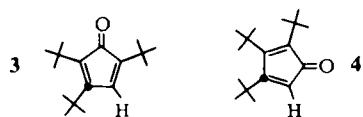
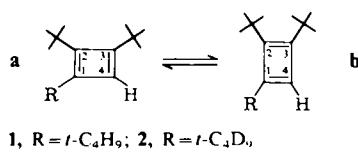


setzung eines rechteckigen Singulett-Grundzustandes – zwei existenzfähige, in einem dynamischen Gleichgewicht stehende Valenzisomere. Wir berichten hier über den ersten direkten spektroskopischen Beweis^[2] für dieses Postulat.



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

2 lässt sich aus Di-*tert*-butylacetylen und (Nonadeuterio-*tert*-butyl)maleinsäureanhydrid herstellen^[5]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum eines Gemisches von **1** und **2** unterscheidet sich von dem von **1**^[3a] darin, daß bei **2** das Signal für C-1/C-3 ($\delta = 151$) aufgespalten ist.

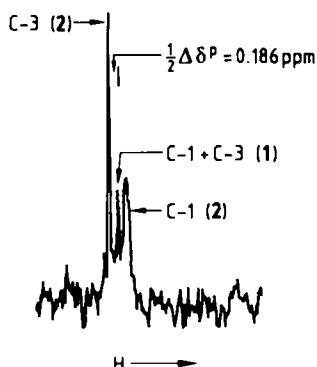


Fig. 1. Ausschnitt (C-1 + C-3) des 25.2 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrums eines Gemisches von **1** und **2** (1:9) in deuteriertem Diethylether bei -82°C .

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 ^{13}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 $\Delta\delta^P$ ($P \cong$ perturbation) ist temperaturabhängig, sie steigt von 0.30 ppm bei -62°C auf 0.45 ppm bei -96°C und beträgt bei -82°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 π -System^[4b].

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 ($\Delta\delta^S$) 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^[5] **3**

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

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

Da das Hochfeldsignal in **2** aufgrund der ^{13}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**-ähnlichen Substitutionsmuster (Doppelbindung zum *tert*-butyierte Nachbarn) das markierte C-Atom bei höherem Feld erscheint als das entsprechende von **4**. Die Bevorzugung von **2a** beruht auf einem „sterischen Isotopeneffekt“^[4c]: Die *t*-C₄D₉-Gruppe ist kleiner als die *t*-C₄H₉-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.* **111** (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 δ -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^[1]. Vor kurzem fanden wir, daß Dipalladiumkomplexe $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ durch „[1+1]-Addition“ einer Pd⁰- und einer Pd^{II}-Verbindung erhältlich sind und daß sich hierfür sehr unterschiedliche Typen von Brückengliganden wie C₅H₅, 2-RC₃H₄, Cl, SR, RCO₂ etc. als geeignet erweisen^[2].

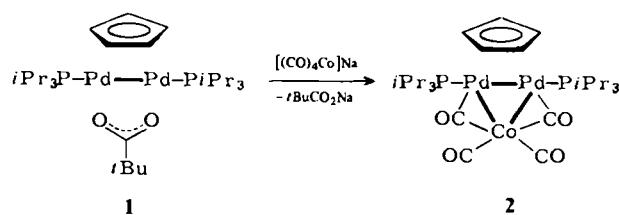
Nach MO-Rechnungen von Hofmann^[3] sollten auch Metallkomplexanionen $[\text{L}_n\text{M}]^-$ zur Brückensbildung gegenüber dem Fragment $(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PH}_3)_2^+$ fähig sein, sofern sie zwei Donororbitale der Symmetrie a₁ und b₂ haben, die mit entsprechenden Acceptororbitalen der Pd₂-Einheit überlappen können. Diese Voraussetzung ist z. B. für Carbonyl(cyclopentadienyl)metallate [C₅H₅(CO)_nM]⁻ (M = Ni, Fe, Cr; n = 1, 2, 3) erfüllt^[3]. Wir konnten in ersten Versuchen zeigen, daß der Komplex (C₅H₅)(*t*Bu-

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

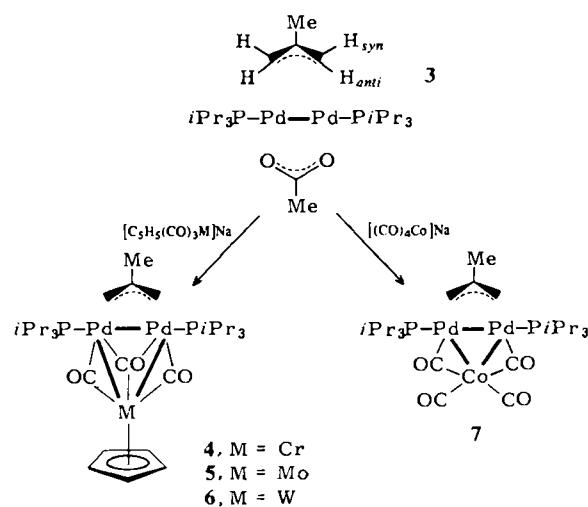
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Degussa AG, Hanau, unterstützt.

$\text{CO}_2\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2$ **1** tatsächlich mit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$ reagiert und dabei ein Austausch des Carboxylats durch das Metallat stattfindet^[2d].

Dieser Austausch ist aber nicht auf die Anionen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^-$ beschränkt. Aus **1** und $[(\text{CO})_4\text{Co}]^+$ (Toluol, 25 °C, 24 h) erhält man in 78% Ausbeute den Pd_2Co -Cluster **2**, der schwarzviolette, Permanganat-ähnliche Kristalle bildet. Wir nehmen an, daß in **2** eine symmetrische Koordination des Cyclopentadienyrrings und der $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Einheit an der Pd—Pd-Bindung vorliegt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) zeigt neben den Signalen der $i\text{Pr}_3\text{P}$ -Liganden ein 1:2:1-Triplett für die C_5H_5 -Protonen [$\delta = 5.74$ (t, $J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz)] und das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (C_6D_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 cm^{-1}] als auch für brückenbildende CO-Gruppen [1858 cm^{-1}].



Die Reaktion von **1** mit $[(\text{CO})_5\text{Mn}]^+$ ergibt nicht den erwarteten Pd_2Mn -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 Cyclopentadienyrring 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 Pd_2Cr - und Pd_2Co -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 Hydridoverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) entstehen. Die Trennung gelingt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Pentan und Toluol als Eluens. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (C_6D_6) zeigen neben den Signalen für die Cyclopentadienyl- und Phosphan-Liganden stets ein virtuelles Triplet für die H_{syn} -, ein verbreitetes Singulett für die H_{anti} - und ein virtuelles Triplet für die 2-CH_3 -Allylprotonen. Nach ^{31}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 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 Pd^{II} -Komplexen ist schon beschrieben worden^[4]; aufgrund der Oxidationszahl II des Palladiums liegen in diesen Fällen jedoch keine Pd—Pd-Bindungen und somit keine Cluster im engeren Sinne^[5] vor.

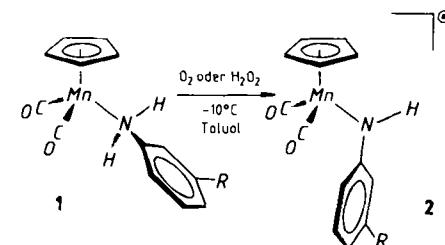
Eingegangen am 26. April,
in veränderter Fassung am 5. Juli 1982 [Z 20]

- [I] 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. Mischler, 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 $^{\bullet}\text{NHR}$ werden als Zwischenstufen bei Metallenzym-katalysierten Oxidationen und Photo- sowie Radiolysen von Aminen postuliert^[1]. 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** (ν_{CO} : 1922, 1847 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^[2a]) mit Luft oder H_2O_2 oxidiert, schlägt die Farbe der rotbraunen Toluol-Lösung sofort nach tiefblau um, und IR-spektroskopisch sind zwei neue ν_{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-Gedächtnissiftung unterstützt. Wir danken Dr. G. Grampf für ESR-Messungen. – 33. Mitteilung: D. Sellmann, H. E. Jonk, H. R. Pfeil, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 171.