

# Synthese und Struktur von $\{ \{ N\text{-[Bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(phenyl)carben} \}$ - dicarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)mangan(0) $\}$ und versuchte Darstellung von $\{ [2\text{-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2H-}$ azaphosphiren- $\kappa P$ ]dicarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)- mangan(0) $\}$

Rainer Streubel \*, Markus Hobbold, Jörg Jeske, Peter G. Jones

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

Eingegangen am 14 Mai 1999; eingegangen in revidierter Form am 29 Juli 1999; akzeptiert am 29 Juli 1999

Diese Arbeit widmen wir Herrn Professor Gottfried Märkl zum 70. Geburtstag.

## Abstract

Manganese carbene complexes  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{X})\text{Me}\}]$  **3** and **4** (**3**, X = OEt; **4a**, X = NH<sub>2</sub>) were synthesized; complex **4a** and its phenyl derivative **4b** were transformed into *N*-lithioaminocarbene complexes  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{Li})\text{R}\}]$  **6a,b** (**6a**, R = Me; **6b**, R = Ph), via reaction with *n*-BuLi, and in turn **6a,b**, in situ, via subsequent reaction with bis(diisopropylamino)chlorophosphane (**5**) into metal–carbene complexes  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{PR}'_2)\text{R}\}]$  **7a,b** (**7a**, R' = N'Pr<sub>2</sub>, R = Me; **7b**, R' = N'Pr<sub>2</sub>, R = Ph); the phenyl derivative **7b** has been further characterized by X-ray structure analysis. Furthermore, generation and decomposition of the first 2*H*-azaphosphirene manganese complex is described, leading to  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^1\text{-}\{E\text{-(RP=PR)}\}\}]$  (**12**) (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

## Zusammenfassung

Mangancarbenkomplexe  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{X})\text{Me}\}]$  wurden synthetisiert und die Aminoderivate **4a** und **4b** in die Metallocarbenkomplexe  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{PR}'_2)\text{R}\}]$  **7a,b** (**7a**, R' = N'Pr<sub>2</sub>, R = Me; **7b**, R' = N'Pr<sub>2</sub>, R = Ph) überführt; alle Verbindungen wurden mittels NMR-Messungen charakterisiert und das Phenylderivat **7b** zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Weiterhin wird die Bildung und Zersetzung des ersten 2*H*-Azaphosphiren-Mangankomplex beschrieben, wobei letztere selektiv zu dem Komplex  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^1\text{-}\{E\text{-(RP=PR)}\}\}]$  (**12**) (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) führt. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Aminocarbene complexes; Manganese; 2*H*-azaphosphirene complexes; Diphosphenes; Structure determinations

## 1. Einführung

Im Rahmen unserer Studien zu Synthese und Umlagerungsreaktionen von Metallocarbenkomplexen der Typen **A** und **B**, die ein zweifach- oder dreifach-koor-

diniertes Phosphorzentrum in der Carbenligandeneinheit aufweisen, berichteten wir kürzlich über den synthetischen Nutzen von Metallocarbenkomplex-Anionen der Chromtriade zur Darstellung von *C*- [1,2] bzw. *N*-Phosphanyl-substituierten [3] Carbenkomplexen. In diesem Zusammenhang sollte auch die Verwendbarkeit der Kombination der neutralen Vorläufer solcher

\* Corresponding author.

Metallcarbenkomplexe mit einer Stickstoffbase erwähnt werden, welche z.B. im ersten Fall mit Aldehyden (in Gegenwart von  $\text{POCl}_3\text{--NEt}_3$ ) zur C–C-Bindungsknüpfung [4] oder im zweiten Fall mit einem *P*-Chlor(methylen)phosphan (in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$ ) zur P–N-Bindungsbildung [5] genutzt werden konnte (Schema 1).

Unsere neuen, weiterführenden Untersuchungen wurden mit der Absicht durchgeführt, die Verwendbarkeit von Metallcarbenkomplexen mit anderen, im Vergleich zu  $[(\text{CO})_5\text{M}]$ -Fragmenten der Chromtriade elektronenreicheren Metallkomplexfragmenten, wie z.B. dem  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragment, in der Synthese von *N*-Bis(diorganylamino)phosphanyl-substituierten Metallcarbenkomplexen, aber auch in der von 2*H*-Azaphosphiren–Metallkomplexen zu prüfen. Insbesondere der letzte Aspekt war ein wichtiger Stimulus für uns, da 2*H*-Azaphosphiren–Metallkomplexe aufgrund der

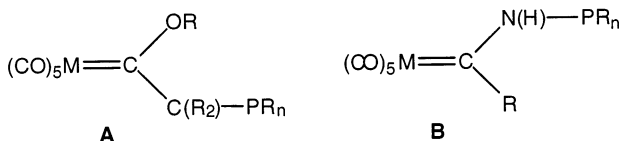
[3 + 2]-Cycloadditionsreaktivität ihrer intermediär gebildeten acyclischen Isomere, den Nitriliumphosphan-Ylid–Metallkomplexen [7], in der Synthese ungesättigter *N,P*-Heterocyclen, wie z.B. der 2*H*-1,2-Azaphosphole [6] und deren Metallkomplexe [7], Bedeutung erlangt haben.

## 2. Ergebnisse und diskussion

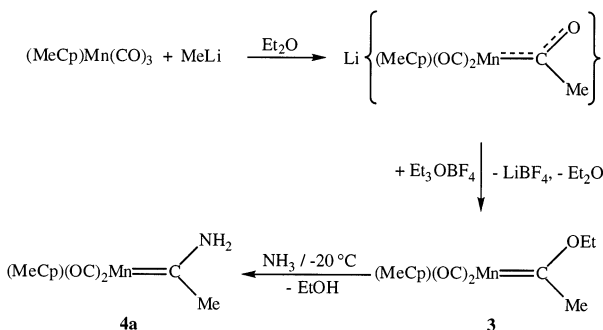
Die Darstellung von  $\{[\text{Ethoxy(methylcarben)-dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl)mangan(0)}]\}$  (**3**) erfolgt unter Verwendung der Standardmethode von Fischer und Maasböl [8] durch konsekutive Umsetzung vom  $\{\text{Tricarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl)mangan(0)}\}$  (**1**) mit Methyllithium und Triethyloxoniumtetrafluoroborat [9]; hierbei wird Komplex **2** nur als Zwischenstufe durchlaufen, aber nicht isoliert. Die nachfolgende Ammonolyse erfolgt unter nahezu quantitativer Umsetzung von **3** zum Amino(methyl)-carben–Metallkomplex **4a** (Schema 2).

Setzt man die Amino(organyl)carben–Mangankomplexe **4a** und **4b** [10] (**4a**: R = Me; **4b**: R = Ph) mit *n*-Buthyllithium in Ether zu **5a,b** und diese in situ mit Bis(diisopropylamino)chlorphosphan **6** [11] bei tiefer Temperatur um, so erhält man die *N*-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-substituierten Komplexe **7a,b** (Schema 3). Während Komplex **7a** nach Tieftemperatur-Chromatographie nur im Gemisch mit Bis(diisopropylamino)phosphanoxid [12], dessen Bildungsweise aus **7a** z.Z. noch unklar ist, erhalten wird, kann **7b** in reiner Form isoliert werden.

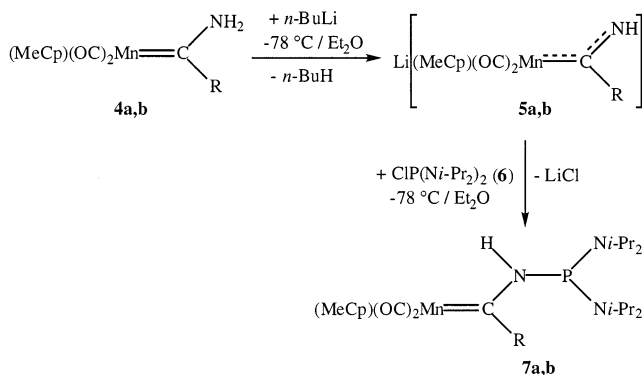
Da der Amino(phenyl)carben–Mangankomplex **4b** mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan [13] (**8a**) in Ether mit einem Überschuß an Triethylamin bei  $-30^\circ\text{C}$  keine, und bei Raumtemperatur eine völlig unübersichtliche Reaktion zeigt, wiederholten wir diese Umsetzung mit dem reaktiveren *P*-Bromderivat **8b** [14] bei  $-55^\circ\text{C}$  und beobachteten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch den Reaktionsverlauf. Demgemäß führt die Reaktion zwischen **4b** und **8b** im Temperaturbereich zwischen  $-55$  und  $-30^\circ\text{C}$  primär zur Bildung eines Produktes **9** mit einer Resonanz bei tiefem Feld  $\delta = 300.7$ , welches jedoch bei annähernd konstanter Temperatur (ca.  $-24^\circ\text{C}$ ) erst nach längerer Zeit (ca. 18 Std.) in ein neues Produkt **11** transformiert wird ( $\delta = 15.7$ ); Versuche, Produkte **9** und **11** bei tiefer Temperatur zu isolieren, hatten keinen Erfolg. Läßt man hingegen die Reaktionslösung innerhalb von 18 Stunden bis auf Raumtemperatur kommen, so erhält man ein Vielproduktgemisch, welches gemäß dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus sechs (phosphorhaltigen) Produkten besteht und worin die beiden zuerst beobachteten Produkte nicht mehr enthalten sind. Von diesen Produkten zeigen drei den Habitus eines AB-Spinsystems (**I–III**; **I**:  $\delta = 146.1/400.7$  ( $|^1J(\text{P}, \text{P})| = 569.9$  Hz);



Schema 1. Metallcarbenkomplexe **A**, **B** mit Phosphanylgruppen in der Carben–Ligandeneinheit mit unterschiedlich koordiniertem Phosphor.



Schema 2. Darstellung der Mangancarbenkomplexe **3** und **4a**.



Schema 3. Reaktion intermediär gebildeter Aminocarbenkomplex-Anionen **5a,b** mit dem Chlorphosphan **6** (**4a,5a,7a**: R = Me, **4b,5b,7b**: R = Ph).

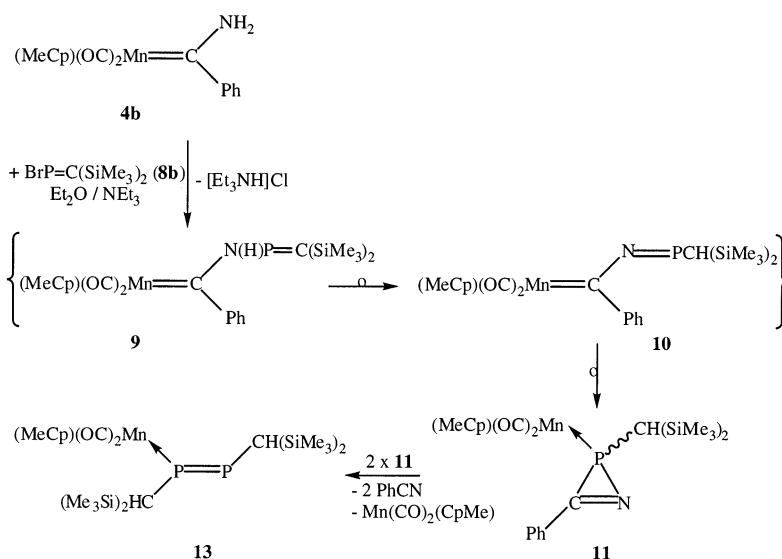
**II:**  $\delta = 307.0/443.7$  ( $|^1J(\text{P}, \text{P})| = 645.8$  Hz); **III:**  $\delta = 419.2/468.0$  ( $|^1J(\text{P}, \text{P})| = 511.8$  Hz) und drei den eines Singulett (**IV–VI**; **IV:**  $\delta = 327.8$ ; **V:**  $\delta = 352.2$ ; **VI:**  $\delta = 515.1$ ). Da alle Produkte Resonanzen bei tiefem Feld zeigen, kann das Vorliegen des angestrebten 2*H*-Azaphosphiren–Mangankomplexes in diesem Produktgemisch mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden. Wenngleich mittels Tieftemperatur-Chromatographie nur der einkernige  $\eta^1$ -Diphosphen–Mangankomplex **13** rein isoliert werden kann, so kann doch zumindest ein weiteres Produkt durch Vergleich seiner  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten mit denen von  $\eta^1$ - $\{E-[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2]\}$  [15] ( $\delta = 517$ ) recht zuverlässig identifiziert werden. Auch die anderen beiden AB-Spinsysteme (**I**, **II**) verweisen aufgrund der Tieffeldlage ihrer Resonanzen und der Größe ihrer  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstantenbeträge  $|^1J(\text{P}, \text{P})|$  auf das Vorliegen von komplexierten Verbindungen mit dem Diphosphen-Strukturelement (vgl. [16]).

Insgesamt deuten wir das Auftreten dieser reaktiven Zwischenstufen und die Bildung der Endprodukte folgendermaßen (Schema 4). Im ersten Reaktionsschritt bildet sich Triethylammoniumchlorid und das Heteropenta-1,4-diensystem (**9**), welches jedoch einer raschen baseinduzierten 1,3-Wasserstoffumlagerung zu **10** und Valenzisomerisierung zum 2*H*-Azaphosphiren–Mangankomplex (**11**) unterliegt [vgl. [5]]; auch die beobachteten chemischen Verschiebungen der reaktiven Intermediate **9** und **11** sind im Einklang mit diesen Konstitutionsvorschlägen [zu **9** vgl. [17], zu **11** vgl. [18]]. Auch ein Zerfall von Komplex **11** in Benzotrinitril und  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (**12**), einem terminalen Phosphandiyl–Mangankomplex, welcher in nachfolgenden Reaktionen dimerisiert bzw. unter formalem Verlust eines  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragmentes Komplex **13** bildet, erscheint sehr plausibel [vgl.

[18,19]]. Insbesondere der letzte Aspekt dieses Erklärungsmodells, die Dimerisierung, wird auch durch unsere neueren Untersuchungen zum thermisch-induzierten Zerfall des **12** entsprechenden 2*H*-Azaphosphiren–Pentacarbonylmolybdänkomplexes weiter gestützt, da auch hier die bevorzugte Bildung von  $\{\eta^1\{-E-[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2]\}\text{Mo}(\text{CO})_5\}$  in einem Fall beobachtet wird [20].

Während Komplex **3** bei Raumtemperatur als oranges Öl vorliegt, sind die Verbindungen **4a** und **7a,b** hell bis intensiv gelbe Feststoffe (**13** ist rot–orange), die unter Stickstoff und Kühlung auch über einen längeren Zeitraum keine Zersetzung zeigen. Die Zusammensetzung aller Komplexe ist durch Elementaranalyse gesichert und wird, in einigen Fällen, durch EImassenspektrometrische Befunde ergänzt und weiter gestützt (korrekte Isotopenmuster der Molekül-Radikalkationen). Die Konstitutionsvorschläge für die Komplexe stützen sich weiterhin auf charakteristische NMR-spektroskopische Daten. Hervorzuheben sind z.B. für die Komplexe **4a** und **7a** die nahezu identischen Carbenkohlenstoffatom-Resonanzen (jeweils etwa 294 ppm), die Resonanzlagen der N–H-Protonen zwischen 9.26 und 10.06 ppm sowie die der Phosphorresonanzen bei etwa 74 ppm Beobachtungen, die ähnlich bereits an den **7a,b** entsprechenden Pentacarbonylmetallkomplexen [3] gemacht wurden; auch die dort getroffene Interpretation der Daten [vgl. [3]] gilt hier gleichermaßen.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von Komplex **13** weisen aufgrund der Tieffeldlage der Resonanzen des AB-Spinsystems bei  $\delta = 467.9$  (d,  $\text{P}_A$ ) und 420.0 (d,  $\text{P}_B$ ), und des großen  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstantenbetrages  $|^1J(\text{P}, \text{P})| = 511.8$  Hz nicht nur das Diphosphen-Strukturelement eindeutig aus, sondern zeigen darüberhinaus auch die  $\eta^1$ -Haptizität eines Phosphoratoms zum Mangankom-



Schema 4. Reaktion von Amino(phenyl)carbenkomplex (**4b**) mit dem Brom(methylen)phosphan (**8b**).

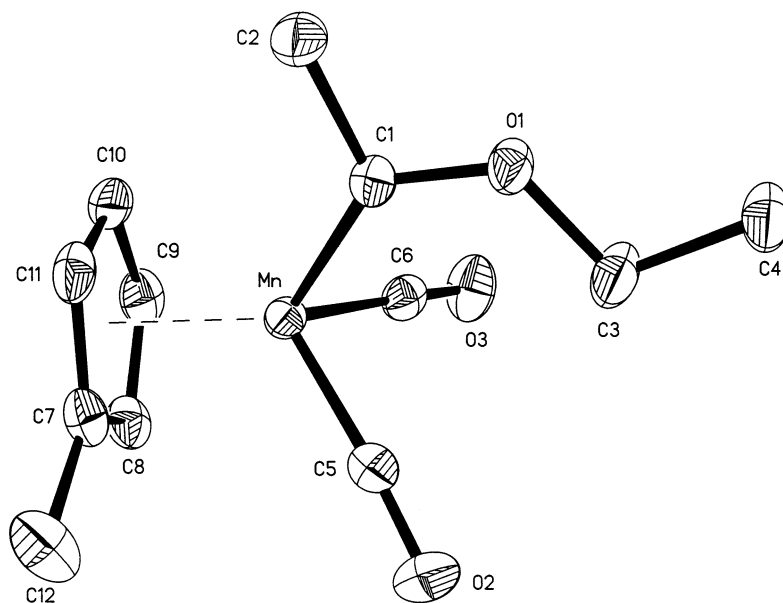


Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von **4a** (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mn–C(1) 189.5(2), C(1)–C(2) 151.8(3), C(1)–O(1) 133.8(2); Mn–C(1)–C(2) 125.04(14), Mn–C(1)–O(1) 131.85(14), C(2)–C(1)–O(1) 103.1(2).

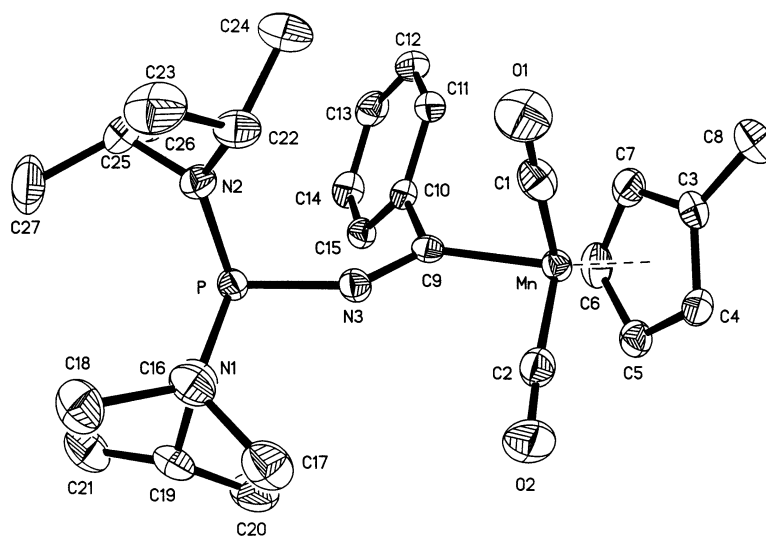


Abb. 2. Röntgenstrukturanalyse von **7b** (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mn–C(9) 193.7(2), C(9)–N(3) 133.4(2), C(9)–C(10) 149.6(2), N(3)–P 179.21(13); Mn–C(9)–C(10) 121.61(11), N(3)–C(9)–C(10) 114.25(13), N(3)–C(9)–Mn 124.13(11).

plexfragment an [vgl. [16,21]]; die Signalzuordnung wurde der bisherigen Interpretation von  $\eta^1$ -Diphosphen-Metallkomplexen entsprechend vorgenommen [16] (entspricht der Formel  $[\text{Mn}] \text{RP}_B = \text{P}_A \text{R}$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Komplex **13** stützen den Strukturvorschlag und zeigen, wie zu erwarten ist, z.B. für die zwei an die unterschiedlichen Phosphoratome gebundenen CH-Gruppen zwei deutlich verschiedene Daten-

sätze ( $\delta = 25.8$  (dd,  $|^1J(\text{C}, \text{P})| = 75.8$  Hz,  $|^2J(\text{C}, \text{P})| = 9.4$  Hz,  $\text{C}_A\text{H}$ ),  $39.8$  (dd,  $|^1J(\text{C}, \text{P})| = 28.1$  Hz,  $|^2J(\text{C}, \text{P})| = 24.4$  Hz,  $\text{C}_B\text{H}$ ), wobei die Signalgruppe bei tieferem Feld, aufgrund der anzunehmenden sterischen Spannung der geminalen Gruppen dem  $\text{P}_B\text{CH}$ -Kohlenstoffatom ( $\text{C}_B\text{H}$ ) zugeordnet wird. Eine ähnliche Situation findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** für die CH-Protonen, wobei auch die Parallele zu  $[\eta^1\text{-E-}$

$\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5$  [21] (**14**) zu erkennen ist: **13** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.14$  (d,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 31.2$  Hz, 1H,  $\text{C}_\text{A}\text{H}$ ), 2.18 (d,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 35.1$  Hz,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 9.1$  Hz, 1H,  $\text{C}_\text{B}\text{H}$ ) bzw. **14** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.08$  (d,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 28.3$  Hz,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 4.8$  Hz, 1H, CH), 2.51 (d,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 31.2$  Hz, 1H, CH) [21].

Es gelang uns, die Komplexe **4a** und **7b** einkristallin zu erhalten und röntgenstrukturanalytisch zu bestimmen [22] (Abb. 1 und 2). In beiden Verbindungen ist das Zentralatom von den Liganden verzerrt pseudotetraedrisch umgeben und die Carbenkohlenstoffatome sind, jeweils trigonal planar koordiniert mit einer Winkelsumme von ungefähr  $360^\circ$ . In beiden Fällen trennt die Ebene, die durch die an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Atome aufgespannt wird, das  $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragment in zwei nahezu gleiche Hälften; dieses Phänomen ist für Carbenmetallkomplexe mit einem  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragment bereits dokumentiert [23]. Beide zeigen jedoch signifikant verschiedene Mangan–Carbenkohlenstoffabstände (**4a**: Mn–C1 189.5(2); **7b**: Mn–C9 193.7(2) pm), was jedoch weniger durch die C-Methylgruppe (in **4a**) oder C-Phenylgruppe (in **7b**), als durch die generell verschiedenen Donoreigenschaften der Heteroatomsub-

stituenten beeinflusst wird [23]. Komplex **7b** weist eine *E*-Konfiguration des  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragments und der Phosphanylgruppe in Bezug auf die C–N-Bindungsachse auf; der C9–N3-Abstand beträgt 133.4(2) pm, was dem Wert einer  $\text{sp}^2\text{C}–\text{sp}^2\text{N}$ -Doppelbindung entspricht (133.5 ppm [24]). Ein Unterschied zu den Strukturparametern des **7b** entsprechenden Pentacarbonylchromkomplexes **14** [3] ist der deutlich kürzere N3–P-Abstand mit 179.21(13) pm im Fall von **7b** (vs. 182.3(2) pm); dies ist vermutlich im Falle von **7b** im wesentlichen auf eine geringere sterische Abstoßung zwischen dem Metallkomplexfragment einerseits und der Bis(diisopropylamino)phosphanylgruppe andererseits zurückzuführen. Eine Gemeinsamkeit der Molekülstrukturen von **7b** und **14** ist, neben der *E*-Konfiguration (s.o.), der sehr geringe Torsionswinkel der M–C–N–P-Struktureinheit in **7b** und **14** (**7b**: Mn–C9–N3–P  $2.9^\circ$ ; **14**:  $14.4^\circ$  [3]). Insgesamt zeigen auch diese Daten eine Iminiumacylmetallat-Einheit in der Molekülstruktur von Verbindung **7b** im Festkörper an.

### 3. Experimenteller

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) ausgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Die NMR-spektroskopischen Aufnahmen wurden mit einem AC 200 der Firma Bruker durchgeführt; Meßfrequenzen:  $^1\text{H}$ - (200.1 MHz),  $^{13}\text{C}$ - (50.3 MHz) und  $^{31}\text{P}$ - (81.0 MHz). Die Messungen wurden an Lösungen (ca. 20%, 5 mm Quarzglasröhrchen) durchgeführt; Lösungsmittel: [D6] Benzol, [D] Chloroform. Als interner Standard diente TMS als externer 85% ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Kieselgel (70–230 mesh Merck), Cymantren und Organolithium-Lösungen (Aldrich) wurden wie gekauft bzw. geschenkt (Metallgesellschaft) eingesetzt.

$\{\text{Dicarbonyl}[\text{amino(phenyl)carben}](\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl)mangan(0)}\}$  [10] wurde entsprechend der Literaturangabe synthetisiert.

#### 3.1. $\{\text{Dicarbonyl}[\text{ethoxy(methyl)carben}](\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl)mangan(0)}\}$ (**3**)

$\{\text{Tricarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl)mangan(0)}\}$  (6.63 g, 30.40 mmol) werden in 280 ml Diethylether gelöst und unter starkem Rühren 19.20 ml Methyl-lithium (30.72 mmol) hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wird 40 min bei RT gerührt, die dunkelorange Lösung im Vak. (0.1 mbar) bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 140 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser aufgenommen und mit 220 ml *n*-Pentan überschichtet. Unter heftigem Rühren werden portionsweise 2.51 g (13.22 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat [9] zugegeben. Die organische Phase sowie die nachfolgenden

Tabelle 1  
Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| Strukturkennzeichen                                   | sauer                                                              |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                          | $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$                           |
| Molmasse                                              | 262.18                                                             |
| Temperatur (K)                                        | 173(2)                                                             |
| Wellenlänge (pm)                                      | 71.073                                                             |
| Kristallsystem                                        | Monoklin                                                           |
| Raumgruppe                                            | $P2_1/c$                                                           |
| Zelldimensionen                                       |                                                                    |
| <i>a</i> (pm)                                         | 1120.71(10)                                                        |
| <i>b</i> (pm)                                         | 790.66(10)                                                         |
| <i>c</i> (pm)                                         | 1419.2(2)                                                          |
| $\alpha$ ( $^\circ$ )                                 | 90                                                                 |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                                  | 109.340(8)                                                         |
| $\gamma$ ( $^\circ$ )                                 | 90                                                                 |
| Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )                         | 1.1866(2)                                                          |
| Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>                    | 4                                                                  |
| Berechnete Dichte ( $\text{Mg m}^{-3}$ )              | 1.468                                                              |
| Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )           | 1.101                                                              |
| <i>F</i> (000)                                        | 544                                                                |
| Kristallgröße (mm)                                    | $0.75 \times 0.4 \times 0.4$                                       |
| Gemessener $\theta$ -Bereich                          | $3.01\text{--}25.00$                                               |
| Indexbereich                                          | $-2 \leq h \leq 13$ , $-9 \leq k \leq 1$ ,<br>$-16 \leq l \leq 15$ |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                         | 2498                                                               |
| Unabhängige Reflexe                                   | 2087 ( $R_{\text{int}} = 0.0250$ )                                 |
| Strukturverfeinerung                                  | Vollmatrix Least-Squares<br>an $F^2$                               |
| Daten/Restraints/Parameter                            | 2087/0/148                                                         |
| Goodness-of-fit an $F^2$                              | 1.060                                                              |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]       | $R_1 = 0.0261$ , $wR_2 = 0.0698$                                   |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)                     | $R_1 = 0.0318$ , $wR_2 = 0.0718$                                   |
| Größtes Maximum und Minimum<br>( $\text{e nm}^{-3}$ ) | 390 und $-328$                                                     |

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )<sup>a</sup>

|       | <i>x</i>   | <i>y</i>  | <i>z</i>    | <i>U</i> <sub>eq</sub> |
|-------|------------|-----------|-------------|------------------------|
| Mn    | 7515.7(3)  | 2022.7(4) | 9508.0(2)   | 18.5(1)                |
| O(1)  | 8036.8(13) | 5611(2)   | 10096.3(10) | 25.8(3)                |
| O(2)  | 5321(2)    | 2449(3)   | 10169.0(15) | 49.3(5)                |
| O(3)  | 9120(2)    | 1515(2)   | 11588.2(11) | 38.7(4)                |
| C(1)  | 8028(2)    | 4304(3)   | 9495.0(13)  | 21.0(4)                |
| C(2)  | 8593(2)    | 5050(3)   | 8751.7(15)  | 28.9(5)                |
| C(3)  | 7557(3)    | 5477(3)   | 10923(2)    | 36.8(5)                |
| C(4)  | 7854(2)    | 7095(3)   | 11499(2)    | 33.6(5)                |
| C(5)  | 6196(2)    | 2370(3)   | 9906(2)     | 28.5(5)                |
| C(6)  | 8495(2)    | 1744(2)   | 10771(2)    | 24.5(4)                |
| C(7)  | 6295(2)    | 695(3)    | 8196.5(15)  | 27.0(4)                |
| C(8)  | 6955(2)    | −507(3)   | 8930.6(15)  | 26.6(4)                |
| C(9)  | 8263(2)    | −280(3)   | 9118(2)     | 28.7(5)                |
| C(10) | 8427(2)    | 1039(3)   | 8504(2)     | 28.7(5)                |
| C(11) | 7211(2)    | 1651(3)   | 7938.8(14)  | 27.3(5)                |
| C(12) | 4891(2)    | 825(3)    | 7727(2)     | 41.9(6)                |

<sup>a</sup> *U*<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub>-Tensors.

den *n*-Pentanextrakte (zweimal je 50 ml) werden einer Flashchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das hellorange Eluat wird unter reduziertem Druck (0.1 mbar) bis auf ein Volumen von 20 ml eingengt und 20 h bei −55°C gekühlt. Es werden so gelbe Kristalle erhalten, die bei −60°C zweimal mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen werden. Nach Trocknung im Vak. verbleibt **3** als oranges Öl (4.88 g; 55%).

**3**: Elementaranalyse: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>MnO<sub>3</sub> (262.19): Ber.: C, 54.97; H, 5.77%. Gef.: C, 54.32; H, 5.69%. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ = 1.09 (br, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.71 (br, 3 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41 (br, 3 H, C(OEt)CH<sub>3</sub>), 4.27 (br, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 4.39 (br, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (Tabellen 1–5).

### 3.2. {Dicarbonyl[amino(methyl)carben]-(*η*<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)mangan(0)} (**4a**)

Ethoxycarbenkomplex **3** (0.80 g, 3.05 mmol) werden in 30 ml Diethylether gelöst und in einen 100-ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und 2 Gasausgängen überführt. Die gelborange Lösung wird auf −10°C heruntergekühlt und in diese Lösung Ammoniak eingeleitet, wodurch diese nach kurzer Zeit einen Farbumschlag nach gelb zeigt; mittels DC-Aufnahmen mit *n*-Hexan–Diethylether 4:1 wird der Endpunkt der Reaktion bestimmt, der nach ca. 120 min erreicht ist. Die Reaktionslösung wird im Vak. (0.1 mbar) bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen und durch Tieftemperatur-Chromatographie getrennt (Kieselgel, −10°C, Produktfraktion: 350 ml *n*-Hexan–Diethylether 1:1). Nach dem Einengen der Produktfraktion bis zur Trockene erhält man Komplex **4a** als gelben Feststoff (0.69 g; 97%).

**4a**: Elementaranalyse: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>MnNO<sub>2</sub> (233.15): Ber.: C, 51.52; H, 5.19; N, 6.01%. Gef.: C, 50.59; H, 5.15; N, 5.71%. Fp.: 44°C. IR (KBr, cm<sup>−1</sup>): ν(NH): 3472 (m), 3348 (m); ν(CO) 1925 (s), 1913 (vs), 1904 (vs). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 1.93 (s, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3H, C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 4.39 (s, 2H, *o*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 4.52 (s, 2H, *m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 7.54 (br, 1H, NH<sub>2</sub>), 8.02 (br, 1H, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ = 14.0 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 42.7 (s, C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 83.8 (s, *o*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 84.8 (s, *m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 101.5 (s, *i*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 233.5 (s, CO), 293.5 (s, Mn=C). MS[EI, <sup>55</sup>Mn, *m/z* (%): 233 (20, M<sup>+</sup>), 177 (56, M<sup>+</sup>−2CO), 134 (100, CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn<sup>+</sup>), 79 (42, (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>), 55 (7, Mn<sup>+</sup>).

### 3.3. {[Amino(phenyl)carben]dicarbonyl-(*η*<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)mangan(0)} (**4b**) [10]

**4b**: Elementaranalyse: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>MnNO<sub>2</sub> (295.22): Ber.: C, 61.03; H, 4.78; N, 4.74%. Gef.: C, 60.35; H, 4.82; N,

Tabelle 3

Bindungslängen [pm] und –winkel [°]

| Bindungslängen   |            |                  |            |
|------------------|------------|------------------|------------|
| Mn–C(5)          | 177.0(2)   | Mn–C(6)          | 177.8(2)   |
| Mn–C(1)          | 189.5(2)   | Mn–C(9)          | 215.2(2)   |
| Mn–C(10)         | 215.4(2)   | Mn–C(11)         | 215.9(2)   |
| Mn–C(8)          | 217.4(2)   | Mn–C(7)          | 218.0(2)   |
| O(1)–C(1)        | 133.8(2)   | O(1)–C(3)        | 144.8(2)   |
| O(2)–C(5)        | 116.2(3)   | O(3)–C(6)        | 115.4(3)   |
| C(1)–C(2)        | 151.8(3)   | C(3)–C(4)        | 149.6(3)   |
| C(7)–C(11)       | 141.7(3)   | C(7)–C(8)        | 142.3(3)   |
| C(7)–C(12)       | 149.6(3)   | C(8)–C(9)        | 141.2(3)   |
| C(9)–C(10)       | 140.9(3)   | C(10)–C(11)      | 141.8(3)   |
| Bindungswinkel   |            |                  |            |
| C(5)–Mn–C(6)     | 89.99(10)  | C(5)–Mn–C(1)     | 98.22(9)   |
| C(6)–Mn–C(1)     | 92.29(8)   | C(5)–Mn–C(9)     | 130.60(9)  |
| C(6)–Mn–C(9)     | 89.51(8)   | C(1)–Mn–C(9)     | 131.16(8)  |
| C(5)–Mn–C(10)    | 153.61(9)  | C(6)–Mn–C(10)    | 110.63(9)  |
| C(1)–Mn–C(10)    | 97.24(8)   | C(9)–Mn–C(10)    | 38.21(8)   |
| C(5)–Mn–C(11)    | 119.12(9)  | C(6)–Mn–C(11)    | 148.98(9)  |
| C(1)–Mn–C(11)    | 93.69(8)   | C(9)–Mn–C(11)    | 64.00(8)   |
| C(10)–Mn–C(11)   | 38.39(8)   | C(5)–Mn–C(8)     | 95.48(9)   |
| C(6)–Mn–C(8)     | 105.71(8)  | C(1)–Mn–C(8)     | 157.35(8)  |
| C(9)–Mn–C(8)     | 38.09(8)   | C(10)–Mn–C(8)    | 63.86(8)   |
| C(11)–Mn–C(8)    | 63.81(8)   | C(5)–Mn–C(7)     | 89.58(9)   |
| C(6)–Mn–C(7)     | 143.54(9)  | C(1)–Mn–C(7)     | 123.82(8)  |
| C(9)–Mn–C(7)     | 63.93(8)   | C(10)–Mn–C(7)    | 64.03(8)   |
| C(11)–Mn–C(7)    | 38.13(8)   | C(8)–Mn–C(7)     | 38.16(8)   |
| C(1)–O(1)–C(3)   | 122.3(2)   | O(1)–C(1)–C(2)   | 103.1(2)   |
| O(1)–C(1)–Mn     | 131.85(14) | C(2)–C(1)–Mn     | 125.04(14) |
| O(1)–C(3)–C(4)   | 107.8(2)   | O(2)–C(5)–Mn     | 174.1(2)   |
| O(3)–C(6)–Mn     | 178.0(2)   | C(11)–C(7)–C(8)  | 107.5(2)   |
| C(11)–C(7)–C(12) | 126.4(2)   | C(8)–C(7)–C(12)  | 126.0(2)   |
| C(11)–C(7)–Mn    | 70.12(11)  | C(8)–C(7)–Mn     | 70.70(11)  |
| C(12)–C(7)–Mn    | 128.1(2)   | C(9)–C(8)–C(7)   | 108.0(2)   |
| C(9)–C(8)–Mn     | 70.09(11)  | C(7)–C(8)–Mn     | 71.14(12)  |
| C(10)–C(9)–C(8)  | 108.5(2)   | C(10)–C(9)–Mn    | 71.00(12)  |
| C(8)–C(9)–Mn     | 71.82(12)  | C(9)–C(10)–C(11) | 107.8(2)   |
| C(9)–C(10)–Mn    | 70.79(11)  | C(11)–C(10)–Mn   | 70.96(11)  |
| C(7)–C(11)–C(10) | 108.3(2)   | C(7)–C(11)–Mn    | 71.75(11)  |
| C(10)–C(11)–Mn   | 70.65(11)  |                  |            |

Tabelle 4

Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]<sup>a</sup>

|       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mn    | 21(1)    | 16(1)    | 20(1)    | 0(1)     | 9(1)     | 0(1)     |
| O(1)  | 40(1)    | 17(1)    | 26(1)    | −1(1)    | 18(1)    | −2(1)    |
| O(2)  | 35(1)    | 60(1)    | 64(1)    | −18(1)   | 31(1)    | −11(1)   |
| O(3)  | 45(1)    | 44(1)    | 23(1)    | 4(1)     | 6(1)     | 13(1)    |
| C(1)  | 23(1)    | 21(1)    | 19(1)    | 1(1)     | 7(1)     | 2(1)     |
| C(2)  | 38(1)    | 24(1)    | 29(1)    | 1(1)     | 16(1)    | −5(1)    |
| C(3)  | 63(2)    | 24(1)    | 36(1)    | −3(1)    | 34(1)    | −2(1)    |
| C(4)  | 47(1)    | 29(1)    | 27(1)    | −5(1)    | 15(1)    | 1(1)     |
| C(5)  | 27(1)    | 28(1)    | 32(1)    | −6(1)    | 11(1)    | −6(1)    |
| C(6)  | 28(1)    | 18(1)    | 31(1)    | 0(1)     | 15(1)    | 3(1)     |
| C(7)  | 30(1)    | 23(1)    | 25(1)    | −6(1)    | 6(1)     | 0(1)     |
| C(8)  | 35(1)    | 18(1)    | 27(1)    | −3(1)    | 10(1)    | −3(1)    |
| C(9)  | 32(1)    | 22(1)    | 31(1)    | −6(1)    | 9(1)     | 7(1)     |
| C(10) | 33(1)    | 27(1)    | 31(1)    | −10(1)   | 18(1)    | −2(1)    |
| C(11) | 43(1)    | 20(1)    | 21(1)    | −3(1)    | 13(1)    | −1(1)    |
| C(12) | 34(1)    | 36(1)    | 47(1)    | −5(1)    | 1(1)     | −1(1)    |

<sup>a</sup> Der anisotrope Auslenkungsfaktor exponent hat die Form:  
 $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

Tabelle 5

H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

|        | $x$      | $y$      | $z$      | $U_{\text{eq}}$ |
|--------|----------|----------|----------|-----------------|
| H(2A)  | 7933(3)  | 5643(14) | 8224(6)  | 35              |
| H(2B)  | 8946(11) | 4141(3)  | 8456(7)  | 35              |
| H(2C)  | 9265(9)  | 5849(13) | 9095(3)  | 35              |
| H(3A)  | 7961(3)  | 4514(3)  | 11357(2) | 44              |
| H(3B)  | 6632(3)  | 5287(3)  | 10671(2) | 44              |
| H(4A)  | 7549(13) | 7033(8)  | 12070(6) | 40              |
| H(4B)  | 7438(12) | 8037(4)  | 11066(3) | 40              |
| H(4C)  | 8771(3)  | 7277(10) | 11739(9) | 40              |
| H(8)   | 6581(2)  | −1320(3) | 9240(2)  | 32              |
| H(9)   | 8922(2)  | −910(3)  | 9581(2)  | 34              |
| H(10)  | 9211(2)  | 1444(3)  | 8474(2)  | 34              |
| H(11)  | 7040(2)  | 2549(3)  | 7468(1)  | 33              |
| H(12A) | 4482(2)  | 385(19)  | 8189(5)  | 50              |
| H(12B) | 4617(3)  | 162(16)  | 7108(6)  | 50              |
| H(12C) | 4653(2)  | 2012(4)  | 7575(11) | 50              |

4.58%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.84$  (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.21 (br, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.8–7.6 ( $\text{m}_\text{c}$ , 5H, Ph), 8.1–8.6 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.8$  (s,  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ), 84.4 (s,  $o\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 85.3 (s,  $m\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 101.4 (s,  $i\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 122.7 (s,  $o\text{-Ph}$ ), 127.7 (s,  $m\text{-Ph}$ ,  $p\text{-Ph}$ ), 154.4 (s,  $i\text{-Ph}$ ), 233.3 (s, CO), 293.7 (s,  $\text{Mn}=\text{C}$ ).

### 3.4. $\{ \{N\text{-[Bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino-(methyl)carben}\} \text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-mangan(0)} \}$ (**7a**)

Aminocarbenkomplex **4a** (0.18 g, 0.78 mmol) werden in 5 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.49 ml  $n\text{-BuLi}$ -Lösung (1.6 M, 0.78 mmol)

versetzt. Nach 30-min Rühren werden weitere 5 ml Diethylether zugegeben. Nach 15 Min wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zur dunkelgelben Suspension zügig eine Suspension von 0.21 g (0.78 mmol) [Bis(diisopropyl)amino]chlorphosphan (**6**) [11] in 5 ml Diethylether zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 50 min bei  $-50^\circ\text{C}$  gerührt, wobei eine Farbänderung nach dunkelorange auftritt, und anschließend innerhalb von 90 Min auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck (0.1 mbar) entfernt, der Rückstand in 60 ml  $n\text{-Hexan}$  aufgenommen und das entstandene Lithiumchlorid mittels einer Celite-beschichteten Umkehrfritte abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Feststoff, der bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 5 ml  $n\text{-Pentan}$  gewaschen und im Vak. (0.1 mbar) getrocknet wird. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt ein Produktgemisch aus Komplex **7a** und Bis(diisopropylamino)phosphanoxid [12], die auch durch Tieftemperatur-Chromatographie nicht voneinander getrennt werden können.

Gemisch:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 74.2$  (**7a**) und 7.6.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.18$  (s, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (s, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.75 (s, 3H,  $\text{C}(\text{X})\text{CH}_3$ ), 3.55 ( $\text{m}_\text{c}$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.32 (br, 2H,  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.45 (br, 2H,  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ), 9.26 (br, 1H, NH).

### 3.5. $\{ \{N\text{-[Bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino-(phenyl)carben}\} \text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-mangan(0)} \}$ (**7b**)

$\{[\text{Amino(phenyl)carben}]\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{mangan(0)}\}$  (**4b**) [10] (0.47 g, 1.59 mmol) werden in 10 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.99 ml  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M, 1.59 mmol) zugetropft. Die ursprünglich gelborange Lösung färbt sich schlagartig dunkelorange; nach 45 Min werden weitere 10 ml Diethylether zugesetzt. Nach weiteren 45 Min gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Suspension von 0.42 g (1.59 mmol) [Bis(diisopropyl)amino]chlorphosphan (**6**) [11] in 10 ml Diethylether zur Reaktionsmischung, worauf sich diese dunkelorange trübt. Anschließend wird diese innerhalb von 90 Min auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend im Vak. (0.1 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der braunorange Rückstand wird in 60 ml  $n\text{-Pentan}$  aufgenommen, 20 Min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und das ausgefallene Lithiumchlorid mittels einer Celite-beschichteten Umkehrfritte abfiltriert. Die Reaktionslösung wird im Vak. (0.1 mbar) bis auf ein Volumen von 5 ml eingengt, wobei ein Feststoff ausfällt, der bei  $-60^\circ\text{C}$  zweimal mit je 4 ml  $n\text{-Pentan}$  gewaschen wird. Nach Trocknung im Vak. verbleibt Komplex **7b** als oranger Feststoff (0.44 g; 53%).

**7b**: Elementaranalyse:  $C_{27}H_{41}MnN_3O_2P$  (525.52): Ber.: C, 61.71; H, 7.86; N, 8.00%. Gef.: C, 61.84; H, 7.96; N, 7.85%. Fp.: 65°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(NH)$ : 3328 (w);  $\nu(CO)$ : 1930 (br, s), 1853 (vs).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 1.20 (br, 12H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.34 (br, 12H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.00 (br, 3H,  $CH_3C_5H_4$ ), 3.61 (br, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.31 (br, 4H,  $CH_3C_5H_4$ ), 7.29 (br, 3H, Ph), 7.37 (br, 2H, Ph) 10.06 (br, 1H, NH).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 14.1 (s,  $CH_3C_5H_4$ ), 23.8 (d,  $^3J(C, P)$  = 9.2 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 24.1 (d,  $^3J(C, P)$  = 3.6 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 46.5 (d,  $^2J(C, P)$  = 12.8 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 85.4 (s, *o*- $C_5H_4$ ), 86.6 (s, *m*- $C_5H_4$ ), 101.2 (s, *i*- $C_5H_4$ ), 123.3 (s, *o*-Ph), 126.2 (s, *p*-Ph), 127.1 (s, *m*-Ph), 153.6 (d,  $^3J(C, P)$  = 6.7 Hz, *i*-Ph), 234.3 (s, CO), 293.7 (s, Mn=C).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 73.3 (s). MS [EI,  $^{55}Mn$ , *m/z* (%): 525 (13,  $M^+$ ), 469 (3, ( $M^+ - 2CO$ )), 424 (4, [( $M - C_6H_{15}N$ ) $^+$ ], 279 (8, ( $M - C_{12}H_{29}N_3P$ ) $^+$ ), 231 (100, ( $C_{12}H_{28}N_2P$ ) $^+$ ), 132 (92, ( $C_6H_{15}NP$ ) $^+$ ).

### 3.6. $\{\eta^1\text{-}\{E\text{-}1,2\text{-}[Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)]\text{-diphosphen}\}dicarbonyl(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-mangan(0)}\}$ (**13**)

$\{[Amino(phenyl)carben]dicarbonyl(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})mangan(0)\}$  (**4b**) (0.81 g, 2.74 mmol) werden in 40 ml Diethylether gelöst und bei  $-55^\circ C$  unter Rühren zuerst mit 0.73 (2.74 mmol) frisch hergestelltem  $[Bis(trimethylsilyl)methylen]bromphosphan$  (**8b**) [14] in 5 ml Diethylether versetzt und anschließend mit 15 ml Triethylamin, wonach ein sofortiger Farbwechsel der klaren gelborangen Lösung nach rotorange zu beobachten ist. Anschließend lässt man die sich zunehmend eintrübende Reaktionslösung langsam erwärmen wodurch man nach ca. 35 Min (ca.  $-45^\circ C$ ) man eine Farbvertiefung (rotorange > braun) beobachtet. Eine  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt nach 120 Min (ca.  $-30^\circ C$ ), neben dem Edukt ( $\delta$  = 325.2), nur eine phosphorhaltige Spezies bei  $\delta$  = 300.0 (Halbwertsbreite ca. 57 Hz). Halbiert man die Lösung in diesem Stadium, so zeigt die Probe nach weiteren 18 Stunden bei  $-24^\circ C$ , dem Einengen bis zur Trockene und Aufnahme in  $CDCl_3$ , eine deutliche Abnahme des Edukts und Zunahme des 1. Produktes (ca. 1:15-Verhältnis) sowie ein 2. Produkt bei  $\delta$  = 15.7 (1:15:2-Verhältnis). Die zweite Probe (nach Erwärmung auf Raumtemperatur,  $CDCl_3$ ) zeigt nach der gleichen Zeit ein Vielproduktgemisch, wobei jedoch die beiden zuerst gebildeten Produkte nicht mehr beobachtet werden können:  $\delta$  = 146.1/400.7 ( $|^1J(P, P)|$  = 569.9 Hz) (10%); 307.0/443.7 ( $|^1J(P, P)|$  = 645.8 Hz) (15%); 327.8 (s) (5%); 352.2 (s) (5%); 419.2/468.0 ( $|^1J(P, P)|$  = 511.8 Hz) (55%); 515.1 (s) (10%); mittels  $^{31}P$ -NMR-Signalintegration abgeschätzter Produktanteil in Klammern. Diese

Probe wird, nach Erwärmung auf Raumtemperatur, durch Einengen der Reaktionslösung bis zur Trockene, Aufnahme in 50 ml *n*-Pentan, Filtration und nochmaliges Einengen des Filtrates bis zur Trockene im Vak. (0.1 mbar) gewonnen. Der Rückstand, ein braunes Öl, wird einer Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen ( $-15^\circ C$ , *n*-Hexan). Nach dem Einengen der zweiten orangen Fraktion bis zur Trockene, verbleibt Komplex **13** als rotoranger Feststoff (0.59 g; 41%).

**13**: Elementaranalyse:  $C_{22}H_{45}MnO_2P_2Si_4$  (514.66): Ber.: C, 51.34; H, 8.81%. Gef.: C, 50.91; H, 8.66%. Fp.: 85°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$ : 2007 (m), 1947, 1895 (br, vs), 1837 (m);  $\nu(PP)$ : 1251, 1261, 841 (s).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20°C):  $\delta$  = 0.15 (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.24 (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.94 (br, 3H,  $C_5H_4CH_3$ ), 2.14 (d,  $^3J(P, H)$  = 31.2 Hz, 1H,  $C_AH$ ), 2.18 (d,  $^3J(P, H)$  = 35.1 Hz,  $^2J(P, H)$  = 9.1 Hz, 1H,  $C_BH$ ), 4.38 (br, 2H,  $C_5H_4CH_3$ ), 4.51 (dd,  $J(H, H)$  = 4.2 und 2.2 Hz, 2H,  $C_5H_4CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20°C):  $\delta$  = 0.9 (d,  $|^3J(C, P)|$  = 4.7 Hz,  $C_ASi(CH_3)_3$ ), 1.6 (dd,  $|^3J(C, P)|$  = 4.5 Hz,  $|^4J(C, P)|$  = 2.7 Hz,  $C_BSi(CH_3)_3$ ), 14.8 (s,  $C_5H_4CH_3$ ), 25.8 (dd,  $|^1J(C, P)|$  = 75.8 Hz,  $|^2J(C, P)|$  = 9.4 Hz,  $C_AH$ ), 39.8 (dd,  $|^1J(C, P)|$  = 28.1 Hz,  $|^2J(C, P)|$  = 24.4 Hz,  $C_BH$ ), 86.2 (s, *o*- $C_5H_4$ ), 87.1 (s, *m*- $C_5H_4$ ), 101.9 (s, *i*- $C_5H_4$ ), die CO-Kohlenstoffatomresonanzen konnten nicht detektiert werden; die Signalzuordnung wurde entsprechend der Formel  $[Mn]RP_B = P_AR$  vorgenommen.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20°C):  $\delta$  = 420.0 (d,  $|^1J(P, P)|$  = 511.8 Hz,  $P_A$ ), 467.9 (d,  $P_B$ ).

## Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske, P.G. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 2457.
- [2] R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske, P.G. Jones, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 1095.
- [3] R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske, F. Ruthe, P.G. Jones, J. Organomet. Chem. 529 (1997) 351.
- [4] R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber. 120 (1987) 537.
- [5] R. Streubel, J. Jeske, P.G. Jones, R. Herbst-Irmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 80.
- [6] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P.G. Jones, Tetrahedron (im Druck).
- [7] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P.G. Jones, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 1492.
- [8] E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3 (1964) 580.
- [9] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 147 (1937) 257.

- [10] K.H. Dötz, Chem. Ber. 113 (1980) 3597. Verbindung **4b** wird hier erstmals eingesetzt und auch die Syntheseroute erwähnt, es werden aber keine analytischen Daten angegeben.
- [11] W. Zeiss, C. Feldt, J. Weis, G. Dunkel, Chem. Ber. 111 (1978) 1180.
- [12] V.L. Voss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 50 (1980) 1236.
- [13] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 22 (1981) 2159.
- [14] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 22 (1981) 4957.
- [15] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984) 1621.
- [16] M. Yoshifuji, in: M. Regitz, O.J. Scherer (Eds.), Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, p. 321.
- [17] S. Priemer, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Germany, 1999.
- [18] R. Streubel, F. Ruthe, P.G. Jones, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 571.
- [19] K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon, Phosphorus: The Carboncopy, Wiley, Chichester, 1998, p. 19.
- [20] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P.G. Jones, in preparation.
- [21] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 291 (1985) 293.
- [22] Röntgenstrukturanalyse von **3a** und **7b**: Die Kristalle (**3a**:  $0.75 \times 0.40 \times 0.40$  mm; **7b**:  $0.65 \times 0.60 \times 0.45$  mm) wurden in einem Inertöl bei  $-100^\circ\text{C}$  auf einem Siemens P4 Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden nach der  $\omega$ -Scan-Methode im  $2\theta$ -Bereich von  $6-50^\circ$  (**3a**) bzw.  $6-55^\circ$  (**7b**) gesammelt; im Fall von **3a** waren von insgesamt 2498 Reflexen 2097 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0250$ ) bzw. im Fall von **7b** von insgesamt 8028 Reflexen waren 5798 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0252$ ). Die Strukturen wurden in beiden Fällen mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit voller Matrix und dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93). Die Methylprotonen wurden als starre Gruppen berücksichtigt, alle anderen H-Atome mit einem Riding-Modell. **3a**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$ ,  $M = 262.18$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 1120.7(1)$ ,  $b = 790.7(1)$ ,  $c = 1419.2(2)$  pm,  $\beta = 109.340(8)^\circ$ ;  $V = 1.1866(2) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.468 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 173$  K; endgültiger  $wR_2 = 0.0718$  für alle Daten, konventioneller  $R(F) - \text{Wert } R_1 = 0.0261$ , 148 Parameter; min. und max.  $\Delta\rho = -328$  bzw.  $390 \text{ e nm}^{-3}$ . **7b**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{MnN}_3\text{O}_2\text{P}$ ,  $M = 525.54$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 1461.6(2)$ ,  $b = 975.1(2)$ ,  $c = 2020.1(2)$  pm,  $\beta = 103.62(1)^\circ$ ;  $V = 2.7981(6) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.248 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 173$  K; endgültiger  $wR_2 = 0.0845$  für alle Daten, konventioneller  $R(F) - \text{Wert } R_1 = 0.0310$ , 317 Parameter, 246 Restraints; min. und max.  $\Delta\rho = -433$  bzw.  $360 \text{ e nm}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten der Strukturen wurden als supplementary publication no. 120859 und 120860 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: +44-1223/336-033; e-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [23] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [24] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1987) 1.