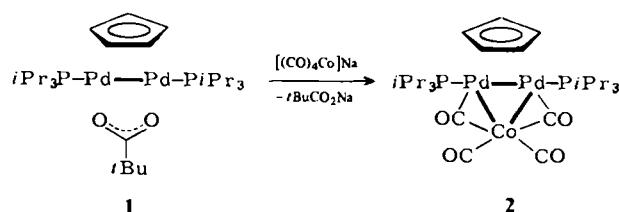
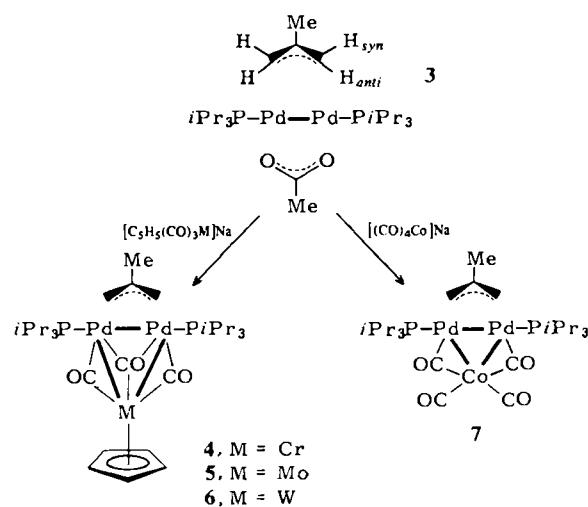


$\text{CO}_2\text{Pd}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$ **1** tatsächlich mit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$ reagiert und dabei ein Austausch des Carboxylats durch das Metallat stattfindet^[2d].

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 Cyclopentadienylrings und der $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Einheit an der $\text{Pd}-\text{Pd}$ -Bindung vorliegt. Das ^1H -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}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 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 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 ^1H -NMR-Spektren (C_6D_6) zeigen neben den Signalen für die Cyclopentadienyl- und Phosphan-Liganden stets ein virtuelles Triplet für die H_{syn} -, ein verbreitertes 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 $\text{Pd}-\text{Pd}$ -Bindungen und somit keine Cluster im engeren Sinne^[5] vor.

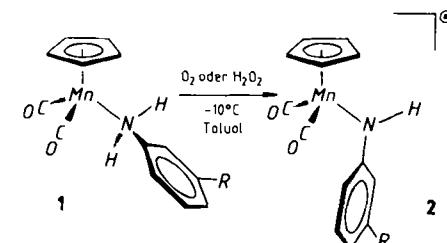
Eingegangen am 26. April,
in veränderter Fassung am 5. Juli 1982 [Z 20]

- [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. 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 Radiolyse 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

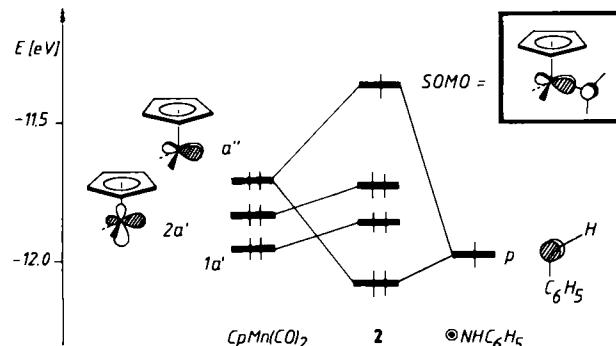
Prof. Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] 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.

1968 und 1920 cm^{-1} zu beobachten. Nach Einengen der Lösung und Zusatz von *n*-Hexan kristallisiert bei -78°C der schwarzblaue *m*-Toluidinyl-Komplex **2** aus^[2b].

2 ist bei Raumtemperatur in festem Zustand einige Stunden haltbar. Charakterisiert wird der Komplex durch eine ν_{NH}^- - und zwei ν_{CO} -Banden bei 3340 bzw. 1959 und 1902 cm^{-1} (KBr), das Massenspektrum (FD wie EI: M^+ bei m/z 282, 70% rel. Int.) und eine Absorption bei $\lambda = 660$ nm ($\epsilon_{\text{max}} = 4060$ L/cm mol). Der aufgrund der Bruttosumme zu erwartende Paramagnetismus wird durch das magnetische Moment von $2.2\mu_\text{B}$ (Gouy-Waage) bestätigt. Das im ESR-Spektrum (Aceton-Lösung, -30°C) erscheinende Sextett mit $a_{\text{Mn}} = 5.0$ mT lässt darauf schließen, daß sich das ungepaarte Elektron in einem Molekülorbital mit überwiegend Metalcharakter aufhält; Kopplung mit den N- oder H-Kernen wird nicht beobachtet.

Aminyl-Komplexe wie **2** sind isoelektronisch zu Radikalanionen von Carben-Komplexen, deren ungepaartes Elektron jedoch fast ausschließlich am Carbenliganden lokalisiert ist^[3]. Den Unterschied der Elektronenstruktur beider Spezies zeigen MO-Modellrechnungen^[4] an $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnNHC}_6\text{H}_5$ (**2**, R = H). Als energieärmste Konformation bei planarer Umgebung des N-Atoms resultiert die für **2** in der Strukturformel dargestellte Geometrie, allerdings mit sehr kleinen Rotationsbarrieren um die N-Phenyl- und insbesondere um die Mn—N-Bindung. Das ungepaarte Elektron befindet sich konformationsunabhängig in einem energetisch stabilen Molekülorbital (Abstand zum LUMO ca. 3 eV), das zu 70–80% im $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Teil des Moleküls lokalisiert ist. Wie Schema 1 zeigt, ist das SOMO als antibindende Linearkombination des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -HOMO (a'') mit dem Stickstoff-p-Orbital aufzufassen. Bei orthogonaler Stellung des ^3NHR -Liganden übernimmt das mit a'' nahezu entartete $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmentorbital $2a'$ dessen Rolle, bei Zwischenstellungen eine geeignete Linearkombination beider MOs.



Schema 1. Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm für Metallkomplexfragment [5] und Aminylradikal.

Die gegenüber Kohlenstoff größere Elektronegativität des Stickstoffzentrums bedingt somit für Aminyl-Komplexe wie **2** nach den Regeln der Störungsrechnung die Lokalisierung zweier Elektronen als „einsames Paar“ an N (tiefstes Niveau in Schema 1) und des ungepaarten Elektrons in der d-Schale des Metalls. Hingegen bleibt bei Carbenkomplex-Radikal anionen (p in Schema 1 liegt für C bei wesentlich höherer Orbitalenergie) die d-Schale voll besetzt, und das Radikalelektron ist am Ligandensystem lokalisiert, im ursprünglichen LUMO der neutralen Carben-Komplexe. Der längstwellige Absorption im Elektronenspektrum von **2** entspricht im Einelektronenbild ein Übergang aus der d-Schale ins SOMO mit π_{dp}^* -Charakter, analog zum $d \rightarrow \pi_{NN}^*$ -Übergang bei $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{N}_2\text{H}_2$.

Eingegangen am 23. April 1982 [Z 19]

[1] B. C. Saunders: „Peroxidases and Catalases“ in G. L. Eichhorn: *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 989; W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem. 87* (1975) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 783.

[2] a) Vgl. dazu D. Sellmann, W. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 183; b) *Arbeitsvorschrift*: Zu 940 mg (3.3 mmol) **1** in 100 mL Toluol gibt man bei -10°C unter Röhren 4 mL 30proz. H_2O_2 (≈ 38 mmol). Die Lösung färbt sich tiefblau, wird nach ca. 5 min auf 5 mL eingeeignet, mit 100 mL Hexan versetzt, auf -25°C gekühlt und filtriert. Bei -78°C (24 h) kristallisieren 258 mg (27%) blauschwarzes **2**, das nach Waschen mit Hexan analysenrein ist. Bei der Oxidation mit O_2 wird Luft 2–3 h bei -10°C durch die Toluollösung von **1** geleitet, bis die ν_{CO} -Banden von **1** verschwunden sind. Aufarbeitung wie oben.

[3] P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey, T. F. Block, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2015.

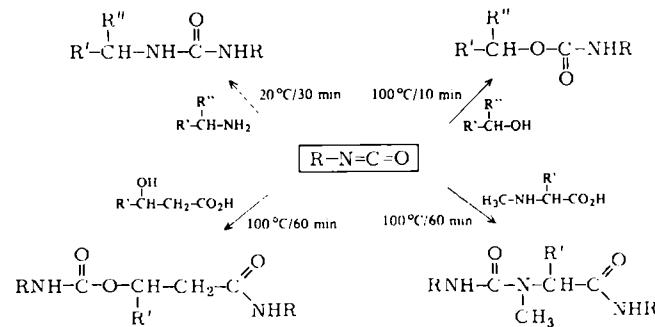
[4] Rechnungen vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 3179, 3489; 37 (1962) 2827. H_{ij} -Matrixelemente: P. Hofmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 536. H_{ij} -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686. Modellgeometrien aus Strukturdaten verwandter Komplexe.

[5] Zu den Valenz-MOs einer $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit vgl. B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.

Isocyanate als universelle Reagentien bei der Derivatbildung für die gaschromatographische Enantiomerentrennung**

Von Ingrid Benecke und Wilfried A. König*

Für die Herstellung flüchtiger Derivate zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung an chiralen stationären Phasen waren bisher je nach Substanzklasse unterschiedliche, oft mehrere, Reaktionsschritte notwendig. Durch Verwendung von Isocyanaten als Reagentien gelang uns dies nun bei einigen wichtigen Substanzklassen in nur *einem* Schritt (Schema 1). Die Trenneffekte, die auf der Bildung von diastereomeren Assoziationskomplexen zwischen den chiralen Molekülen der Probe und der chiralen stationären Phase beruhen, werden durch die mit Isocyanaten erhaltenen Carbamat-, Harnstoff- oder Amid-Derivate erheblich verstärkt.



Schema 1 (Auszug). Reaktion von Isocyanaten ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5) mit Aminen, sekundären Alkoholen, β -Hydroxycarbonsäuren und *N*-Methylaminosäuren ($\text{R}'+\text{R}''=\text{Alkyl, Aryl}$).

So ließen sich die Enantiomere chiraler Alkohole, z. B. sämtlicher Menthol, als *N*-Isopropylcarbamate trennen^[8]. Chirale Alkohole haben in der Aroma- und Pheromon-Chemie erhebliche Bedeutung. Neben α -Hydroxysäuren^[9]

[*] Prof. Dr. W. A. König, I. Benecke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.