)acetyl]manganat(I-)* (**1a** bzw. **1b**): Zu einer Lösung von 0.27 g (1.3 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/0.87$ g (4.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 30 ml Pentan werden bei 25°C unter kräftigem Rühren langsam 0.23 g (2.6 mmol)/0.72 g (8.0 mmol) Me_3PCH_2 in 15 ml Pentan getropft. Der unmittelbar ausfallende, voluminöse, eigelbe Niederschlag von **1a/1b** wird nach 20 min unter Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0°C abgefrittet, mit 20 ml eiskaltem Pentan gewaschen und bei 25°C kurz i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.46 g (93%)/1.45 g (91%), Schmp. $140/114^\circ\text{C}$ (unter Dissoziation in Me_3PCH_2 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$).

1a: $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{MnO}_3\text{P}_2$ (384.3) Ber. C 50.01 H 7.08 Gef. C 49.12 H 7.30

1b: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{MnO}_3\text{P}_2$ (398.3) Ber. C 51.26 H 7.34 Gef. C 47.09 H 7.57

Aufgrund des extrem pyrophoren Charakters konnten von **1b** keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden.

2. *Tetraethylphosphonium*-{dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)[η^1 -2-(triethylphosphoranyliden)propionyl]manganat(I-)} (**1c**) und *Tributylmethylphosphonium*-{dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)[η^1 -2-(tributylphosphoranyliden)acetyl]manganat(I-)} (**1d**): 0.87 g (4.0 mmol) flüssiges $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden bei 25°C tropfenweise mit 1.17 g (8.0 mmol) reinem $\text{Et}_3\text{PCHMe}/1.73$ g (8.0 mmol) *n*- Bu_3PCH_2 versetzt. Das Produktgemisch verdickt sich sofort zu einem orangebraunen Öl. Bei Zugabe von 2 ml Pentan und gleichzeitigem Kühlen auf -78°C kristallisiert intensiv gelbes **1c/1d**, das bei Raumtemp. ölige Konsistenz annimmt. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit von **1c,d** und ihrer äußerst leichten Dissoziation in die Ausgangskomponenten wurde von einer analytischen Untersuchung abgesehen.

3. *Umsetzung von 1a/1b mit Methylidid*: Aus 0.62 g (3.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/0.87$ g (4.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 0.54 g (6.0 mmol)/0.72 g (8.0 mmol) Me_3PCH_2 hergestelltes **1a/1b** wird bei -78°C als Suspension in 10 ml Pentan mit 20 mg (14.1 mmol)/28 mg (20.0 mmol) MeI versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird 1 h bei dieser Temp. gerührt und anschließend langsam auf 25°C erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus $[\text{Me}_4\text{P}]\text{I}$, $[\text{Me}_3\text{PEt}]\text{I}$ und $[\text{Me}_2\text{PET}_2]\text{I}$ zusammensetzt^{21,22}. Gesamtmenge: 1.36/1.82 g. Die Lösung enthält 0.50 g (81%) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/0.65$ g (74%) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$.

4. *Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylmethylenphosphoran)mangan (2a) und Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(trimethylmethylenphosphoran)mangan (2b)*: Eine aus 0.22 g (1.1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3/0.87$ g (4.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 0.13 g (1.4 mmol)/0.47 g (4.5 mmol) Me_3PCH_2 in 20/50 ml Benzol gebildete Suspension von **1a/1b** wird bei Raumtemp. unter intensivem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) 12 h bestrahlt. Durch regelmäßiges Belüften mit N_2 und Evakuieren auf ca. 200 Torr wird das entstehende Kohlenmonoxid entfernt. Nach Einengen auf 20/10 ml, Zugabe von 40/20 ml Pentan, Abfiltrieren des goldgelben, kristallinen Niederschlags und Trocknen i. Vak. werden 0.27 g (92%) **2a/0.99** g (89%) **2b** erhalten, Schmp. 110°C/72°C (Lit.¹⁵) 99–100°C).

2a: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{MnO}_2\text{P}$ (266.2) Ber. C 49.63 H 6.06
Gef. C 49.28 H 6.14 Molmasse 266 (MS, bez. auf ^{55}Mn)

2b: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{MnO}_2\text{P}$ (280.2) Ber. C 51.44 H 6.47
Gef. C 51.71 H 6.03 Molmasse 280 (MS, bez. auf ^{55}Mn)

5. *Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(tributylmethylenphosphoran)mangan (2c)*: Analog zu 4. werden 0.87 g (4.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 0.86 g (4.0 mmol) *n*- Bu_3PCH_2 in 40 ml Benzol 8 h mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Extrahieren des festen Rückstandes mit 20 ml Pentan werden durch Ausfrieren bei -40°C 1.21 g (74%) braunes, kristallines **2c** vom Schmp. 44°C gewonnen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{MnO}_2\text{P}$ (406.4) Ber. C 62.06 H 8.93
Gef. C 61.98 H 8.95 Molmasse 406 (MS, bez. auf ^{55}Mn)

6. *Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(methoxy(trimethylphosphoranyliden)methyl)carben}mangan (3a) und Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(methoxy[1-(trimethylphosphoranyliden)ethyl]carben}mangan (3b)*: Die Suspension von 1.45 g (3.64 mmol) frisch dargestelltem **1b** in 15 ml Pentan wird bei -60°C unter Rühren tropfenweise mit 0.42 g (3.64 mmol) MeOSO_2F versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temp. läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen. Der gelbe kristalline Niederschlag wird abgefrittet und zur Extraktion von anhaftendem $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird viermal mit je 10 ml Benzol extrahiert, wobei ein farbloser, aus $[\text{Me}_4\text{P}]\text{SO}_3\text{F}$ (**4a**) und $[\text{Me}_3\text{EtP}]\text{SO}_3\text{F}$ (**4b**) beste-

hender Rückstand verbleibt [0.69 g (100%, bez. auf eingesetztes **1b**), davon ca. 90% $[\text{Me}_3\text{P}]\text{SO}_3\text{F}$, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt]. Die vereinigten Benzolextrakte werden i. Vak. auf 20 ml eingengt und mit 40 ml Pentan **3a** und **3b** gemeinsam gefällt. Der kristalline Niederschlag wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.73 g (62%) ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch **3a**: **3b** = 5:1). **3a, b** können weder durch fraktionierte Fällung (Zugabe von Pentan zu einer Benzollösung und Abkühlen auf -20°C), noch durch Sublimation bei 60°C (10^{-4} Torr) getrennt werden.

4a: Schmp. 271°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.78$ (d, $J = 14.6$ Hz, CH_3P). – $^{31}\text{P-NMR}$: (CD_3NO_2 bzw. CD_3CN): $\delta = 23.04$ bzw. 23.73 . – IR (CH_3CN): 1308 (sh), 1283 (vs), 1068 (m), 985 (s), 774 (w), 716 (s), 583 cm^{-1} (m).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{FO}_3\text{PS}$ (190.2) Ber. C 25.26 H 6.36 Gef. C 25.21 H 5.99

4b: Schmp. 181°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 2.34$ (dq, $^2J_{\text{HCP}} = 13.5$, $^3J_{\text{HCC}} = 7.2$ Hz, 2H , H_2CP), 1.96 (d, $^2J_{\text{HCP}} = 14.4$ Hz, 9H , H_3CP), 1.37 (dt, $^3J_{\text{HCCP}} = 19.5$ Hz, 3H , $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CP}$). – $^{13}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 27.94$. – IR (CH_3CN): 1308 (sh), 1282 (vs), 1068 (m), 988 (sh), 974 (s), 774 (w), 716 cm^{-1} (s).

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{FO}_3\text{PS}$ (204.2) Ber. C 29.41 H 6.91 Gef. C 29.07 H 6.72

7. *Dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)(methoxy[1-(trimethylphosphonio)ethyl]carben)mangan-fluorsulfonat (**5**): Aus 1.31 g (6.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 1.08 g (12.0 mmol) Me_3PCH_2 nach 1. hergestelltes **1b** wird in 15 ml Pentan suspendiert, auf -78°C gekühlt und mit 1.37 g (12.0 mmol) MeOSO_2F versetzt. Nach 1 h Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt. Die in Benzol unlöslichen Reaktionsprodukte **5**, **4a** und **4b** werden abgetrennt (Gesamtmenge 3.15 g). Es wird dreimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 30 ml THF/Acetonitril (2:1) werden 0.92 g (32%) reines **5** erhalten, Schmp. 99°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{FMnO}_6\text{PS}$ (436.3) Ber. C 40.93 H 5.32 Gef. C 40.93 H 5.32

8. *Reindarstellung von 3b*: Um die bei der Gewinnung von reinem **5** auftretenden Verluste zu vermeiden, wird das in 7. erhaltene Salzgemisch direkt in 40 ml Benzol aufgeschlämmt und bei 8°C tropfenweise mit 0.54 g (6.0 mmol) Me_3PCH_2 in 10 ml Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren werden unlösliches **4a** und **4b** (1.12 g, 98%) abgefrittet, die klare Reaktionslösung wird i. Vak. auf 15 ml eingengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Bei 0°C kristallisiert gelbes **3b**, Ausb. 1.10 g (54%), Schmp. 115°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{MnO}_3\text{P}$ (336.25) Ber. C 53.58 H 6.59
Gef. C 53.03 H 6.71 Molmasse 336 (MS, bez. auf ^{55}Mn)

9. *Dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)(methoxy[1-(triethylphosphoranyliden)ethyl]carben)mangan (**6**): 2.04 g (4.0 mmol) öliges **1c** werden bei -30°C nach Überschichten mit 5 ml Pentan mit 0.46 g (4.0 mmol) MeOSO_2F versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temp. ist ein flockiger, gelber Niederschlag entstanden. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt dann noch weitere 40 min. Der Niederschlag wird abgefrittet und dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Nach mehrfachem Extrahieren mit insgesamt 40 ml Benzol verbleiben 0.96 g (98%) $[\text{Et}_4\text{P}]\text{SO}_3\text{F}$ (**7**), das analytisch und spektroskopisch identifiziert wird. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. auf ca. 15 ml eingengt und langsam mit 30 ml Pentan versetzt. Dabei fällt **6** in Form intensiv gelber Kristalle aus, die auf einer Fritte gesammelt und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.01 g (67%), Schmp. 84°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{MnO}_3\text{P}$ (378.3) Ber. C 57.14 H 7.46
Gef. C 57.35 H 7.35 Molmasse 378 (MS, bez. auf ^{55}Mn)

7: Schmp. 179°C. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.13 (dq, ²J_{HCP} = 13.4, ³J_{HCCH} = 7.8 Hz, 8H, H₂CP), 1.18 (dt, ³J_{HCCP} = 18.2 Hz, 12H, CH₃). – ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 40.27. – IR (Nujol): 1285 (vs), 1060 (s), 1040 (sh), 1020 (m), 900 (s), 805 (m), 790 (m), 780 (m), 704 cm⁻¹ (s, br).

C₈H₂₀FO₃PS (246.3) Ber. C 39.01 H 8.19 Gef. C 39.12 H 8.21

Röntgenstrukturanalyse von 3b^{a)}

3b: orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2₁ (*Z* = 4), *a* = 1770(1), *b* = 795.4(3), *c* = 1187.7(6) pm; *V* = 1672 · 10⁶ pm³; *d*(ber.) = 1.34 g/cm³. Auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer wurden 1449 unabhängige Reflexe im Bereich 2° ≤ 2Θ ≤ 49° gemessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 71.069 pm). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 1077 Strukturfaktoren (*F*₀ = 3.9σ) erhalten, die für die weiteren Berechnungen verwendet wurden. Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode; die Wasserstoffatom-Lagen wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, teils nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Atomparameter (die Wasserstoff-Parameter wurden konstant gehalten) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen *R* = 0.066 und *R*_w = 0.065. Die Atomformfaktoren für ungeladene Atome wurden den International Tables entnommen. In Tab. 2 sind die Atomparameter, in Tab. 3 wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls.

^{a)} Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50208, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Blau, W. Malisch und P. Weikert, Chem. Ber. **115**, 1488 (1982).

²⁾ Vorläufige Mitteilungen: ^{2a)} H. Blau und W. Malisch, Angew. Chem. **92**, 1063 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1019 (1980). – ^{2b)} W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, Angew. Chem. **92**, 1065 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1020 (1980). Diese Ergebnisse wurden vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 (Darmstadt), der IX. International Conference on Organometallic Chemistry 1979 (Dijon), dem Annual Meeting of the Chemical Society of Great Britain 1979 (Bristol) und dem Autumn Meeting of the American Chemical Society 1980 (Las Vegas).

³⁾ ^{3a)} E. O. Fischer, Angew. Chem. **86**, 651 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 651 (1974). – ^{3b)} F. J. Brown, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. **27**, S. 1, Herausgeber S. J. Lippard, Wiley Interscience, New York 1981. – ^{3c)} C. P. Casey in Reactive Intermediates, Vol. 2, S. 135, Herausgeber J. Maitland jr. und R. H. Moss, Wiley Interscience, New York 1981.

⁴⁾ ^{4a)} J. A. Gladysz, Adv. Organomet. Chem. **20**, 1 (1982). – ^{4b)} W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong und J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. **104**, 141 (1982). – ^{4c)} C. P. Casey, M. A. Andrenos, D. R. McAlister und J. E. Rinz, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1927 (1980). – ^{4d)} P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw, Acc. Chem. Res. **13**, 121 (1980). – ^{4e)} D. L. Thorn, Organometallics **1**, 197 (1982). – ^{4f)} H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. von Seyerl und L. Zsolnai, Chem. Ber. **114**, 2754 (1981).

⁵⁾ ^{5a)} C. Masters, Adv. Organomet. Chem. **17**, 61 (1979). – ^{5b)} E. L. Muetterties und J. Stein, Chem. Rev. **79**, 479 (1979). – ^{5c)} Ch. K. Roper-De Poorter, Chem. Rev. **81**, 447 (1981). – ^{5d)} W. A. Herrmann, Angew. Chem. **94**, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 117 (1982).

⁶⁾ ^{6a)} H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1974). – ^{6b)} L. Weber in The Chemistry of Functional Groups, Herausgeber S. Patai, Wiley Interscience, im Erscheinen.

⁷⁾ W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 284 (1974).

⁸⁾ ^{8a)} A. Greco, J. Organomet. Chem. **43**, 351 (1972). – ^{8b)} L. Weber, J. Organomet. Chem. **122**, 69 (1976). – ^{8c)} L. Knoll, Chem. Ber. **111**, 814 (1978). – ^{8d)} L. Knoll, J. Organomet. Chem. **152**, 311 (1978).

⁹⁾ ^{9a)} W. Malisch, H. Blau und S. Voran, Angew. Chem. **90**, 827 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 780 (1978). – ^{9b)} S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **232**, C33 (1982).

- 10) ^{10a}) *H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger*, *J. Organomet. Chem.* **202**, C33 (1980). – ^{10b}) *H. Blau und W. Malisch*, *J. Organomet. Chem.* **235**, C1 (1982). – ^{10c}) *W. Malisch, H. Blau, K. Blank, C. Krüger und T. Liu*, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht. – ^{10d}) *Anmerkung bei der Korrektur (9.11.82): Über ein Uranacyl-phosphor-ylid berichteten kürzlich: R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw und J. W. Gilje*, *Organometallics* **1**, 869 (1982).
- 11) *W. Malisch, H. Blau und F. J. Haaf*, *Chem. Ber.* **114**, 2956 (1981), und dort zit. Lit.
- 12) *H. Schmidbaur und W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968).
- 13) *E. O. Fischer*, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- 14) *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583, 645, 830 (1965).
- 15) *L. Knoll*, *J. Organomet. Chem.* **193**, 47 (1980).
- 16) *W. Malisch, H. Blau, P. Weickert und K. H. Grieffmann*, Publikation in Vorbereitung.
- 17) *R. G. Pearson*, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Penn. 1973.
- 18) ^{18a}) *R. G. Pearson und J. Songstad*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967). – ^{18b}) *R. G. Pearson und J. Songstad*, *J. Org. Chem.* **32**, 2899 (1967). – ^{18c}) *R. G. Gompper und H.-U. Wagner*, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).
- 19) ^{19a}) *C. P. Casey und R. L. Anderson*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1230 (1974). – ^{19b}) *C. P. Casey, S. H. Bertz und T. J. Burkhardt*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1421.
- 20) *W. Malisch und G. Grötsch*, Publikation in Vorbereitung.
- 21) *H. Schmidbaur und W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).
- 22) *H. Schmidbaur und W. Malisch*, *Chem. Ber.* **103**, 97 (1970).
- 23) *H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler*, *Chem. Ber.* **108**, 2649 (1975).
- 24) *W. Buchner und W. Wolfsberger*, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 328 (1974).
- 25) *C. Delseth, Thi Tho T. Nguyen und J. P. Kintzinger*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 498 (1980).
- 26) *H. Felkin, B. Mennier, C. Pascard und T. Prange*, *J. Organomet. Chem.* **135**, 361 (1977).
- 27) *I. Buckle, P. G. Harrison, I. J. King und J. A. Richards*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1104.
- 28) ^{28a}) *H. Schmidbaur und W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968). – ^{28b}) *E. Fluck und J. Lorenz*, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 1095 (1967).
- 29) Für reines $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ bzw. $\text{Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$ findet sich $\delta^{31}\text{P}$ zu 17,4, bzw. 17,6 ppm. *H. Blau*, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 30) ^{30a}) *K. Hildebrand und H. Dreeskamp*, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 126 (1973). – ^{30b}) *H. Schmidbaur und R. Franke*, *Chem. Ber.* **108**, 1321 (1975). – ^{30c}) *F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer*, *Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973).
- 31) *G. Mavel in E. F. Mooney*, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 5B, S. 1, Academic Press, New York 1973.
- 32) *W. Strohmeier und F.-J. Müller*, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 451 (1967).
- 33) *E. O. Fischer und G. Besl*, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1186 (1979).
- 34) *H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow*, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
- 35) *U. Schubert*, *J. Organomet. Chem.* **185**, 373 (1980), und dort zit. Lit.
- 36) *U. Schubert*, *Organometallics* **1**, 1085 (1982), und dort zit. Lit.
- 37) *B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert und H. H. Karsch*, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1267 (1979).
- 38) *E. Hädicke und W. Hoppe*, *Acta. Crystallogr., Sect. B* **27**, 760 (1971).
- 39) *S. Fontana, U. Schubert und E. O. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **146**, 39 (1978).
- 40) *P. Friedrich, G. Besl, E. O. Fischer und G. Huttner*, *J. Organomet. Chem.* **139**, C 68 (1977).
- 41) *A. F. Berndt und R. E. Marsh*, *Acta Crystallogr.* **16**, 118 (1963).
- 42) ^{42a}) *B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 585 (1979). – ^{42b}) *N. Kostic und R. F. Fenske*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3879 (1982).
- 43) *J. G. Cuninghame, M. L. Sizeland, H. H. Willis, J. Eakins und E. R. Mercer*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 163 (1955).