

Schema 2

linksdrehenden bicyclischen Verbindung (1S)-(10), die durch Racemattrennung mit (+)-1-Phenylethylamin aus (1RS)-(10) erhalten wurde<sup>[5]</sup>; nach Schema 1 durch Ringerweiterung der Dreiring-Enantiomere (R)-(8b)/(S)-(8b) = 9:1, die in dieser Zusammensetzung durch asymmetrische Induktion während der diastereoselektiven Cyclopropanierung von (7c) und nachfolgende Umesterung<sup>[6]</sup> erhältlich sind.

Tabelle 1 informiert über das Ausmaß der asymmetrischen Induktion und zeigt, daß der chirale Substituent R die Umwandlung der Malonsäurediester (7c), (7d) und (7e) in die Folgeprodukte vom Typ (8) wesentlich beeinflußt und daß der diastereoselektiv-asymmetrische Syntheseschritt der enantioselektiv-asymmetrischen Alkylierung [von (7b) durch das chirale (9h)<sup>[7]</sup> oder durch das achirale (9g) in Gegenwart eines chiralen Phasentransferkatalysators<sup>[8]</sup>] überlegen ist.

Tabelle 1. Ausmaß der asymmetrischen Induktion bei der Synthese von (8b).

Synthese	asymm. Induktion [%]
diastereoselektiv-asymmetrisch	
(7c) + (9g)	76–80
(7d) + (9g)	52–54
(7e) + (9g)	39
enantioselektiv-asymmetrisch	
(7b) + (9h)	13
(7b) + (9g)	<2

(R)-(8b) und (1S)-(10), die jeweils durch Racemattrennung erhalten wurden, sind Referenzverbindungen für die entsprechenden Spezies aus dem chiralen Ast; (5) und (2)<sup>[9]</sup>, die nach Einschleusen von (R)-(8b) und (1S)-(10) in den Synthesegang (Schema 1) erhalten werden, sind Referenzverbindungen für die entsprechenden Spezies aus dem chiralen Stamm.

Tabelle 2 zeigt, daß bei Verwendung von (7c) die optische Ausbeute der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese 80% beträgt.

Tabelle 2. Optische Ausbeute der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese von (2) und Zwischenstufen [ausgehend von (7c)] bezogen auf Referenzverbindungen.

Opt. akt. Verb	aus der diastereoselektiv-asymmetrischen Synthese	Referenz-verb.	opt. Ausb. [%]
(2)	+ 231.8 (Dioxan)	+ 288.6	80
(5)	+ 21.2 (CHCl <sub>3</sub> )	+ 27.1	80
(6)	+ 112.7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	+ 149.0	76
(8b)	+ 43.9 (CCl <sub>4</sub> )	+ 55.0	80

Tabelle 3 enthält einige physikalische Daten der hier besprochenen Verbindungen.

Eingegangen am 6. Oktober 1980 [Z 638 b]

Tabelle 3. Einige physikalische Daten der identifizierten chiralen Verbindungen. Sämtliche bisher nicht beschriebenen oder auf neuen Wegen synthetisierten Verbindungen wiesen die korrekte molekulare Zusammensetzung auf und wurden durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren charakterisiert.

- (1a):  $[\alpha]_D^{20} = 259^\circ$  (Ethanol);  $[\alpha]_D^{20} = 164.8$  ( $c = 0.501$  in Dioxan)  
 (2):  $F_p = 143\text{--}144^\circ$  (Pentan);  $[\alpha]_D^{20} = 288.6$  ( $c = 0.506$  in Dioxan). – (2) und *rac*-(2) [1] haben ähnliche IR-Spektren (KBr) und identische UV-(Methanol) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>)  
 (5):  $[\alpha]_D^{20} = 27.1$  ( $c = 1.007$  in CHCl<sub>3</sub>). – UV- (*n*-Hexan), IR- (Film) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) von (5) und *rac*-(5) [1] waren identisch.  
*cis*-(6) + *trans*-(6) (8:92):  $[\alpha]_D^{20} = 149.0$  ( $c = 0.963$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  
 (8b):  $[\alpha]_D^{25} = 55.0$  ( $c = 0.96$  in CCl<sub>4</sub>)  
 (1S)-(10):  $F_p = 206^\circ$  (Aceton, Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -76.1$  ( $c = 0.992$  in Ethanol)  
 (3S)-(11):  $K_p = 120^\circ$  C/0.09 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -20.7$  ( $c = 1.016$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3S)-(12):  $K_p = 120^\circ$  C/0.06 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = 67.9$  ( $c = 0.960$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3S)-(13):  $K_p = 90^\circ$  C/0.07 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = 78.3$  ( $c = 0.937$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3s)-(14):  $K_p = 90^\circ$  C/0.05 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -38.1$  ( $c = 1.004$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3S)-(15):  $[\alpha]_D^{20} = -49.5$  ( $c = 1.000$  in CHCl<sub>3</sub>)  
 (3S)-(16):  $K_p = 90^\circ$  C/14 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = -24.1$  ( $c = 0.947$  in CHCl<sub>3</sub>)

[1] G. Quinkert, W.-D. Weber, U. Schwartz, G. Dürner, Angew. Chem. 92, 1060 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).

[2] Übersichten: R. G. Carlson, Annu. Rep. Med. Chem. 9, 270 (1974); W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977); W. Oppolzer, Synthesis 1978, 793; R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, Chem. Soc. Rev. 9, 41 (1980); G. Brieger, J. N. Bennett, Chem. Rev. 80, 63 (1980).

[3] S. Danishefsky, G. Rovnyak, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 821;  $[\alpha]_D = +55.2$  für (8b) in CCl<sub>4</sub>; N. A. Abraham, Tetrahedron Lett. 1974, 1393;  $[\alpha]_D = -54.7$  für *ent*-(8b) in CCl<sub>4</sub>; F. Adam, unveröffentlicht;  $[\alpha]_D^{25} = +55.0$  für (8b) in CCl<sub>4</sub>.

[4] Unter der Annahme, daß bei der Ringerweiterung die Konfiguration an C-2 invertiert und aufgrund der Überführbarkeit in (+)-(1a) wird (+)-(8b) R-Chiralität zugeordnet.

[5] Da das Chiralitätszentrum C-4 bei der Umwandlung von (−)-(10) in (2 $\Xi$ ,3S)-(6) unbehelligt bleibt und aufgrund der Überführbarkeit von (−)-(10) in (+)-(1a) wird C-1 S-Chiralität zugeordnet.

[6] Tatsächlich wurde zunächst zur Dicarbonsäure (R)-(8a) hydrolysiert und anschließend mit Diazomethan zu (R)-(8b) verestert.

[7] G. Quinkert, K. R. Schmieder, G. Dürner, K. Hache, A. Stegk, D. H. R. Barton, Chem. Ber. 110, 3582 (1977), siehe dort Abschnitt 5.2.1.3.

[8] Als chiraler Phasentransferkatalysator wurde (−)-*N,N*-Dimethylephedriniumbromid verwendet; siehe H. B. Kagan, J. C. Fiaud, Top. Stereochem. 10, 236 (1979); E. V. Dehmow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977), siehe dort Abschnitt 4.8.

[9] (2) ist ferner durch Dehydrierung von (1b) nach C. G. Pitt, D. H. Rector, C. E. Cook, M. C. Wani, J. Med. Chem. 22, 966 (1979), gewonnen worden. Das Rohprodukt enthält neben 97% (2) das konstitutionsisomere 3-Methoxy-1,3,5(10),8-östratetraen-17-on, das durch préparative HPLC abgetrennt wurde.

### Totale Reversibilität der Addition und Umylidierung von Trialkyl(alkyliden)phosphoranen an metallkoordiniertem Kohlenmonoxid<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Blau und Wolfgang Malisch<sup>[\*]</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

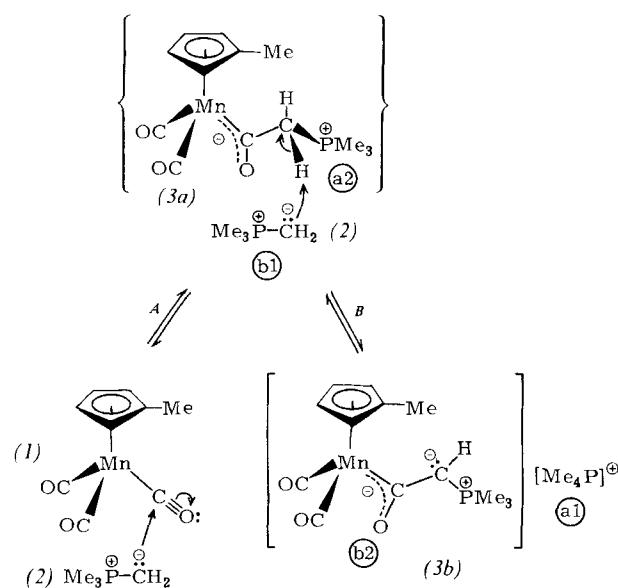
Nucleophile Phosphorylide addieren sich an den Carbonylkohlenstoff von Carbonylmethallverbindungen, die keine

[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 (Darmstadt), Referateband B 47, und der IX. International Conference on Organometallic Chemistry 1979 (Dijon), Abstracts of Papers P 32 T. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

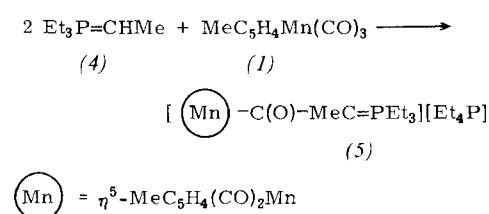
anderen Liganden als CO enthalten<sup>[1]</sup>. Allerdings bleibt die Reaktion bei Anwendung von Trialkyl(alkyliden)phosphoranan<sup>[2]</sup> nicht auf der Stufe des 1:1-Addukts stehen, sondern es findet (mit weiterem Phosphoran) eine rasche Umylidierung zu Phosphorylid-substituierten Phosphonium-metallacylaten statt<sup>[3]</sup>.

Wir haben nun erstmals eine Carbonyl(cyclopentadienyl)metallverbindung,  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  (1), im Molverhältnis 1:2 mit Trimethyl(methylen)phosphor an (2) umgesetzt und wie mit Carbonylmethallverbindungen in einer Zweistufenreaktion Phosphorylid-substituierte Phosphonium-metallacylate erhalten, die aber völlig neuartige und ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. So bildet das aus (1) und (2) in Pentan durch Addition und Umylidierung erhaltene Produkt (3b) – eine eigelbe, extrem pyrophore Festsubstanz – beim „Lösen“ in Tetrahydrofuran, Benzol oder in einer entsprechend großen Menge Pentan die Edukte (1) und (2) vollständig zurück!



(3b) kann daher nur IR-spektroskopisch (durch zwei extrem niederwellige, den anionischen Charakter des Metallacylats anzeigen  $\nu$ CO-Banden<sup>[4]</sup>), analytisch sowie durch Folgereaktionen<sup>[5]</sup> identifiziert werden.

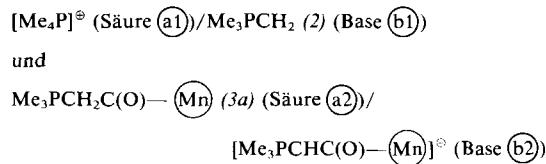
Entscheidende Anhaltspunkte zur Struktur von (3b) ergab das aus  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$  (4) und (1) nach gleichem Muster gebildete Produkt (5), das auch in reiner Form ein nicht kristallisierendes Öl ist und damit NMR-spektroskopisch vermessen werden kann<sup>[6a]</sup>.



Dissoziation (beim Lösen) und Rückbildung (beim Einen-  
gen der Lösung) von (3b) und (5) sind beliebig oft wiederhol-  
bar. Addition des Phosphorylids (2) an den Carbonylkohlen-  
stoff von (1) (Schritt A) und Deprotonierung des Addukts  
(3a) an der  $\text{CH}_2$ -Brücke durch weiteres Ylid (2) (Schritt B)  
sind demnach *völlig reversible Prozesse*.

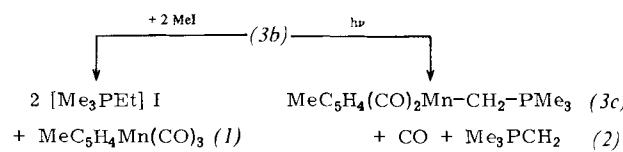
Entscheidend für das Verständnis dieses ungewöhnlichen Phänomens ist die Tatsache, daß sich in Schritt B ein Umyli-

dierungsgleichgewicht<sup>[7]</sup> zwischen den korrespondierenden Säure/Base-Paaren



bildet. Seine Verschiebung zur linken Seite beim Lösen von (3b) beginnt mit der Deprotonierung des Kations a1 durch das Anion b2 und ist stark begünstigt, weil das dabei rückgebildete Ylidaddukt (3a) extrem labil ist und bereits durch das Solvens spontan in (1) und (2) gespalten wird. Da die Umkehrbarkeit von Addition und Umylidierung bei Metallsystemen, die nur CO-Liganden aufweisen, nicht beobachtet wird<sup>[1,3]</sup>, ist sie hauptsächlich auf das im Vergleich zu CO höhere  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis des Methylcyclopentadienylliganden zurückzuführen. Es bedingt a) eine niedrigere Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs und damit eine geringere Stabilität des Primärraddukts (3a), b) eine hohe Elektronendichte am Mangan, welche die Basizität der Ylidfunktion im Metallacylat soweit steigert, daß dieses das  $[\text{Me}_4\text{P}]^\ominus$ -Gegenion deprotonieren kann<sup>[8]</sup>.

Aus der Reversibilität der Bildung von (3b) wird dessen glatte Umwandlung in den Ylid-Komplex (3c)<sup>[6b]</sup> bei Bestrahlung und in  $[\text{Me}_3\text{PEt}]^{\bullet}\text{I}^{\ominus}$  und (1) bei der Reaktion mit Methyljodid verständlich<sup>[9]</sup>.



In beiden Fällen bilden sich die Produkte aus freiem (1) und (2), die während der Reaktion über die Schritte B und A aus (3b) entstehen.

## Arbeitsvorschrift

(3b): Zu einer Lösung von 872 mg (4.0 mmol) (1) in 30 cm<sup>3</sup> Pentan werden bei 25 °C unter kräftigem Rühren langsam 721 mg (8.0 mmol) (2) in 15 cm<sup>3</sup> Pentan getropft. Der unmittelbar ausfallende, voluminöse, eigelbe Niederschlag wird nach 15 min unter Abkühlung der Reaktionsmischung auf 0 °C abgefiltert, mit 20 cm<sup>3</sup> eiskaltem Pentan gewaschen und bei 25 °C kurz im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 1.45 g (91%) (3b). Ab 114 °C wandelt sich (3b) unter Schmelzen in die Edukte um.

(5): In 872 mg (4.0 mmol) flüssiges (1) werden bei 25 °C 1169 mg (4.0 mmol) reines (4) getropft. Das Reaktionsgemisch verdickt sich sofort zu einem orangefarbenen Öl<sup>[6a]</sup>

(3c): Eine Suspension von 1588 mg (3.99 mmol) (3b) in 60 cm<sup>3</sup> Benzol wird bis zur Auflösung von (3b) bestrahl (CO-Entwicklung!) und (3c) nach Einengen der Lösung auf 30 cm<sup>3</sup> mit 60 cm<sup>3</sup> Pentan gefällt; Ausbeute 994 mg (89%) goldgelbes, kristallines (3c).  $\text{mp} = 72\text{--}74^\circ\text{C}$ <sup>16b1</sup>

eingegangen am 2. April 1980 [Z 632a]

[1] *W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc.* 96, 2847 (1974); *L. Knoll, Chem. Ber.* 111, 814 (1978); *W. Malisch, H. Blau, S. Voran, Angew. Chem.* 90, 827 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 290 (1978).

[2] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).

[3] W. Malisch, H. Blau, unveröffentlicht.

[5] W. Matusch, H. Blau, unveröffentlicht.  
 [4] IR (Nujol):  $\nu\text{CO} = 1834, 1784 \text{ cm}^{-1}$ . Die Acylbande kann nicht lokalisiert werden, da sie in den Bereich der CH-Deformationsschwingungen verschoben ist.

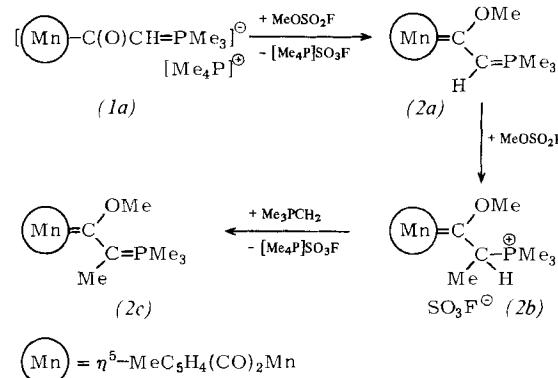
- [5] W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92, 1065 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).
- [6] a) (3):  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein, TMS ext.):  $\delta = 103.9, 83.7, 83.3$  bzw.  $14.4$  (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw.  $-\text{CH}_3$ ),  $259.8$  (br, Acyl-C),  $226.5$  (CO),  $62.9$  ( $\text{C}=\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 74.3$  Hz),  $27.9$  ( $\text{CCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rein,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 40.11$  ( $\text{P}^0$ , durch Protonenaustausch mit dem in geringen Mengen vorhandenen (2) verbreitert),  $6.45$  ( $\text{P}=\text{C}$ ); IR (Film):  $\nu\text{CO} = 1845, 1760 \text{ cm}^{-1}$ ; b) (3c):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 4.4$  (m, 4 Ring-H),  $1.95$  (s, Ring- $\text{CH}_3$ ),  $0.87$  (d,  $\text{PCH}_3$ ,  $^2J_{\text{HCP}} = 13.0$  Hz),  $-0.39$  (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HPC}} = 12.4$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 240.1$  (CO),  $98.3, 83.5, 82.3$  bzw.  $14.2$  (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw.  $-\text{CH}_3$ ),  $14.1$  (d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J_{\text{CP}} = 55.9$  Hz),  $-15.1$  (d,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CP}} = 33.8$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 29.2$ ; IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu\text{CO} = 1871, 1790 \text{ cm}^{-1}$ .
- [7] Phosphoniumsalze können als Brønsted-Säuren, Alkylenphosphorane als korrespondierende Basen aufgefaßt werden; vgl. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583, 645, 830 (1965).
- [8] Diesen Effekt konnten wir an mehreren Carbonyl(cyclopentadienyl)- und Carbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylmetall-Komplexen beobachten; W. Malisch, H. Blau, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [9] Analoge Befunde wurden bei Reaktionen mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  statt mit (1) erhalten. Der Ringsubstituent ist demnach ohne Einfluß auf Bildung und Reaktivität der (3b)-analogen Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{O})\text{CHPMe}_3][\text{Me}_4\text{P}]$ ;  $\text{Fp}$  (unter Rückdissoziation) =  $140^\circ\text{C}$ ; die Photolyse ergibt  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CH}_2-\text{PMe}_3$ ,  $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ .

## Phosphorylidcarben-Komplexe des Mangans – Synthese und Struktur<sup>\*\*\*</sup>

Von Wolfgang Malisch, Herbert Blau und Ulrich Schubert<sup>\*\*</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die ausgeprägte Tendenz der Phosphorylid-substituierten Tetraalkylphosphonium-manganacylate  $\text{R}_4\text{P}[\text{Mn}]=\text{C}(\text{O})\text{CR}'=\text{PR}_3$  (1) [(1a),  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; (1b),  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ], Phosphorylid und  $[\text{Mn}]=\text{CO}$  zurückzubilden, bestimmt die Produkte bei der Photoreaktion und bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden<sup>[1]</sup>. Reaktionen, bei denen das Manganacyl-Phosphorylid-Gerüst von (1a) intakt bleibt, lassen sich mit dem *harten* Alkylierungssagens  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  realisieren<sup>[2]</sup>, verlaufen aber komplex, weil (1a) mit dem Acylsauerstoff und dem Ylidkohlenstoff über zwei potentielle nucleophile Zentren verfügt. Außerdem entsteht aus (1a) selbst bei der Umsetzung in Substanz oder in einer geringen Solvensmenge  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$ <sup>[3]</sup>, das in die Reaktion eingreift.



[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

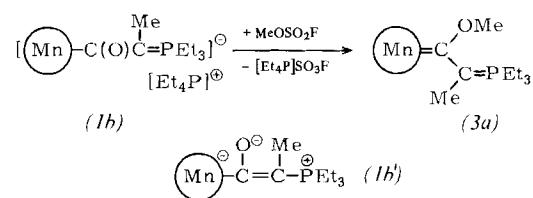
Dr. U. Schubert<sup>\*\*</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*\*] Auszugweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 (Darmstadt), Referateband B 47, und der IX. International Conference on Organometallic Chemistry 1979 (Dijon), Abstracts of Papers P 32 T. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(1a) und eine äquimolare Menge  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  ergeben unter Eliminierung von  $[\text{Me}_4\text{P}]^\ominus\text{SO}_3\text{F}$ <sup>[3]</sup> ein Gemisch der Ylidcarben-Komplexe (2a) und (2c).

Mechanistisch läßt sich diese Produktbildung so interpretieren, daß das ambifunktionelle Anion von (1a) zunächst am *harten* Sauerstoff<sup>[4]</sup>, der den Hauptteil der negativen Ladung trägt, methyliert wird. (2a) setzt sich dann teilweise mit weiterem Alkylierungssagens zum Phosphoniumcarben-Komplex (2b) um, der bei dieser Reaktionsführung nur ein kurzlebiges Intermediat ist, da er von  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  [aus (1a) gebildet] unmittelbar zu (2c) deprotoniert wird. (2b) erhält man rein durch Einwirkung von überschüssigem  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  auf (1a)<sup>[5]</sup>. (2b) läßt sich in getrennter Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  quantitativ in (2c) umwandeln, welches wiederum mit etherischer HCl selektiv an der Ylidfunktion zu  $[\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})-\text{CHMePMe}_3]\text{Cl}$ ,  $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ , protoniert werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, die sukzessive Methylierung von Acylsauerstoff [in (1a)] und Ylidfunktion [in (2a)] durch  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  so zu lenken, daß ausschließlich der Sauerstoff methyliert wird. Eine solche Reaktion gelingt erst am Triethyl(ethyliden)-Homologen (1b), das glatt das *O*-alkylierte Produkt (3a) als goldgelbe glänzende Kristalle ergibt,  $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$ .



Diese Reaktionstendenz kann auf eine sterische Behinderung der C-Alkylierung durch den Methylliganden am Ylidkohlenstoff zurückgeführt werden und/oder auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Acylsauerstoff durch dessen Donorwirkung und die der Ethylgruppen am Phosphor. Für das Anion von (1b) sollte die Grenzstruktur (1b') stark begünstigt sein<sup>[6]</sup>.

Zusammensetzung und Struktur von (2a-c) und (4) sind durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren gesichert (vgl. Tabelle 1). (2c) wurde zusätzlich durch Röntgen-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carben-Mangan-Komplexe (2a-c) [a].

(2a): $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), $1.96$ (s, Ring- $\text{CH}_3$ ), $4.73$ (d, $\text{HC}=\text{P}$ , $^2J_{\text{HCP}} = 34$ Hz), $4.04$ (s, $\text{OCH}_3$ ), $0.74$ (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , $^2J_{\text{HPC}} = 13.6$ Hz); IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\nu\text{CO} = 1897$ vs, $1827$ vs $\text{cm}^{-1}$ [gemessen im Gemisch mit (2b)]
(2b): $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 4.93$ (m, 4 Ring-H), $1.93$ (s, Ring- $\text{CH}_3$ ), $4.36$ (s, $\text{OCH}_3$ ), $1.7$ (dq, $\text{HCP}$ , $^2J_{\text{HCP}} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{HPC}} = 12.2$ Hz), $1.33$ (dd, $\text{CH}_3\text{P}$ , $^2J_{\text{HCP}} = 23$ Hz), $1.72$ (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , $^2J_{\text{HCP}} = 14.2$ Hz); $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$ ): $\delta = 29.9$ ; IR (THF): $\nu\text{CO} = 1960$ vs, $1895$ vs $\text{cm}^{-1}$
(2c), $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 4.44$ (m, 4 Ring-H), $1.94$ (s, Ring- $\text{CH}_3$ ), $2.28$ (d, $\text{CH}_3\text{C}$ , $^3J_{\text{HCCP}} = 16.2$ Hz), $4.00$ (s, $\text{OCH}_3$ ), $0.80$ (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , $^2J_{\text{HCP}} = 13.2$ Hz); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 236.19$ (CO), $257.6$ (d, $\text{C}=\text{Mn}$ , $^2J_{\text{CP}} = 7.77$ Hz), $101.9$ , $82.5$ , $81.1$ bzw. $14.4$ (Ring-C-1, -C-2, 5, -C-3, 4 bzw. $-\text{CH}_3$ ), $58.14$ ( $\text{H}_3\text{CO}$ ), $17.81$ (d, $\text{CH}_3\text{C}$ , $^2J_{\text{CCP}} = 18.87$ Hz), $13.01$ (d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J_{\text{CP}} = 52.16$ Hz), $90.61$ (d, $\text{C}=\text{P}$ , $J_{\text{CP}} = 69.9$ Hz); $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = -4.49$ ; IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\nu\text{CO} = 1898$ vs, $1830$ vs $\text{cm}^{-1}$
[a] $\delta$ -Werte rel. TMS int. ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) sowie $\text{H}_3\text{PO}_4$ ext. ( $^{31}\text{P}$ ). $^{13}\text{C}$ - und $^{31}\text{P}$ -NMR $^1\text{H}$ -entkoppelt.

Strukturanalyse untersucht (vgl. Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Demnach müssen die Bindungsverhältnisse in (2c) durch zwei Resonanzformen beschrieben werden.