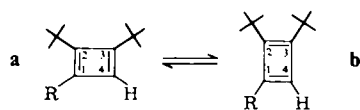
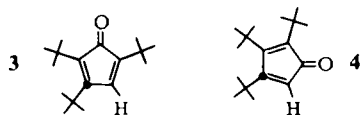


setzung eines rechteckigen Singulett-Grundzustandes – zwei existenzfähige, in einem dynamischen Gleichgewicht stehende Valenzisomere. Wir berichten hier über den ersten direkten spektroskopischen Beweis<sup>[2]</sup> für dieses Postulat.



1, R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 2, R = *t*-C<sub>4</sub>D<sub>9</sub>.



Da das Einfrieren des Gleichgewichts **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** (auch bei  $-185^\circ\text{C}$  geben die olefinischen C-Atome C-1 und C-3 ein einziges scharfes Signal) nicht gelingt<sup>[3a]</sup>, verwendeten wir die Isotopen-Störungs-Methode nach Saunders<sup>[4]</sup>, d. h. wir untersuchten das Gleichgewicht **2a**  $\rightleftharpoons$  **2b**.

**2** läßt sich aus Di-*tert*-butylacetylen und (Nonadeuterio-*tert*-butyl)maleinsäureanhydrid herstellen<sup>[3]</sup>. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines Gemischs von **1** und **2** unterscheidet sich von dem von **1**<sup>[3a]</sup> darin, daß bei **2** das Signal für C-1/C-3 (**1**:  $\delta = 151$ ) aufgespalten ist.

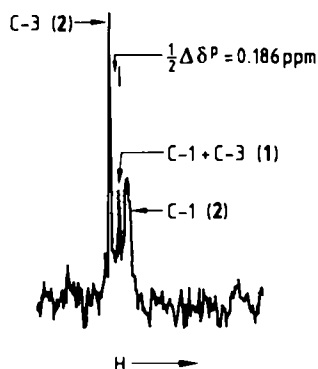


Fig. 1. Ausschnitt (C-1 + C-3) des 25.2 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums eines Gemischs von **1** und **2** (1:9) in deuteriertem Diethylether bei  $-82^\circ\text{C}$ .

Offenbar wird durch die Deuteriumsubstitution das Gleichgewicht **2a**  $\rightleftharpoons$  **2b** gestört, als Folge davon können C-1 und C-3 getrennt beobachtet werden. Nicht nur C-3, auch C-1 zeigt praktisch keinen eigentlichen (intrinsic) Isotopeneffekt. Das Hochfeldsignal ist durch vicinale <sup>13</sup>C-D-Kopplung verbreitert, während das Tieffeldsignal keine Feinstruktur zeigt. Deshalb haben wir die Aufspaltung durch Verdopplung des Abstands zwischen dem Signal für C-1/C-3 in **1** und dem Tieffeldsignal für C-3 in **2** ermittelt. Die so erhaltene Aufspaltung  $\Delta\delta^p$  ( $p \triangleq$  perturbation) ist temperaturabhängig, sie steigt von 0.30 ppm bei  $-62^\circ\text{C}$  auf 0.45 ppm bei  $-96^\circ\text{C}$  und beträgt bei  $-82^\circ\text{C}$  (Fig. 1) 0.37 ppm. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\delta^p$  spricht eindeutig für ein dynamisches Gleichgewicht **2a**  $\rightleftharpoons$  **2b** und gegen ein delokalisiertes  $\pi$ -System<sup>[4b]</sup>.

Da die chemischen Verschiebungen für C-1 und C-3 in **2** im „eingefrorenen“ Zustand nicht bestimmt werden können, ist man für die Festlegung der zu erwartenden Aufspaltung im statischen Molekül ( $\Delta\delta^{\text{st}}$ ) auf geeignete Modelle angewiesen. Nachbarschaftsverhältnisse wie in **2a** und **2b** (Verknüpfung von C-1 mit C-2 und C-4 über eine Einfach- und eine Doppelbindung; zusätzliche *tert*-Butylgruppe an C-3) finden sich in den Cyclopentadienonen<sup>[5]</sup> **3**

und **4** wieder. Daraus läßt sich für  $\Delta\delta^{\text{st}}$  ein Wert von 8.5 ppm abschätzen. Nach Gl. (a)<sup>[4]</sup> erhält man für  $-82^\circ\text{C}$  die Gleichgewichtskonstante  $K = 1.0915$ ; das entspricht einem Verhältnis der Valenzisomere von 52:48; aus der Temperaturabhängigkeit von  $K$  ergeben sich die Grundzustandsgrößen  $\Delta H^0 = -354 (\pm 46) \text{ J mol}^{-1}$  und  $\Delta S^0 = -1.1 (\pm 0.3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$$K = \frac{\Delta\delta^{\text{st}} + \Delta\delta^p}{\Delta\delta^{\text{st}} - \Delta\delta^p} \quad (\text{a})$$

Da das Hochfeldsignal in **2** aufgrund der <sup>13</sup>C-D-Kopplung C-1 zuzuordnen ist, muß das Gleichgewicht zugunsten von **2a** verschoben sein. Die Hochfeldverschiebung von C-1 ist plausibel, denn der Vergleich mit den Cyclopentadienonen zeigt, daß im Isomer **3** mit dem **2a**-analogen Substitutionsmuster (Doppelbindung zum *tert*-butylierten Nachbarn) das markierte C-Atom bei höherem Feld erscheint als das entsprechende von **4**. Die Bevorzugung von **2a** beruht auf einem „sterischen Isotopeneffekt“<sup>[4c]</sup>: Die *t*-C<sub>4</sub>D<sub>9</sub>- ist kleiner als die *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe, sie bringt **2a** mehr Energiegewinn als **2b**.

Eingegangen am 26. April,  
in veränderter Fassung am 15. Juli 1982 [Z 21]

- [1] Zusammenfassungen: a) G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 425; b) Th. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
- [2] Kinetische Studie: D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4272; siehe auch Abschnitt 8 in [1a].
- [3] a) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1837; b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
- [4] a) M. Saunders, M. H. Jaffe, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2558; b) J. W. Faller, H. H. Murray, M. Saunders, *ibid.* 102 (1980) 2306; c) F. A. L. Anet, V. J. Basus, A. P. W. Hewett, M. Saunders, *ibid.* 102 (1980) 3945.
- [5] H.-O. Kalinowski, L. H. Franz, G. Maier, *Org. Magn. Res.* 17 (1981) 6. – Die dort für C-3 und C-4 in Cyclopentadienon **1d** (entspricht **4**) angegebenen  $\delta$ -Werte müssen vertauscht werden.

## Cluster-Synthese durch Austausch brückenbildender Carboxylat-Liganden\*\*

Von Helmut Werner\* und Peter Thometzek

Rezepte zur gezielten Synthese von Metallclustern aus kleineren, ein- oder zweikernigen Bausteinen sind nach wie vor rar<sup>[1]</sup>. Vor kurzem fanden wir, daß Dipalladiumkomplexe  $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$  durch „[1+1]-Addition“ einer Pd<sup>0</sup>- und einer Pd<sup>II</sup>-Verbindung erhältlich sind und daß sich hierfür sehr unterschiedliche Typen von Brückenliganden wie C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, Cl, SR, RCO<sub>2</sub> etc. als geeignet erweisen<sup>[2]</sup>.

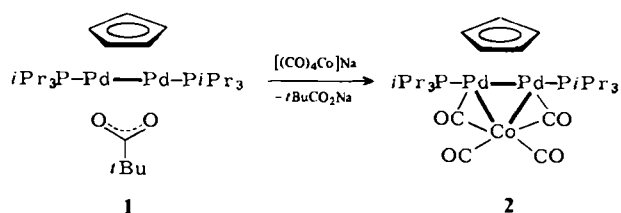
Nach MO-Rechnungen von Hofmann<sup>[3]</sup> sollten auch Metallkomplexanionen  $[\text{L}_n\text{M}]^-$  zur Brückenbildung gegenüber dem Fragment  $(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PH}_3)_2^+$  fähig sein, sofern sie zwei Donororbitale der Symmetrie a<sub>1</sub> und b<sub>2</sub> haben, die mit entsprechenden Acceptororbitalen der Pd<sub>2</sub>-Einheit überlappen können. Diese Voraussetzung ist z. B. für Carbonyl(cyclopentadienyl)metallate  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}]^-$  (M = Ni, Fe, Cr; n = 1, 2, 3) erfüllt<sup>[3]</sup>. Wir konnten in ersten Versuchen zeigen, daß der Komplex (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(*t*Bu-

[\*] Prof. Dr. H. Werner, P. Thometzek  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

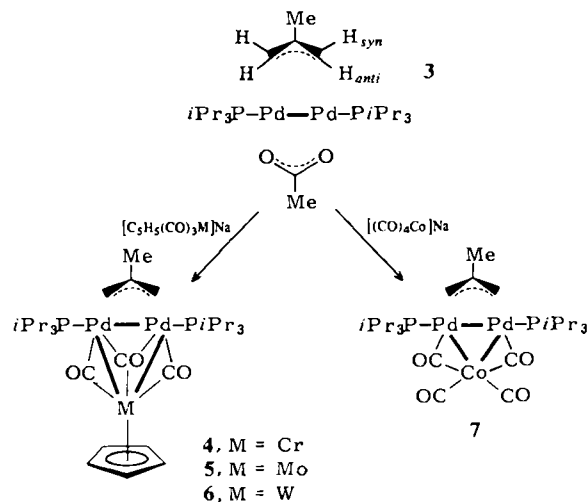
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Degussa AG, Hanau, unterstützt.

$\text{CO}_2\text{Pd}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2$  1 tatsächlich mit  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]\text{Na}$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$  reagiert und dabei ein Austausch des Carboxylats durch das Metallat stattfindet<sup>[2d]</sup>.

Dieser Austausch ist aber nicht auf die Anionen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$  beschränkt. Aus 1 und  $[(\text{CO})_4\text{Co}]\text{Na}$  (Toluol, 25 °C, 24 h) erhält man in 78% Ausbeute den  $\text{Pd}_2\text{Co}$ -Cluster 2, der schwarzviolette, Permanganat-ähnliche Kristalle bildet. Wir nehmen an, daß in 2 eine symmetrische Koordination des Cyclopentadienylrings und der  $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Einheit an der Pd—Pd-Bindung vorliegt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigt neben den Signalen der  $i\text{Pr}_3\text{P}$ -Liganden ein 1:2:1-Triplett für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen [ $\delta = 5.74$  (t,  $J_{\text{PH}} = 1.9$  Hz)] und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ein Singulett für die beiden äquivalenten Phosphoratome [ $\delta = 37.78$  (s)]. Im IR-Spektrum (KBr) erscheinen sowohl Banden für endständige  $[2029, 2011, 1990, 1961 \text{ cm}^{-1}]$  als auch für brückenbildende CO-Gruppen  $[1858 \text{ cm}^{-1}]$ .



Die Reaktion von 1 mit  $[(\text{CO})_5\text{Mn}]\text{Na}$  ergibt nicht den erwarteten  $\text{Pd}_2\text{Mn}$ -Cluster; statt dessen entsteht  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ , so daß vermutlich ein Angriff des Metallats auf den verbrückenden Cyclopentadienylring stattfindet.



In Verbindung 3 ist die Carboxylatbrücke ebenfalls gegen eines der Komplexanionen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $[(\text{CO})_4\text{Co}]^-$  austauschbar. In Toluol (25 °C, 24 h) bilden sich nahezu quantitativ die  $\text{Pd}_2\text{Cr}$ - und  $\text{Pd}_2\text{Co}$ -Cluster 4 und 7. Beim Molverhältnis  $3 : [\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^- \approx 1 : 1$  ist die Ausbeute an 5 und 6 deutlich geringer, da neben den Dreikernkomplexen auch die Hydridverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MH}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) entstehen. Die Trennung gelingt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Pentan und Toluol als Eluens. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigen neben den Signalen für die Cyclopentadienyl- und Phosphan-Liganden stets ein virtuelles Triplett für die  $\text{H}_{\text{syn}}$ -, ein verbreitertes Singulett für die  $\text{H}_{\text{anti}}$ - und ein virtuelles Triplett für die  $2\text{-CH}_3$ -Allylprotonen. Nach  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung gehen die virtuellen Triplets in Singulets über. In den IR-Spektren (KBr) von

4-6 treten jeweils drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei ca. 1840, 1770 und  $1725 \text{ cm}^{-1}$  auf, die den zweifach- und dreifachverbrückenden CO-Liganden zuzuordnen sind. Die IR-Spektren von 2 und 7 sind recht ähnlich. Die Summenformeln der Verbindungen 4-7 sind durch Elementaranalysen und Felddesorptions-Massenspektren gesichert.

Eine Brückenfunktion der  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$  und  $[(\text{CO})_4\text{Co}]^-$ -Einheiten in  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexen ist schon beschrieben worden<sup>[4]</sup>; aufgrund der Oxidationszahl II des Palladiums liegen in diesen Fällen jedoch keine Pd—Pd-Bindungen und somit keine Cluster im engeren Sinne<sup>[5]</sup> vor.

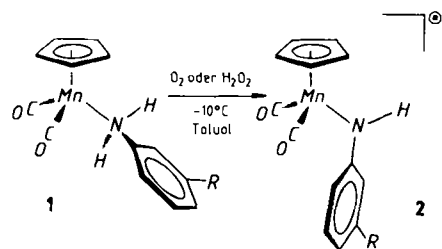
Eingegangen am 26. April,  
in veränderter Fassung am 5. Juli 1982 [Z. 20]

- [1] B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley-Interscience, New York 1980.
- [2] a) H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem.* 89 (1977) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 412; b) H. Werner, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1072; c) H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155; d) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982), im Druck.
- [3] P. Hofmann, persönliche Mitteilung; Chemiedozententagung Kaiserslautern 1982, Vortragsreferate, S. 113.
- [4] M. Pfeffer, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6338.
- [5] G. Schmid, *Angew. Chem.* 90 (1978) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 392.

## $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(m\text{-Toluidinyl})$ , ein isolierbarer Aminyl-Komplex\*\*

Von Dieter Sellmann\*, Jürgen Müller und Peter Hofmann\*

Aminyl-Radikale  $^{\circ}\text{NHR}$  werden als Zwischenstufen bei Metallenzym-katalysierten Oxidationen und Photo- sowie Radiolysen von Aminen postuliert<sup>[1]</sup>. Beim Studium der Redox-Reaktionen von Metallkomplexen mit Stickstoffliganden gelang es uns, das in freiem Zustand nicht isolierbare Toluidinyl-Radikal im paramagnetischen Mangan-komplex 2,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , zu stabilisieren; diese Verbindung ist unseres Wissens der erste Aminyl-Komplex.



Wird der  $m$ -Toluidin-Komplex 1 ( $\nu_{\text{CO}}$ : 1922, 1847  $\text{cm}^{-1}$ ; aus  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  und  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  hergestellt<sup>[2a]</sup>) mit Luft oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert, schlägt die Farbe der rotbraunen Toluol-Lösung sofort nach tiefblau um, und IR-spektroskopisch sind zwei neue  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden bei

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, J. Müller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen  
Prof. Dr. P. Hofmann  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt. Wir danken Dr. G. Grampp für ESR-Messungen. - 33. Mitteilung: D. Sellmann, H. E. Jonk, H. R. Pfeil, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 171.