

# Ein neuer Weg zu Vinyliden-Komplexen sowie metallinduzierte Kupplung zweier Vinyliden-Einheiten zu Butatrien-Komplexen

Ulrich Schubert\* und Jürgen Grönen

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

Eingegangen am 14. Februar 1989

**Key Words:** Butatriene derivatives / C–C coupling, metal-induced / Silanes, ( $\alpha$ -chlorovinyl)- / Vinylidene complexes

Am Beispiel der Komplexe  $\text{MeCp}(\text{CO})\text{LMn}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OR}')_3$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) und  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\pi\text{-Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) wird eine neue Synthesemethode für Vinyliden-Komplexe vorgestellt, bei der meist photochemisch erzeugtes  $\text{MeCp}(\text{CO})\text{LMn}$  oder  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}$  mit ( $\alpha$ -Chlorvinyl)silanen,  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{Cl})=\text{CR}_2$  umgesetzt wird. Mit einem Überschuß an  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{Cl})=\text{CR}_2$  werden statt der Vinyliden-Komplexe Butatrien-Komplexe  $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2)$  bzw.  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^2\text{-R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2)$  gebildet. Gemeinsame Vorstufe für Vinyliden- und Butatrien-Komplexe sind Verbindungen, in denen die C–Cl-Bindung des ( $\alpha$ -Chlorvinyl)silans oxidativ an das Metall addiert ist. Diese Vorstufe kann entweder unter intramolekularer Chlorsilan-Eliminierung zum Vinyliden-Komplex oder mit einem zweiten Äquivalent ( $\alpha$ -Chlorvinyl)silan zum Butatrien-Komplex reagieren. An Modellreaktionen wird gezeigt, daß bei der Bildung des Butatrien-Liganden zunächst zwei Vinyl-Einheiten zu einem substituierten Butadien-Liganden verknüpft werden, aus dem anschließend nochmals Chlorsilan eliminiert wird.

## A Novel Route to Vinylidene Complexes, and Metal-Induced Coupling of Two Vinylidene Units to Butatriene Complexes

A novel method for the synthesis of vinylidene complexes is exemplified for complexes  $\text{MeCp}(\text{CO})\text{LMn}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OR}')_3$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) and  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\pi\text{-Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ). These complexes are prepared by reaction of mostly photochemically generated  $\text{MeCp}(\text{CO})\text{LMn}$  or  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}$  with ( $\alpha$ -chlorovinyl)silanes,  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ . With an excess of  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ , butatriene complexes  $\text{MeCp}(\text{CO})\text{LMn}(\eta^2\text{-R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2)$  or  $(\pi\text{-Ar})(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^2\text{-R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2)$  are preferentially formed instead. Common precursor for both vinylidene and butatriene complexes are compounds in which the C–Cl bond of the ( $\alpha$ -chlorovinyl)silane is oxidatively added to the metal. This precursor either yields the vinylidene complex by intramolecular chlorosilane elimination or reacts with a second equivalent of ( $\alpha$ -chlorovinyl)silane to give a butatriene complex. Model reactions indicate that formation of the butatriene ligand proceeds by initial formation of a substituted butadiene ligand from two vinyl units, and subsequent chlorosilane elimination.

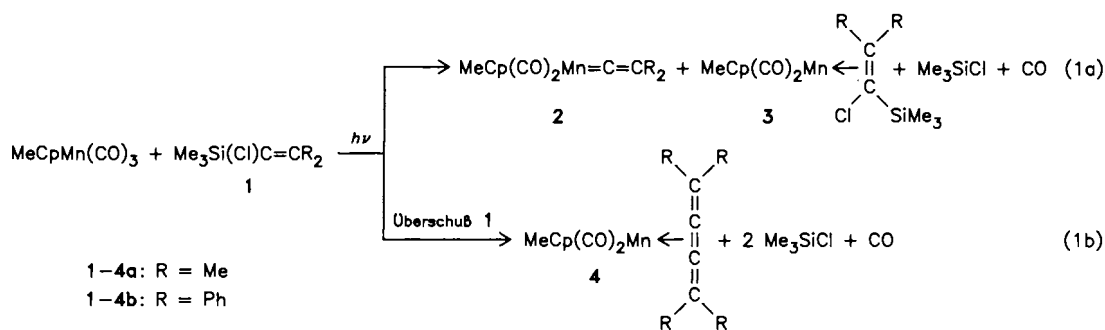
Bei den meisten Darstellungsmethoden für Metallkomplexe mit terminalen Vinyliden-Liganden wird die Vinyliden-C=C-Bindung erst in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt<sup>1)</sup>. Am besten untersucht und am allgemeinsten anwendbar ist die Umwandlung von Acetylid- in Vinyliden-Liganden durch Addition von Elektrophilen (meist  $\text{H}^+$ ) an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Umgekehrt läßt sich die  $\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2$ -Gruppierung auch durch Erhöhung der C–C-Bindungsordnung aus Carben-Komplexen [Eliminierung von  $\text{HX}$  aus  $\text{M}=\text{C}(\text{X})\text{-CHR}_2$ ] oder Carbin-Komplexen (Deprotonierung von  $\text{M}\equiv\text{C}\text{-CHR}_2$ ) erhalten. Demgegenüber waren bisher nur wenige Beispiele für die Verwendung von Vinyl-Derivaten als Vorläufer für Vinyliden-Liganden bekannt. Beispielsweise konnte  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}\text{-C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CN})_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) durch Reaktion mit Phosphanen oder Phosphiten ( $\text{L}$ ) in  $\text{CpL}_2\text{ClM}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$  umgewandelt werden<sup>2)</sup>. Baseninduzierte HX-Eliminierung aus  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(i\text{Pr}_3\text{P})(\text{X})\text{Os}\text{-CH}=\text{CHPh}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ) führte zu  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Os}=\text{C}=\text{CHPh}$ <sup>3)</sup>.

Am Beispiel von Vinyliden-Komplexen des Typs  $(\pi\text{-Aren})(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\pi\text{-Aren} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$  [ $\text{MeCp}$ ];  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\pi\text{-Aren} = \text{C}_6\text{R}_6$ ) stellen wir eine neue<sup>4)</sup>, einfache und, wie es scheint<sup>5)</sup>, sehr allgemein anwendbare Darstellungsmethode vor, bei der Vinylverbindungen der Art  $\text{R}_3\text{E}(\text{X})\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) als Vinyliden-Quellen eingesetzt werden.

## Konkurrierende Bildung von $\pi$ -Olefin-, Vinyliden- und $\pi$ -Butatrien-Komplexen

Werden äquimolare Mengen von  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Cl})\text{C}=\text{CR}_2$  (**1a**:  $\text{R} = \text{Me}$ , **1b**:  $\text{R} = \text{Ph}$ ) in Petrolether photochemisch umgesetzt, beobachtet man IR-spektroskopisch das Auftreten zweier neuer  $\nu(\text{CO})$ -Bandenpaare. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich als Hauptprodukte die Vinyliden-Komplexe **2a, b** und als Nebenprodukte die  $\pi$ -Olefin-Komplexe **3a, b** isolieren oder nachweisen (Gl. 1a). Letztere enthalten intaktes **1a, b** als Liganden, während sich die Vinyliden-Einheit in **2a, b** durch  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Verlust von den eingestzten Vinylsilanen **1a, b** ableitet. Chlortrimethylsilan entsteht tatsächlich bei dieser Reaktion, wie durch Gaschromatographie nachgewiesen werden konnte. Komplex **2a** ist bereits bekannt (mit  $\text{Cp}$  statt  $\text{MeCp}$ ); gegenüber der über mehrere Zwischenstufen verlaufenden Synthese durch Berke<sup>6)</sup> stellt die Darstellung nach Gl. 1a eine erhebliche Vereinfachung dar. Ein verwandter Komplex,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ , wurde aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und Alkinen hergestellt<sup>7)</sup>.

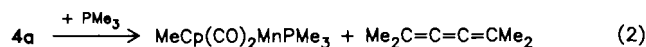
Formal entstehen Vinylidene  $|\text{C}=\text{CR}_2$  aus Vinylverbindungen des Typs **1** durch  $\alpha$ -Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , welche aber nicht spontan abläuft. Cunico und Han erreichten



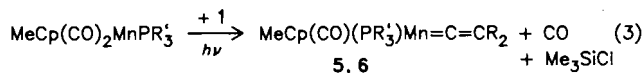
schrittweise Eliminierung der Silylgruppe und des Chloridsubstituenten durch Umsetzung von **1a** mit  $\text{NMe}_4\text{F}^{8)}$ . Wie wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit zeigen werden, ist bei Gl. 1a Insertation des Metallkomplex-Fragments in die C-Cl-Bindung der einleitende Reaktionsschritt. Vinyliden-Komplexe stellen nicht die einzige Möglichkeit dar, die in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugte Vinyliden-Einheit zu stabilisieren. Setzt man nämlich  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  mit einem 10fachen Überschuß an **1a,b**, aber unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen um, erhält man statt der Vinyliden-Komplexe **2** unter Kopplung zweier Vinyliden-Einheiten die  $\pi$ -Butatrien-Komplexe **4** (Gl. 1b). Bei Mengenverhältnissen ab etwa 1:5 zwischen  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  und **1** entstehen sowohl **2** als auch **4**, wobei der Anteil an **4** mit zunehmendem Anteil an Vinylsilan zunimmt.

Ganz offensichtlich begünstigt also ein Überschuß der Vinylverbindung die Bildung von Butatrien-Komplexen anstelle von Vinyliden-Komplexen. Wie das folgende Experiment und auch die Ergebnisse mit  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Cr(CO)}_3$  (s. unten) zeigen, scheint das lokale Konzentrationsverhältnis zwischen einer primär gebildeten Zwischenverbindung und dem Vinyl-Derivat und/oder die Stabilisierung dieses Metallkomplex-Intermediats durch das Lösungsmittel entscheidend dafür zu sein, welcher Komplex-Typ entsteht. Setzt man nämlich  $\text{MeCp(CO)}_2\text{Mn(THF)}$  thermisch mit **1a** um, erhält man selbst bei äquimolarem Einsatz beider Edukte nur den Butatrien-Komplex **4a**. Im Unterschied dazu reagiert **1b** mit  $\text{MeCp(CO)}_2\text{Mn(THF)}$  unter gleichen Bedingungen zum Vinyliden-Komplex **2b**. Daß bei der Bildung von **4a** der Vinyliden-Komplex **2a** nicht als Zwischenstufe durchlaufen wird, wird durch das Ausbleiben einer Umsetzung zwischen **2a** und dem Vinylsilan **1a** bei gleichen Reaktionsbedingungen bewiesen. Vinyliden- **2** und Butatrien-Komplexe **4** scheinen also aus einer gemeinsamen Vorstufe gebildet zu werden, deren Bildungstendenz, Stabilität oder Reaktivität durch das basische Lösungsmittel THF in Abhängigkeit von den Substituenten R in  $\text{Me}_3\text{Si(Cl)C=CR}_2$  unterschiedlich beeinflusst wird.

Organische Synthesen von Tetramethylbutatrien<sup>9)</sup> gehen meist von nicht leicht zugänglichen Edukten aus oder sind präparativ aufwendig. Da sich Tetramethylbutatrien durch Umsetzung des Komplexes **4a** mit Trimethylphosphan leicht vom Metall abspalten läßt (Gl. 2), ist die Kombination von Gl. 1b und Gl. 2 eine brauchbare Alternative für die Synthese von (evtl. auch anders substituierten) Butatrien-Derivaten.



Um zu überprüfen, ob durch elektronische oder sterische Einflüsse von Liganden die Bildung von Mangan-Vinyliden-Komplexen beeinflusst wird, wurden  $\text{MeCp(CO)}_2\text{MnPR}_3$  [ $\text{PR}_3 = \text{P(OPh)}_3$  und  $\text{PMePh}_2$ ] analog Gl. 1b in Petrolether umgesetzt. Sowohl mit äquimolaren Mengen **1a** als auch mit **1b** erhält man die entsprechenden Vinyliden-Komplexe **5** und **6** als rote Öle in guten bis hohen Ausbeuten (Gl. 3). Während die  $\text{PMePh}_2$ -Derivate **6** stabile Verbindungen sind, zersetzen sich die Phosphit-Komplexe **5** bei Raumtemperatur langsam. Die Darstellung entsprechender Butatrien-Komplexe wurde nicht versucht.

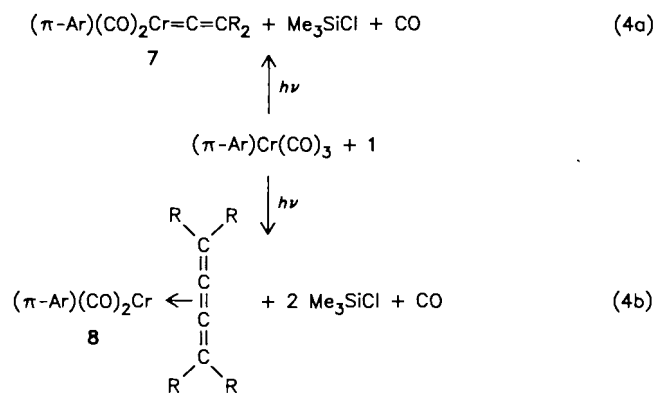


$\text{PR}_3$	$\text{P(OPh)}_3$	$\text{PMePh}_2$
Me	<b>5a</b>	<b>6a</b>
Ph	<b>5b</b>	<b>6b</b>

Die erfolgreiche Synthese der Vinyliden-Komplexe **2**, **5** und **6** zeigt bereits, daß die neue Darstellungsmethode möglicherweise allgemeinerer Natur ist, also nicht auf spezielle Metallkomplex-Fragmente beschränkt ist. In einer ersten Erweiterung haben wir deshalb auch  $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr(CO)}_3$ -Derivate analog Gl. 1 umgesetzt. Mit Chrom als Zentralmetall sind bisher nur von  $\text{Cr(CO)}_6$  abgeleitete Vinyliden-Komplexe bekannt, die zudem nur in sehr geringen Ausbeuten darstellbar sind<sup>10)</sup>.

Generell verlaufen die photochemischen Umsetzungen von  $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr(CO)}_3$ -Komplexen ( $\pi\text{-Aromat} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) mit den Vinylsilanen **1a,b** in Lösungsmitteln wie Toluol, Ether oder THF unübersichtlicher als die von  $\text{MeCp(CO)}_2\text{MnL}$ : Während der Bestrahlung tritt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren eine größere Zahl von neuen Banden auf, die im einzelnen nicht zugeordnet werden konnten. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel läßt sich aber in jedem Fall der jeweilige Vinyliden-Komplex **7** abtrennen (Gl. 4a).  $\pi$ -Olefin-Komplexe (analog **3**) waren zwar auf diese Weise nicht zu isolieren, ihre Bildung läßt sich aber auch nicht ausschließen. Die  $\pi$ -Benzol-substituierten Vinyliden-Komplexe **7a,b** fallen nach 12stündiger Bestrahlungsdauer nur in sehr geringen Ausbeuten an, **7a** sogar

nur in Spuren (<1%). Die Ausbeuten an Vinyliden-Komplexen lassen sich jedoch deutlich steigern (30–50%) und die Reaktionszeiten stark verkürzen, wenn als  $\pi$ -Aromat-Liganden Mesitylen oder Hexamethylbenzol verwendet werden (7c–f). Wählt man für die Umsetzung von ( $\pi$ -Aromat)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit den Vinylsilanen 1 [exemplarisch mit (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>/1a und (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>/1b durchgeführt] Petrolether als Lösungsmittel, verlaufen die Reaktionen wesentlich rascher und glatter, es entstehen aber trotz stöchiometrischen Einsatzes der Edukte die Vinyliden-Komplexe allenfalls als Nebenprodukte, als Hauptprodukte die Butatrien-Komplexe 8 (Gl. 4b). Der Grund dafür ist in der geringen Löslichkeit der ( $\pi$ -Aromat)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe in Petrolether zu suchen. Da sich nur ein Teil des Tricarbonyl-Komplexes löst, ist in der Lösung ein hoher relativer Überschuß an Vinylsilan 1 vorhanden, was nach den Ergebnissen der Umsetzung von MeCpMn(CO)<sub>3</sub> mit unterschiedlichen Mengen von 1a, b (s. oben) zur bevorzugten Bildung von Butatrien-Komplexen führt.

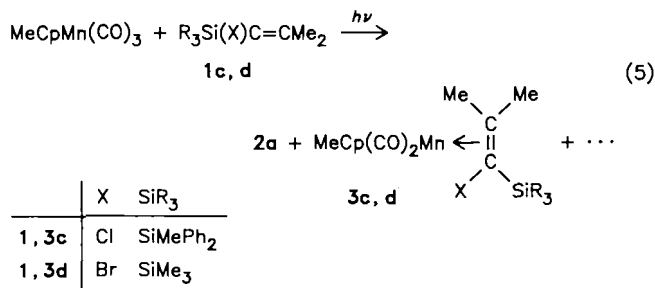


	$\pi$ -Ar	R
7a, 8a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Me
7b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ph
7c	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub>	Me
7d, 8d	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub>	Ph
7e	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Me
7f	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ph

### Einfluß der Substituenten des Vinylsilans

Die bisher geschilderten Versuche zeigen, daß bei ( $\pi$ -Aromat)M(CO)<sub>2</sub>L-Komplexen sperrige Liganden nicht prinzipiell von Nachteil sind, zumindest wenn durch sie gleichzeitig die Elektronendichte am Metall erhöht wird. Obwohl bei Unkenntnis photochemischer Unterschiede der eingesetzten Metallkomplexe nur schlecht Verallgemeinerungen möglich sind, scheint eine höhere Elektronendichte am Zentralmetall doch die Bildung von Vinyliden- oder Butatrien-Komplexen zu begünstigen. Die folgenden Versuche sollten klären, wie die Substituenten der eingesetzten Vinyl-Verbindung, besonders die beiden Abgangsgruppen, den Verlauf der Reaktion beeinflussen. Ersetzt man die SiMe<sub>3</sub>-Gruppe von 1a durch GeMe<sub>3</sub> oder SnMe<sub>3</sub>, verwendet also die Vinylverbindungen Me<sub>2</sub>C=C(Cl)EMe<sub>3</sub> (E = Ge, Sn)<sup>11</sup>, dann

wird bei der photochemischen Umsetzung mit MeCpMn(CO)<sub>3</sub> in Petrolether der Vinyliden-Komplex 2a bei gleichen Reaktionsbedingungen in jedem Fall gleich schnell und in etwa gleichen Ausbeuten erhalten. Im Unterschied dazu entsteht mit Me<sub>2</sub>C=C(Cl)SiMePh<sub>2</sub> (1c) als Vinyl-Komponente der Olefin-Komplex 3c als Hauptprodukt und der Vinyliden-Komplex 2a nur als Nebenprodukt (Verhältnis ca. 7:1) (Gl. 5).



Für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von 1c dürften hauptsächlich sterische Faktoren verantwortlich sein, die die Bildung des Vinyliden-Komplexes hemmen (s. unten).

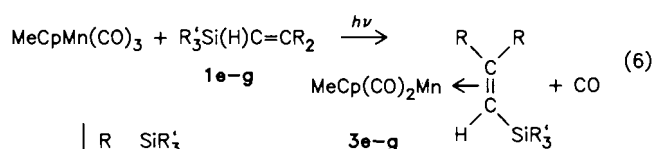
Wird statt des Chlorvinyl-Derivats 1a die entsprechende Brom-Verbindung Me<sub>2</sub>C=C(Br)SiMe<sub>3</sub> (1d) auf gleiche Weise mit MeCpMn(CO)<sub>3</sub> umgesetzt, bildet sich neben wenig 2a ebenfalls hauptsächlich der entsprechende  $\pi$ -Olefin-Komplex 3d (Gl. 5). Man beobachtet aber im Verlauf von 2 Tagen nahezu vollständige Umwandlung des isolierten Komplexes 3d (ein rotbraunes Öl) in den Vinyliden-Komplex 2a. Der Brom-Substituent an der vinylischen Doppelbindung verlangsamt also die Bildung der Vinyliden-Komplexe relativ zu Chlorvinyl-Verbindungen.

### Mechanismus

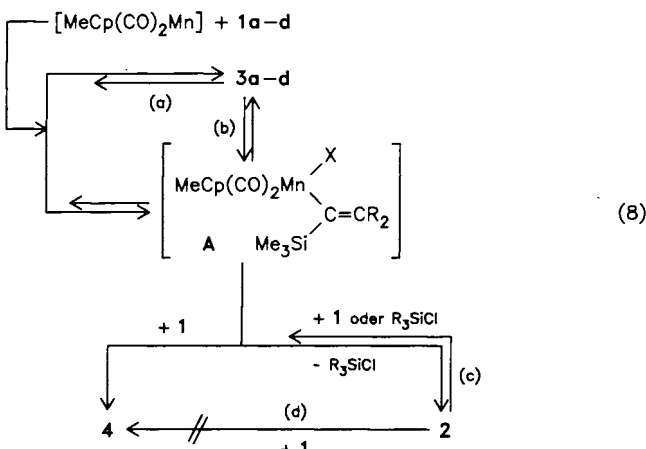
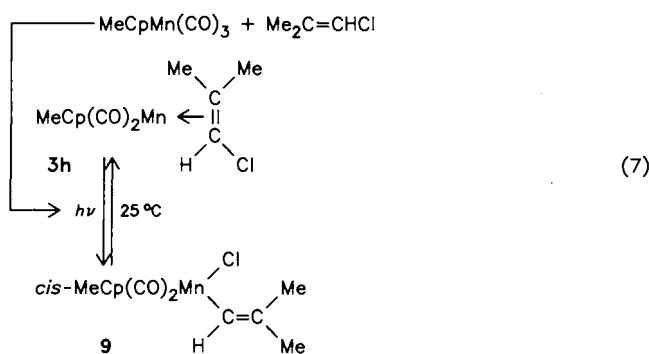
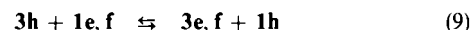
Begünstigung der Reaktion durch Erhöhung der Elektronendichte am Metallfragment und der Einfluß des Halogen-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit deuten auf oxidative Addition der C–Halogen-Bindung im Schlüsselschritt der Reaktion hin. Um dies zu überprüfen, wurden einerseits verschiedene Vinylsilane R<sub>2</sub>C=CHSiR'<sub>3</sub> (1e–g), andererseits das Vinylchlorid Me<sub>2</sub>C=CHCl (1h) photochemisch unter gleichen Bedingungen mit MeCpMn(CO)<sub>3</sub> umgesetzt. Ist oxidative Addition der C–Cl-Bindung der einleitende Reaktionsschritt bei der Bildung der Vinyliden- und Butatrien-Komplexe, dann sollten ausgehend von 1e–g nur Olefin-Komplexe entstehen, während 1h ähnlich wie 1a reagieren müßte, allerdings mit dem Unterschied, daß in 1h das zu Cl geminale Wasserstoffatom eine wesentliche schlechtere Abgangsgruppe als der Silylrest in 1a ist. Da also Eliminierung von HCl wesentlich ungünstiger ist als die von Me<sub>3</sub>SiCl, bestand die Möglichkeit, daß das Produkt der oxidativen Addition von 1h stabil, zumindest aber beobachtbar sein würde.

Bei der photochemischen Umsetzung der Vinylsilane 1e–g werden tatsächlich ausschließlich die  $\pi$ -Olefin-Komplexe 3e–g gebildet (Gl. 6). Während die Reaktionslösung bei Verwendung der Vinylsilane schon nach wenigen Minuten Bestrahlungsdauer die für die  $\pi$ -Olefin-Komplexe ty-

pische rote Farbe annimmt, ändert sich ihr Aussehen bei der Reaktion von  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  mit **1h** nicht. Im IR-Spektrum tritt dabei im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein neues Bandenpaar bei 1975 (vs) und 1920 (s)  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dabei handelt es sich nach Lage und Intensitätsverhältnis der Banden nicht um einen  $\pi$ -Olefin-Komplex (vgl. Tab. 1). Überraschenderweise färbt sich die Reaktionslösung nach Abschalten der UV-Lampe rot und im IR-Spektrum treten neue  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1960 (s) und 1905 (s)  $\text{cm}^{-1}$  auf, die nunmehr typisch für Olefin-Komplexe sind, d. h. es entsteht **3h**. Nach 2 h bei Raumtemperatur hat sich **3h** vollständig umgewandelt. Bestrahlt man die Lösung von **3h** erneut, bildet sich der (gelbe) Komplex mit  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1975 und 1920  $\text{cm}^{-1}$  zurück. Da sich dieser Komplex im Dunkeln in **3h** umlagert, war eine Aufnahme von NMR-Spektren nicht möglich. Aufgrund des IR-Spektrums und der später diskutierten Folgereaktionen dürfte es sich aber um den Vinyl-Komplex **9**, das Produkt der oxidativen Addition der C–Cl-Bindung von **1h** an ein  $\text{MeCp(CO)}_2\text{Mn}$ -Fragment, handeln (Gl. 7). Die Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu höheren Wellenzahlen läßt auf eine Verminderung der Elektronendichte am Manganatom



	R	SiR <sub>3</sub>
1, <b>3e</b>	H	Si(OEt) <sub>3</sub>
1, <b>3f</b>	H	SiMe <sub>2</sub> Cl
1, <b>3g</b>	Me	SiMe <sub>3</sub>



schließen und das Intensitätsverhältnis der beiden Banden ist typisch für einen Komplex des Typs  $\text{cis-Cp(CO)}_2\text{MnLL}'$ .

Es ist plausibel, eine zu **9** analoge Zwischenstufe (A, Gl. 8) auch bei der Umsetzung von  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  mit den ( $\alpha$ -Halogenvinyl)silanen **1a–d** anzunehmen, die sich von **9** dadurch unterscheidet, daß durch 1,2-Eliminierung von Chlorsilan leicht die Vinyliden-Komplexe **2** entstehen können (Gl. 8). Gleiches gilt für die Umsetzungen mit ( $\pi$ -Aromat) $\text{Cr(CO)}_3$ -Komplexen. Wir haben schon früher gezeigt, daß  $\text{R}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung auch aus Zwischenstufen des Typs  $\text{MeCp(CO)}_2\text{Mn(SiR}_3\text{)-CCR}_2$  sehr leicht erfolgt<sup>5,12</sup>.

An diesem Punkt der Diskussion stellt sich die Frage, ob die bei den meisten Umsetzungen beobachteten Olefin-Komplexe **3a–d** Vorstufen oder Konkurrenzprodukte von **A** sind. Die langsame Umwandlung von **3d** in **2a** beweist nicht, daß Olefin-Komplexe *Vorstufen* der Vinyliden-Komplexe sind (Weg b in Gl. 8), vielmehr könnten durch Abspaltung des Olefin-Liganden in Umkehrung der Bildungsreaktion  $\text{MeCp(CO)}_2\text{Mn}$ -Einheiten zurückgebildet werden, die dann oxidative Addition mit der C–Cl-Bindung des freigesetzten Vinylsilans eingehen würden (Weg a). Der in Gl. 9 wiedergegebene Austausch der  $\pi$ -Olefin-Liganden, der sich bei längerem Rühren stöchiometrischer Mengen von **3h** mit **1e** oder **1f** in Petrolether feststellen läßt, unterstreicht diese Möglichkeit.

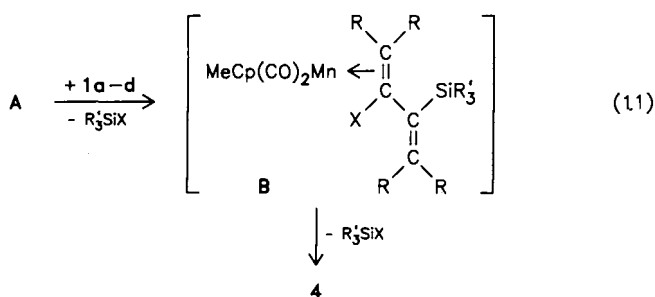
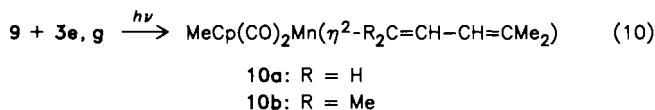
Anhand der vorliegenden Ergebnisse läßt sich keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten treffen. Von Platin(0)-Komplexen mit halogen-substituierten  $\pi$ -Olefin-Liganden,  $\text{L}_2\text{Pt}(\pi\text{-C}_2\text{R}_3\text{X})$ , ist bekannt, daß sie sich zu *cis*-Halogeno(vinyl)-Pt(II)-Komplexen,  $\text{L}_2(\text{X})\text{Pt}(\text{C}_2\text{R}_3)$ , umlagern, ohne daß dabei das Olefin vom Metall abdissoziiert<sup>13</sup>. Dagegen wurde nachgewiesen, daß die oxidative Addition von vinylischen C–H-Bindungen nicht über  $\pi$ -Olefin-Zwischenstufen verläuft<sup>14</sup>.

Zur Aufklärung des Bildungsmechanismus der Butatrien-Komplexe war zunächst zu untersuchen, ob unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Vinyliden-Komplexe Vorstufen für die Butatrien-Komplexe sind (die Versuche dazu wurden wiederum exemplarisch an den Mangan-Komplexen durchgeführt). Wie bereits erwähnt, reagiert **2a** in THF nicht mit dem Vinylsilan **1a**, doch war zu klären, ob dies auch unter photochemischen Bedingungen (bei denen die meisten Umsetzungen durchgeführt wurden) der Fall ist (Weg 8d). Außerdem war zu prüfen, ob die von **A** zu den Vinyliden-Komplexen führende Chlorsilan-Abspaltung reversibel ist (Weg 8c). Beide Varianten würden erklären, warum mit einem Überschuß an ( $\alpha$ -Chlorvinyl)silan bevorzugt Butatrien-Komplexe gebildet werden.

Setzt man **2a** in Petrolether photochemisch entweder mit **1a** oder mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  um, beobachtet man in beiden Fällen IR-spektroskopisch das Auftreten der  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **4a**, sowie zwei Bandenpaare bei 1960 (s) und 1905 (s)  $\text{cm}^{-1}$  bzw. bei 1975 (vs) und 1912 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . In Analogie zu den zuvor geschilderten Ergebnissen können die Banden bei 1960 und 1905  $\text{cm}^{-1}$  dem Olefin-Komplex **3a**, die bei 1975

und  $1912\text{ cm}^{-1}$  dem Produkt der oxidativen Addition (A mit  $R, R' = \text{Me}, X = \text{Cl}$ ) zugeordnet werden. Bei der Umsetzung von **2a** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  entsteht **4a** schneller und in höherer Ausbeute als mit **1a** (nur sehr schwache IR-Banden von **4a**). Obwohl durch diese Versuche nicht völlig ausgeschlossen werden kann, daß **2a** mit **1a** unter photochemischen Bedingungen auf direktem Weg (Gl. 8d) **4a** ergibt, scheint es wegen des Auftretens von **3a** und **A** wahrscheinlicher zu sein, daß **2a** mit **1a** (evtl. unter Verdrängung des Vinyliden-Liganden) oder mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu Komplex **A** zurückreagiert, der sich dann mit **1a** zum Butatrien-Komplex **4a** umsetzt.

C–C-Verknüpfung sollte demnach auf der Stufe von Vinyl-Einheiten erfolgen. Wenn diese Hypothese richtig ist, wäre die Silylgruppe in **A** für den Primärschritt der Reaktion zwischen **A** und **1a** unerheblich und Komplex **9** müßte mit Vinylsilanen ebenfalls unter C–C-Kupplung reagieren. Tatsächlich entstehen bei der photochemischen Umsetzung von **9** mit **1e** oder **1g** (Gl. 10) unter Verknüpfung zweier Vinyl-Einheiten die  $\eta^2$ -Butadien-Komplexe **10a, b** (UV-Bestrahlung ist bei dieser Reaktion notwendig, um eine Umwandlung von **9** in Komplex **3h** zu verhindern, der mit **1e, g** nur unter Austausch der Olefin-Liganden reagiert, Gl. 9). Vermutlich bildet sich bei dieser Reaktion primär unter intermolekularer Chlorsilan-Eliminierung ein Bis(vinyl)-Komplex,  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{CH}=\text{CR}_2)_2$ , und daraus durch reduktive Eliminierung die Butadien-Einheit. Überträgt man Gl. 10 auf die Umsetzung der ( $\alpha$ -Halogenvinyl)silane **1a–d**, dann dürfte zunächst der Butadien-Komplex **B** entstehen. Da **B** im Unterschied zu **10** an den inneren Kohlenstoffatomen der Butadien-Einheit durch  $\text{SiMe}_3$  oder  $\text{Cl}$  substituiert ist, kann intramolekulare  $\text{R}_3\text{SiX}$ -Eliminierung und Bildung der Butatrien-Komplexe **A** erfolgen (Gl. 11). Für den in Gl. 11 vorgeschlagenen Bildungsweg der Butatrien-Einheit bestehen Analogien zu einer der organischen Synthesemethoden für Tetramethylbutatrien: aus dem Carbenoid  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{Br}$  entsteht zunächst unter intermolekularer  $\text{LiBr}$ -Abspaltung das Butadien-Derivat  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})-\text{C}(\text{Br})=\text{CMe}_2$ , welches dann intramolekular ein zweites Äquivalent  $\text{LiBr}$  eliminiert<sup>9)</sup>.



Nach Gl. (8) und (11) sind intra- und intermolekulare Chlorsilan-Eliminierung aus **A** Konkurrenzreaktionen, die

im ersteren Fall zu Vinyliden-Komplexen, im letzteren Fall zu Butatrien-Komplexen führen. Kombination dieser beiden Gleichungen erklärt die gefundenen Produktverteilungen in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis der Edukte und von den Reaktionsbedingungen.

### Spektroskopische Untersuchungen

Wichtige IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Vinyliden-Komplexe **2** und **5–7**, der Butatrien-Komplexe **4** und **8**, der Olefin-Komplexe **3** und der Butadien-Komplexe **10** sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

Die Spektren der  $\pi$ -Olefin-Komplexe entsprechen der Erwartung und bedürfen keiner weiteren Diskussion. Neben den elementaranalytischen Daten belegen die IR-Spektren der Butadien-Komplexe **10** eine  $\eta^2$ -Koordination der Liganden. Wegen der unsymmetrischen Substitution von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2$  sind sowohl im unkoordinierten als auch Metall-koordinierten Zustand im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier Signale für die Kohlenstoffatome der Butadien-Einheit zu erwarten, die bei **10a** auch beobachtet werden. Bei fluktuierendem Verhalten von  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2$  im Komplex **10b** müßten zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale auftreten, bei statischer Koordination dagegen vier. Obwohl man nur ein Signal für C-2 und C-3 findet, kann man wegen der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von C-1 und C-4 davon ausgehen, daß das  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment in **10b** bei Raumtemperatur nicht zwischen den beiden Doppelbindungen fluktuiert. Die zwei Signale für die vinylischen Methylgruppen sind dem koordinierten oder nicht-koordinierten Teil der Dien-Einheit zuzuordnen. Die geminalen Methylgruppen und die Vinyl-Protonen unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen nur sehr wenig und erscheinen daher in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nur als breite, nicht aufgelöste Singulets. Eine sichere Entscheidung darüber, ob die Butadien-Liganden in der *cis*- oder *trans*-Form vorliegen und welche der beiden Doppelbindungen in **10a** aus Metall koordiniert ist, ist anhand der vorhandenen Daten nicht möglich.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Mangan-Butatrien-Komplexes **4a** sind alle vier Methylgruppen äquivalent; im Unterschied dazu erscheinen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Chrom-Komplexes **8a** je zwei Signale für die Methyl-Substituenten. Da bei **8a** gleichzeitig nur zwei Signale für die vier Kohlenstoffatome des Butatrien-Gerüsts beobachtet werden, kann man in beiden Komplexen von einer Koordination der zentralen Doppelbindung ans Metall ausgehen. Der Unterschied zwischen **4a** und **8a** könnte von einer gehinderten Rotation des Butatriens um die Metall-Olefin-Achse bei **8a** herrühren.

Bei allen dimethylsubstituierten Vinyliden-Komplexen sind in  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Methylgruppen äquivalent. Dies entspricht der bei  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CMe}_2$  durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Konformation der Vinyliden-Einheit, bei der die Ebene des Vinyliden-Liganden senkrecht zur Spiegelebene des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmentes steht<sup>15)</sup>. Interessant ist ein Vergleich der chemischen Verschiebungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatoms der Vinyliden-Liganden in Abhängigkeit von der Art des Metall-

Tab. 1. IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ -Werte) der Komplexe **2–8** und **10**

	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	$\delta(=\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{arom. CH}_3)$	$\delta(\pi\text{-C}_{m-n})$
<b>Vinyliden-Komplexe</b>				
<b>2a</b>	1996(s), 1942(s) <sup>b)</sup>	1.66(s, 6H)	1.48 (s, 3H)	4.36 (m, 4H) <sup>c)</sup>
<b>2b</b>	1981(s), 1918(s) <sup>b)</sup>	-	1.80 (s, 3H)	4.80 (m, 4H) <sup>d)</sup>
<b>5a</b>	1972(s) <sup>f)</sup>	1.39(s, 6H)	1.47 (s, 3H)	4.26 (m, 4H) <sup>e, j)</sup>
<b>5b</b>	1968(s) <sup>f)</sup>	-	1.42 (s, 3H)	4.30 (m, 4H) <sup>e, j)</sup>
<b>6a</b>	1963(s) <sup>f)</sup>	1.29(s, 6H)	1.60 (s, 3H)	3.95 (m, 4H) <sup>e, j)</sup>
<b>6b</b>	1965(s) <sup>f)</sup>	-	1.63 (s, 3H)	4.14 (m, 4H) <sup>e, j)</sup>
<b>7a</b> <sup>a)</sup>	1986(s), 1938(s) <sup>f)</sup>	1.74(s, 6H)	-	6.74 (s, 6H) <sup>c)</sup>
<b>7b</b>	1980(s), 1930(s) <sup>i)</sup>	-	-	5.81 (s, 6H) <sup>g)</sup>
<b>7c</b>	1974(s), 1921(s) <sup>f)</sup>	1.76(s, 6H)	1.89 (s, 9H)	5.83 (s, 3H) <sup>g)</sup>
<b>7d</b>	1968(s), 1916(s) <sup>f)</sup>	-	1.92 (s, 9H)	5.63 (s, 3H) <sup>h)</sup>
<b>7e</b>	1963(s), 1906(s) <sup>f)</sup>	1.57(s, 6H)	2.01 (s, 18H)	- <sup>c)</sup>
<b>7f</b>	1957(s), 1900(s) <sup>f)</sup>	-	2.17 (s, 18H)	- <sup>h)</sup>
<b>Butatrien-Komplexe</b>				
<b>4a</b>	1984(s), 1930(s) <sup>i)</sup>	2.29(s, 12H)	1.33 (s, 3H)	4.19 (m, 4H) <sup>c)</sup>
<b>4b</b>	1976(s), 1925(s) <sup>b)</sup>	-	1.41 (s, 3H)	4.20 (m, 4H) <sup>e)</sup>
<b>8a</b>	1946(s), 1902(s) <sup>b)</sup>	2.45(s, 6H)	-	4.72 (s, 6H) <sup>d)</sup>
<b>8d</b>	1938(s), 1897(s) <sup>b)</sup>	2.49(s, 6H)	1.76 (s, 9H)	6.08 (s, 3H) <sup>h)</sup>
<b>Olefin-Komplexe</b>				
<b>3a</b> <sup>a)</sup>	1964(s), 1905(s) <sup>b)</sup>			
<b>3b</b>	1964(s), 1905(s) <sup>b)</sup>	-	1.35 (s, 3H)	4.00 (m, 4H) <sup>c, k)</sup>
<b>3c</b>	1963(s), 1902(s) <sup>b)</sup>	1.17(s, 3H)	1.78 (s, 3H)	4.39 (m, 4H) <sup>d, k)</sup>
		0.77(s, 3H)		
<b>3d</b> <sup>a)</sup>	1965(s), 1906(s) <sup>b)</sup>	1.37(s, 3H)	1.57 (s, 3H)	4.09 (m, 4H) <sup>c, k)</sup>
		1.21(s, 3H)		
<b>3e</b>	1968(s), 1907(s) <sup>b)</sup>	-	1.58 (s, 3H)	4.03 (m, 4H) <sup>c, k, l)</sup>
<b>3f</b>	1970(s), 1907(s) <sup>b)</sup>		1.43 (s, 3H)	3.95 (m, 4H) <sup>c, k, l)</sup>
<b>3g</b>	1965(s), 1905(s) <sup>b)</sup>	1.41(s, 3H)	1.69 (s, 3H)	3.92 (m, 4H) <sup>c, k, l)</sup>
		1.33(s, 3H)		
<b>3h</b> <sup>a)</sup>	1960(s), 1905(s) <sup>b)</sup>			
<b>10a</b>	1969(s), 1908(s) <sup>b)</sup>	1.28(s, br, 6H)	1.85 (s, 3H)	3.80 (m, 4H) <sup>c, l)</sup>
<b>10b</b>	1963(s), 1902(s) <sup>b)</sup>	1.95(s, br, 6H)	1.61 (s, 3H)	4.27 (m, 4H) <sup>c, l)</sup>
		1.74(s, br, 6H)		

<sup>a)</sup> Nur spektroskopisch identifiziert. — <sup>b)</sup> Pentan. — <sup>c)</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$ . — <sup>d)</sup>  $\text{CCl}_4$ . — <sup>e)</sup>  $[\text{D}_6]$ Aceton. — <sup>f)</sup> Toluol. — <sup>g)</sup>  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>h)</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . — <sup>i)</sup> THF. — <sup>j)</sup>  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **5a**:  $\delta = 240.2$ ; **5b**: 238.8; **6a**: 95.5; **6b**: 93.2. — <sup>k)</sup>  $\delta(\text{SiMe})$ ; **3b**: 0.47 (s, 9H); **3c**: 0.33 (s, 3H); **3d**: 0.42 (s, 9H); **3f**: 0.47 (s, 6H); **3g**: 0.43 (s, 9H). — <sup>l)</sup>  $\delta(\text{CH})$ ; **3e**: 5.38 (s, br, 1H), 5.26 (s, br, 1H), 4.89 (s, br, 1H); **3f**: 5.09 (s, br, 1H), 4.87 (s, br, 1H), 4.71 (s, br, 1H); **3g**: 4.82 (s, 1H); **10a**: 5.09 (s, br, 1H), 4.86 (s, br, 1H), 4.30 (s, br, 1H), 4.26 (s, br, 1H); **10b**: 3.89 (s, br, 2H).

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ausgewählter Vinyliden-Komplexe ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Komplex	$\delta$ ( $\text{M}=\underline{\text{C}}$ )	$\delta$ ( $\text{M}=\text{C}=\underline{\text{C}}$ )	$\delta$ ( $\underline{\text{C}}\text{O}$ )	$\delta$ ( $=\text{CMe}$ )	$\delta$ ( $\pi\text{-Ar}$ )	$\delta$ ( $\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	$\delta$ (Ph)	$\delta$ ( $\text{PCH}_3$ )
2a	387.1	122.3	227.8	13.7	87.4, 85.7, 84.6	13.7		
2b	395.7	129.9	233.8	-	85.7, 84.5, 82.1	12.5	128.7, 127.7	
6a	383.0	117.5	214.4	17.9	87.4, 85.4, 83.7	15.3	133.8, 131.1, 129.6	15.5 <sup>a)</sup>
6b	381.4	116.9	215.1	-	85.2, 83.3, 82.0	13.8	134.6, 133.7, 128.9 128.1, 126.5, 124.0	14.3
7a	312.5	133.7	208.8	21.7	126.9	-	-	-
7b	327.7	131.7	214.5	16.4	103.7	16.7	-	-

<sup>a)</sup>  $J(\text{PC}) = 45 \text{ Hz}$ .

fragmentes (Tab. 2). Während bei den Dicarbonyl-Komplexen **2** und **7** Substitution der  $\text{C}=\text{CMe}_2$ -Einheit (**2a**, **7a**) gegen die  $\text{C}=\text{CPh}_2$ -Einheit (**2b**, **7b**) eine deutliche Tieffeld-Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms bewirkt, nivelliert der Phosphan-Ligand in **6a**, **b** den Einfluß der  $\beta$ -Substituenten der Vinyliden-Einheit auf die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden absolutiert. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse (Thermal-Analyse der Fa. DuPont) bestimmt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 283. —  $^1\text{H}$ -NMR: Varian T 60, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200. —  $^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker FT-WM 90 (36.44 MHz), Jeol FX 90 Q (33.44 MHz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz), Jeol FX 90 Q (50.0 MHz). — Massenspektroskopie: Varian ANAL-SM-CH 7. Die C,H,N-Gehalte wurden durch Verbrenungsanalyse, die Metallgehalte durch Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die photochemische Umsetzung von Metallcarbonyl-Komplexen mit Vinylidderivaten:* 3–5 mmol Metallcarbonyl werden in ca. 150 ml Lösungsmittel (falls nicht anders angegeben: Petrolether) gelöst, auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit der angegebenen Menge der Vinylverbindung<sup>11)</sup> versetzt. Diese Lösung wird in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur bei  $-20^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt (Tauchlampe TQ 150 der Fa. Heraeus), bis sich IR-spektroskopisch keine weitere Umsetzung mehr feststellen läßt. Falls sich während der Bestrahlung feste Zersetzungsprodukte bilden, wird die noch kalte Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in einer kleinen Menge des angegebenen Lösungsmittels aufgenommen und an Kieselgel (Fa. Woelm, mesh 63–200; im Hochvak. von Sauerstoff befreit und mit  $\text{N}_2$  gesättigt) mit dem gleichen Lösungsmittel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert (Säule 60 cm  $\times$  2 cm). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvak. sind die Verbindungen analysenrein.

$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CMe}_2$  (**2a**): Ansatz: 0.9 g (4 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und 0.6 g (4 mmol) **1a**; Bestrahlungsdauer 3 h. Die

Bildung geringer Mengen des  $\pi$ -Olefin-Komplexes **3a** läßt sich IR-spektroskopisch feststellen; **3a** kann aber nicht isoliert werden. Im Reaktionsgemisch läßt sich  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  gaschromatographisch im Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen; Chromatographie mit Petrolether; **2a**; rotes Pulver; Ausb. 0.5 g (54%); Schmp.  $43^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{MnO}_2$  (244.2) Ber. C 59.03 H 5.37  
Gef. C 58.91 H 5.48

$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CPh}_2$  (**2b**) und  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\pi\text{-Me}_3\text{Si}(\text{Cl})\text{C}=\text{CPh}_2]$  (**3b**): Ansatz: 1.1 g (5 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und 1.5 g (5 mmol) **1b**; Bestrahlungsdauer 4 h; Chromatographie mit Petrolether: 1. rote Zone **2b**, 2. rote Zone **3b**.

**2b**: Rotes Pulver; Ausb. 1.0 g (54%); Schmp.  $55^\circ\text{C}$  (Zers.). — MS (70 eV):  $m/z = 368$  (0.4)  $[\text{M}]^+$ , 312 (10.1)  $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ , 178 (100)  $[\text{C}_2\text{Ph}_2]^+$ , 134 (36)  $[\text{MeCpMn}]^+$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$  (368.4) Ber. C 71.74 H 4.65  
Gef. C 71.42 H 4.49

**3b**: Rotes Öl; Ausb. 0.5 g (23%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClMnO}_2\text{Si}$  (441.4) Ber. C 68.03 H 5.89  
Gef. C 68.12 H 5.91

$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\pi\text{-Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)$  (**4a**): a) 2.7 g (12.4 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  in 150 ml THF werden so lange bestrahlt, bis sich  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  vollständig gebildet hat (3 h). Dann werden 2.0 g (12.4 mmol) **1a** zugegeben und es wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird über Filterflocken filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt; Chromatographie mit Petrolether; gelbes Pulver; Ausb. 1.8 g [48% bezogen auf  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ ]; Schmp.  $59^\circ\text{C}$  (Zers.). — MS (70 eV):  $m/z = 298$  (12)  $[\text{M}]^+$ , 242 (36)  $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ , 162 (27)  $[\text{MeCp}(\text{CO})\text{Mn}]^+$ , 134 (100)  $[\text{MeCpMn}]^+$ , 108 (6)  $[\text{C}_4\text{Me}_4]^+$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MnO}_2$  (298.3) Ber. C 64.43 H 6.42  
Gef. C 64.21 H 6.54

b) Ansatz: 0.2 g (1 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und 1.6 g (10 mmol) **1a** in 150 ml Petrolether; Aufarbeitung wie unter a); Ausb. 0.2 g (63%).

$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\pi\text{-Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)$  (**4b**): Ansatz: 0.4 g (2 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und 6.0 g (21 mmol) **1b**; Bestrahlungsdauer 4 h; Chromatographie mit Petrolether; gelbes Pulver; Ausb. 0.5 g [46% bezogen auf  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ ]; Schmp.  $63^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{MnO}_2$  (546.6) Ber. C 79.11 H 4.98  
Gef. C 78.97 H 4.88

*Abspaltung von  $Me_2C=C=C=CMe_2$  aus **4a**:* 0.6 g (1 mmol) **4a** werden in 10 ml Petrolether gelöst. Nach Zugabe von 0.8 g (10 mmol)  $PMe_3$  wird 5 h bei Raumtemp. gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird fraktionierend destilliert. Aus der bei 57–66°C übergehenden Fraktion kristallisiert bei –30°C 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien in Form farbloser Kristalle aus; Ausb. 0.2 g (87%); Schmp. 43°C (Lit.<sup>9)</sup> 42°C). – <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta = 1.47$  (s).

*$MeCp(CO)[P(OPh)_3]Mn=C=CMe_2$  (**5a**):* Ansatz: 1.5 g (3 mmol)  $MeCp(CO)_2Mn[P(OPh)_3]$  und 0.5 g (3 mmol) **1a** in Toluol; Bestrahlungsdauer 10 h; Chromatographie mit Petrolether/Toluol (10:1); rotes Öl; Ausb. 0.7 g (42%).

$C_{29}H_{28}MnO_4P$  (526.3) Ber. C 66.18 H 5.32  
Gef. C 66.35 H 5.46

*$MeCp(CO)[P(OPh)_3]Mn=C=CPh_2$  (**5b**):* Ansatz und Aufarbeitung wie bei **5a**; rotes Öl; Ausb. 1.1 g (57%).

$C_{39}H_{32}MnO_4P$  (650.4) Ber. C 72.02 H 4.92  
Gef. C 71.87 H 4.85

*$MeCp(CO)(PMePh_2)Mn=C=CMe_2$  (**6a**):* 1.2 g (3 mmol)  $MeCp(CO)_2Mn(PMePh_2)$  und 0.5 g (3 mmol) **1a** in Toluol; Bestrahlungsdauer 3 h. Chromatographie mit Petrolether/Toluol (10:1); rotes Öl; Ausb. 0.8 g (65%).

$C_{24}H_{26}MnOP$  (416.3) Ber. C 69.25 H 6.25  
Gef. C 69.04 H 6.12

*$MeCp(CO)(PMePh_2)Mn=C=CPh_2$  (**6b**):* Ansatz und Aufarbeitung wie bei **6a**; rotes Öl; Ausb. 1.3 g (80%).

$C_{34}H_{30}MnOP$  (540.4) Ber. C 75.57 H 5.55  
Gef. C 75.33 H 5.47

*$(C_6H_6)(CO)_2Cr=C=CPh_2$  (**7b**):* 0.9 g (4 mmol)  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  und 1.2 (4 mmol) **1b** in Toluol, Ether oder THF; Bestrahlungsdauer: 12 h (es fällt ein grüner Feststoff aus, der mehrmals abfiltriert werden muß; Chromatographie mit Petrolether/Ether (10:1); rotes Öl; Ausb. 0.8 g (8%).

$C_{22}H_{16}CrO_2$  (364.2) Ber. C 72.55 H 4.39  
Gef. C 72.38 H 4.28

*$(C_6H_6)(CO)_2Cr=C=CMe_2$  (**7a**):* Ansatz und Aufarbeitung analog **7b**. **7a** fällt nur in 0.2% Ausb. an und wurde daher nur spektroskopisch identifiziert.

*$(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr=C=CMe_2$  (**7c**):* 1.3 g (5 mmol)  $(C_6H_3Me_3)Cr(CO)_3$  und 0.8 g (5 mmol) **1a** in Toluol; Bestrahlungsdauer 8 h; Chromatographie mit Petrolether/Ether (10:1); roter Feststoff; Ausb. 0.4 g (30%); Schmp. 73°C (Zers.).

$C_{15}H_{18}CrO_2$  (282.2) Ber. C 63.85 H 6.38  
Gef. C 63.73 H 6.24

*$(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr=C=CPh_2$  (**7d**):* Ansatz und Aufarbeitung wie bei **7c**; roter Feststoff; Ausb. 0.7 g (34%); Schmp. 68°C (Zers.).

$C_{25}H_{22}CrO_2$  (406.3) Ber. C 73.91 H 5.42  
Gef. C 73.78 H 5.36

*$(C_6Me_6)(CO)_2Cr=C=CMe_2$  (**7e**):* Ansatz und Aufarbeitung analog **7b**; Bestrahlungsdauer 3 h; roter Feststoff; Ausb. 0.6 (40%); Schmp. 135°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z = 324$  (1.7) [ $M^+$ ], 130 (100) [ $C_6H_6Cr$ ]<sup>+</sup>, 106 (15.3) [ $CrC_2Me_2$ ]<sup>+</sup>.

$C_{18}H_{24}CrO_2$  (324.2) Ber. C 66.69 H 7.40  
Gef. C 66.58 H 7.32

*$(C_6Me_6)(CO)_2Cr=C=CPh_2$  (**7f**):* Ansatz und Aufarbeitung analog **7b**; Bestrahlungsdauer 3 h; roter Feststoff; Ausb. 1.1 g (48%); Schmp. 125°C (Zers.).

$C_{28}H_{28}CrO_2$  (448.3) Ber. C 75.02 H 6.25  
Gef. C 74.85 H 6.13

*$(C_6H_6)(CO)_2Cr(\pi-Me_2C=C=C=CMe_2)$  (**8a**):* 0.5 g (2.5 mmol)  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  und 0.4 g (2.5 mmol) **1a** (Suspension in Petrolether); Bestrahlungsdauer 5 h; Chromatographie mit Petrolether/Ether (10:1); gelber Feststoff; Ausb. 0.3 g [40% bezogen auf  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ ]; Schmp. 61°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z = 294$  (1.4) [ $M^+$ ], 186 (9.4) [ $Bz(CO)_2Cr$ ]<sup>+</sup>, 158 (22) [ $Bz(CO)Cr$ ]<sup>+</sup>, 130 (100) [ $BzCr$ ]<sup>+</sup>, 108 (47) [ $C_4Me_4$ ]<sup>+</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 202.8$  (CO), 133.7 (=C=C=), 129.9 (=CMe<sub>2</sub>), 96.9 ( $C_6H_6$ ), 28.7 und 25.8 (Me).  
 $C_{16}H_{18}CrO_2$  (294.2) Ber. C 65.33 H 6.12  
Gef. C 65.09 H 6.03

*$(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(\pi-Ph_2C=C=C=CPh_2)$  (**8d**):* 0.9 g (4 mmol)  $(C_6H_3Me_3)Cr(CO)_3$  und 1.2 (4 mmol) **1b** (Suspension in Petrolether); Bestrahlungsdauer 3 h; Chromatographie mit Petrolether/Ether (10:1); gelbe Zone: **8d**, darauf folgende (rote) Zone: **7d** (0.3 g, 10%). **8d**: Gelber Feststoff; Ausb. 1.2 g (40%); Schmp. 64°C (Zers.). – <sup>13</sup>C-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 234.0$  (CO), 147.1 (=C=C=), 143.8 (=CPh<sub>2</sub>), 128.4–125.9 ( $C_6H_5$ ), 110.8 ( $C_6H_3Me_3$ ), 15.8 (Me).  
 $C_{39}H_{32}CrO_2$  (584.4) Ber. C 80.15 H 5.48  
Gef. C 79.87 H 5.41

*Umsetzung von  $MeCpMn(CO)_3$  mit  $Me_2C=C(Cl)SiMePh_2$  (**1c**):* Ansatz: 0.9 g (4 mmol)  $MeCpMn(CO)_3$  und 1.2 g (4 mmol) **1c**<sup>11</sup>; Bestrahlungsdauer 4 h; Chromatographie mit Petrolether: 1. Zone:  $MeCpMn(CO)_3$ ; 2. Zone: **2a** (Ausb. 70 mg, 7%); 3. Zone: **3c**: Rotbraunes Öl; Ausb. 0.9 g (45%).

$C_25H_{26}ClMnO_2Si$  (476.7) Ber. C 62.99 H 5.47  
Gef. C 63.14 H 5.53

*Umsetzung von  $MeCpMn(CO)_3$  mit  $Me_2C=C(Br)SiMe_3$  (**1d**):* Ansatz: 0.9 g (4 mmol)  $MeCpMn(CO)_3$  und 0.7 g (4 mmol) **1d**<sup>16</sup>; Bestrahlungsdauer 3 h; Chromatographie mit Petrolether: 1. rotbraune Zone: **3d**; Ausb. 0.75 g (60%) rotbraunes Öl (nur spektroskopisch identifiziert); 2. rote Zone: **2a** (Ausb. 70 mg, 7%). Läßt man isoliertes **3d** zwei Tage bei 25°C stehen, wandelt es sich nahezu vollständig in **2a** um.

*$MeCp(CO)_2Mn(\pi-Vinylsilan)$  (**3e–g**):* Ansatz: 0.9 g (4 mmol)  $MeCpMn(CO)_3$  und 4 mmol Vinylsilan **1e–g**<sup>17</sup>; Bestrahlungsdauer 2–3 h; Chromatographie mit Petrolether.

**3e**: Braungelbes Öl; Ausb. 0.7 g (47%).

$C_{16}H_{25}MnO_5Si$  (380.2) Ber. C 50.55 H 6.58  
Gef. C 50.27 H 6.64

**3f**: Rotbraunes Öl; Ausb. 0.5 g (42%).

$C_{12}H_{16}ClMnO_2Si$  (310.6) Ber. C 56.39 H 6.26  
Gef. C 56.47 H 6.19

**3g**: Rotes Öl; Ausb. 0.75 g (60%).

$C_{15}H_{23}MnO_2Si$  (318.1) Ber. C 56.63 H 7.23  
Gef. C 56.55 H 7.12

*Umsetzung von  $MeCpMn(CO)_3$  mit  $Me_2C=CHCl$  (**1h**):* Ansatz: 0.9 g (4 mmol)  $MeCpMn(CO)_3$  und 0.4 g (4 mmol) **1h**. Nach 4 h Bestrahlung hat sich **9** in ca. 60% Ausb. gebildet (IR-Kontrolle). Nach Abschalten der UV-Lampe und Rühren der Petrolether-Lösung bei 25°C bildet sich innerhalb 2 h quantitativ der  $\pi$ -Olefin-Komplex **3h**, der spektroskopisch identifiziert wird.

*Austausch des Olefin-Liganden von **3h**:* Eine Petrolether-Lösung von **3h**, die wie zuvor angegeben hergestellt wurde, wird mit 4 mmol **1e** oder **1f** versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration über Filterflocken wird im Hochvak. eingengt und der Rückstand bei –10°C mit Petrolether chromatographiert. Man eluiert jeweils zwei rote Zonen; die erste enthält **3h**, die jeweils zweite **3e** bzw. **3f**, welche spektroskopisch identifiziert werden.

*$MeCp(CO)_2Mn(\pi-CH_2=CH-CH=CMe_2)$  (**10a**):* Zu einer Lösung von **9**, die wie zuvor beschrieben dargestellt wurde (gleiche



Ansatzgröße), gibt man unter Fortdauer der Bestrahlung (da sich sonst **3h** bildet, das nicht reagiert) 0.8 g (4 mmol) **1e**. Nach 2 h wird die Bestrahlung abgebrochen und wie bei der Isolierung der Vinyliden-Komplexe aufgearbeitet; Chromatographie mit Petroether; gelbbraunes Öl; Ausb. 0.5 g (50%). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 236.0$  (CO), 136.2 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 130.6 ( $\text{H}_2\text{C}$ ), 99.5 ( $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$ ), 84.9–83.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 42.8 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 18.5 (Cp-Me), 13.3 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$  (272.2) Ber. C 61.79 H 6.25

Gef. C 61.64 H 6.18

$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\pi\text{-Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2)$  (**10b**): Ansatz und Aufarbeitung wie bei **10a** unter Verwendung von **1g** als Olefin; gelbes Pulver; Ausb. 0.8 g (65%); Schmp. 56 °C (Zers.). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 234.0$  (CO), 139.2 (=C-), 89.4–85.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 39.6 und 35.9 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 18.5 (Cp-Me), 15.5 und 13.5 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{MnO}_2$  (300.3) Ber. C 64.00 H 6.97

Gef. C 63.69 H 7.01

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 58926-06-0 / **1b**: 69036-00-6 / **1c**: 119747-75-0 / **1d**: 65426-00-8 / **1e**: 78-08-0 / **1f**: 1719-58-0 / **1g**: 18292-39-2 / **1h**: 513-37-1 / **2a**: 119747-51-2 / **2b**: 119747-52-3 / **3a**: 119769-52-7 / **3b**: 119747-53-4 / **3c**: 119747-68-1 / **3d**: 119747-69-2 / **3e**: 119747-70-5 / **3f**: 119747-71-6 / **3g**: 119769-53-8 / **3h**: 119747-73-8 / **4a**: 119747-54-5 / **4b**: 119747-55-6 / **5a**: 119747-56-7 / **5b**: 119747-57-8 / **6a**: 119747-58-9 / **6b**: 119747-59-0 / **7a**: 119747-61-4 / **7b**: 119747-60-3 / **7c**: 119747-62-5 / **7d**: 119747-63-6 / **7e**: 119747-64-7 / **7f**: 119747-65-8 / **8a**: 119747-66-9 / **8d**: 119747-67-0 / **9**: 119747-72-7 / **10b**: 119747-74-9 /  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2$ : 2431-31-4 / ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub>: 12082-08-5 / ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub>: 12088-11-8 /  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ :

12108-13-3 /  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{P}(\text{OPh})_3]$ : 12100-96-8 /  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PMePh}_2)$ : 37685-57-7 / ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ )Cr(CO)<sub>3</sub>: 12129-67-8

- <sup>1)</sup> M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59.
- <sup>2)</sup> R. B. King, M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1973) 1817.
- <sup>3)</sup> R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1145.
- <sup>4)</sup> Kurzmitteilung: U. Schubert, J. Grönen, *Organometallics* **6** (1987) 2458.
- <sup>5)</sup> U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 215; U. Schubert, U. Kirchgäßner, J. Grönen in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert Ed.), p. 153, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1989.
- <sup>6)</sup> H. Berke, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1370.
- <sup>7)</sup> A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **110** (1976) C36; A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezynk, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 55.
- <sup>8)</sup> R. F. Cunico, Y.-K. Han, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) C26.
- <sup>9)</sup> G. Köbrich, H. Heinemann, W. Zürrdorf, *Tetrahedron* **23** (1967) 565, und die dort zit. Lit.
- <sup>10)</sup> H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 317.
- <sup>11)</sup> R. F. Cunico, Y.-K. Han, *J. Organomet. Chem.* **162** (1978) 1.
- <sup>12)</sup> U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Organometallics* **7** (1988) 784.
- <sup>13)</sup> J. Burgess, M. M. Hunt, R. D. W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) 131.
- <sup>14)</sup> P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5732.
- <sup>15)</sup> H. Berke, G. Huttner, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 193.
- <sup>16)</sup> R. B. Miller, G. McGorvey, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4623.
- <sup>17)</sup> R. F. Cunico, Y.-K. Han, *J. Organomet. Chem.* **174** (1979) 247.

[40/89]