

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

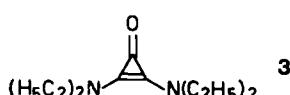
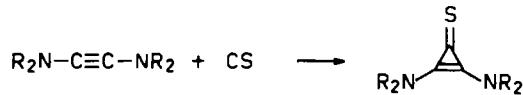
## [2 + 1]-Cycloadditionen von Inaminen und Indiaminen an Kohlenstoffmonosulfid\*\*

Von Adolf Krebs\*, Andreas Gündner, Alexander Senning\*, Ejner K. Moltzen, Kenneth J. Klabunde und Michael P. Kramer

Kohlenstoffmonosulfid (CS) wurde in der organischen Synthese bisher wenig verwendet, und zwar hauptsächlich für Einschiebungsreaktionen in S-Cl-Bindungen<sup>[1,2]</sup>. Wir berichten über die erste [2 + 1]-Cycloaddition von Alkinen an CS unter Bildung der Cyclopropenthione **2a**, **b** und **5**. Da sich die Resonanzstabilisierung der Bis(dialkylamino)cyclopropenthione<sup>[3]</sup> bereits im Übergangszustand der Addition bemerkbar machen sollte, haben wir die besonders elektronenreichen Indiamine **1a**, **b** bzw. das Inamin 1-Diethylamino-1-propin **4** eingesetzt.

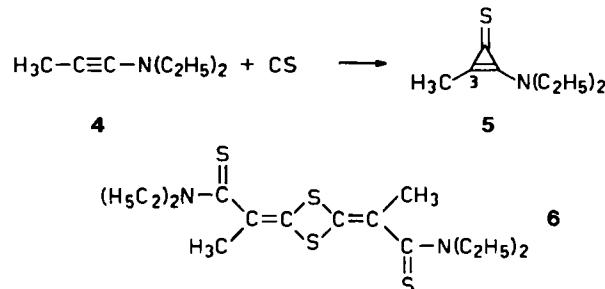
Über eine ca. 1 M Lösung von **1a**, **b** oder **4** in Toluol wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  CS geleitet, das aus  $\text{CS}_2$  im Entladungsrohr (8000 V) bei  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Torr erzeugt worden war<sup>[1]</sup>.  $\text{CS}_2$  konnte durch eine Kühlssalle ( $-95^{\circ}\text{C}$ ; bei tieferen Temperaturen friert CS aus) nicht vollständig abgetrennt werden, so daß die Ausbeuten an CS-Addukten durch Reaktion von **1a**, **b** oder **4** mit  $\text{CS}_2$  vermindert wurden.

**2a** wurde in 67proz. Ausbeute (bezogen auf **1a**;  $\text{Fp} = 147^{\circ}\text{C}$ ) erhalten und durch Vergleich mit authenti-



schem Material<sup>[4]</sup> identifiziert; **2b** (32%;  $\text{Fp} = 49^{\circ}\text{C}$ ) war mit einer aus dem entsprechenden Cyclopropenon **3**<sup>[5]</sup> und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  hergestellten Probe<sup>[6]</sup> identisch.

Bei der Umsetzung von CS mit **4** erhielten wir erstmals das Cyclopropenthion **5** (24%;  $\text{Fp} = 51$ – $53^{\circ}\text{C}$ ), das spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert wurde<sup>[7]</sup>; daneben entstand aus **4** und  $\text{CS}_2$  das bekannte Deaurin **6**<sup>[8]</sup>.



Mit Diphenylacetylen wurde nur die Polymerisation von CS beobachtet<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 16. April 1984 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

**1a:** 5907-90-4 / **1b:** 5323-13-7 / **2a:** 52910-77-7 / **2b:** 91245-97-5 /  
**4:** 4231-35-0 / **5:** 91295-98-6 / **6:** 91295-99-7 / CS: 2944-05-0.

- [1] K. J. Klabunde, M. P. Kramer, A. Senning, E. K. Moltzen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 263.  
[2] E. K. Moltzen, A. Senning, M. P. Kramer, K. J. Klabunde, *J. Org. Chem.* **49** (1984), im Druck.  
[3] S. hierzu: Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* **40** (1973) 47.  
[4] Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 139.  
[5] C. Wilcox, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3241.  
[6] In Analogie zu Herstellung von Diphenylcyclopropenthion nach Y. Kitahara, M. Funamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** (1964) 1897. – **2b:** MS:  $m/z$  212 ( $M^+$ , 100%);  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.25$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (q, 8 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 14.68$  ( $\text{CH}_3$ ), 46.67 ( $\text{CH}_2$ ), 133.32 (olef. C), 133.58 (C=S); IR (KBr):  $1890 \text{ cm}^{-1}$ .  
[7] **5:** MS:  $m/z$  155 ( $M^+$ , 63%);  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{C}_3$ ), 3.28 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.47 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (25.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.43$  ( $\text{CH}_3-\text{C}_3$ ), 13.79, 14.58 ( $\text{CH}_3$ ), 46.53, 46.71 ( $\text{CH}_2$ ), 128.56, 151.76 (olef. C), 161.27 (C=S); IR (KBr):  $1840 \text{ cm}^{-1}$ .  
[8] A. Senning, R. G. Hazell, *Sulfur Lett.* **2** (1984), im Druck.

## Homocyclobutadiene und Cyclopropene durch Reaktion eines stabilen Cyclobutadiens mit Diazoverbindungen\*\*

Von Uwe-Josef Vogelbacher, Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz\*

Bicyclo[2.1.0]pentene („Homocyclobutadiene“) werden durch Bestrahlen von 1,3-Cyclopentadienen hergestellt; sie sind thermisch instabil und gehen bereits bei Raumtemper-

[\*] Prof. Dr. A. Krebs, A. Gündner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Lektor fil. lic. A. Senning, E. K. Moltzen  
Kemisk Institut, Aarhus Universitet  
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

Prof. Dr. K. J. Klabunde, M. P. Kramer  
Department of Chemistry, Kansas State University  
Manhattan, KS 66506 (USA)

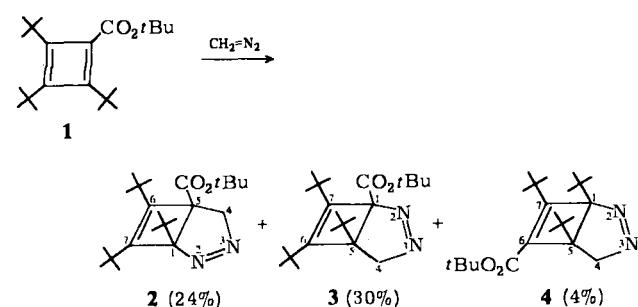
[\*\*] Chemie des Kohlenstoffmonosulfids in Lösung, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher, Dr. P. Eisenbarth  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

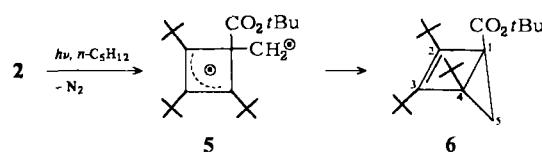
[\*\*] Synthesen mit Cyclobutadienen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: M. Regitz, P. Eisenbarth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1991.

Temperatur elektrocyclische Rückreaktion ein<sup>[1]</sup>. Wir berichten über einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse: Aus dem Cyclobutadien **1** und Diazoverbindungen entstehen unter anderem die Dihydropyrazole **2**, deren Photolyse zu thermisch stabilen Homocyclobutadienen führt. Die Anwendungsbreite hängt von den Substituenten der Diazoverbindungen ab und wird durch eine bisher unbekannte Diazoalkanreaktion zu Cyclopropenylazinen eingeschränkt.

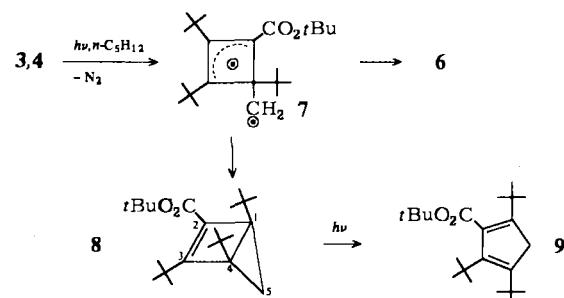
Die Umsetzung von **1**<sup>[2]</sup> mit Diazomethan (vierfacher Überschuß) verläuft außerordentlich schnell, aber unspezifisch. Es dominiert die [3 + 2]-Cycloaddition an die elektronenarme und sterisch am besten zugängliche Doppelbindung zu den stabilen Dihydropyrazolen **2** (24%) und **3** (30%); die Cycloaddition an die di-*tert*-butylsubstituierte Doppelbindung kommt mit 4% **4** kaum zum Zuge (Trennung der Produkte durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Hexan/Ether 4:1).



Photolyse von **2** in Pentan (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter) ergibt quantitativ – vermutlich über das Diradikal **5** – das Homocyclobutadien **6**, das selbst bei der Destillation ( $K_p = 110^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-6}$  mbar<sup>[3]</sup>) nicht zum entsprechenden Cyclopentadien isomerisiert.

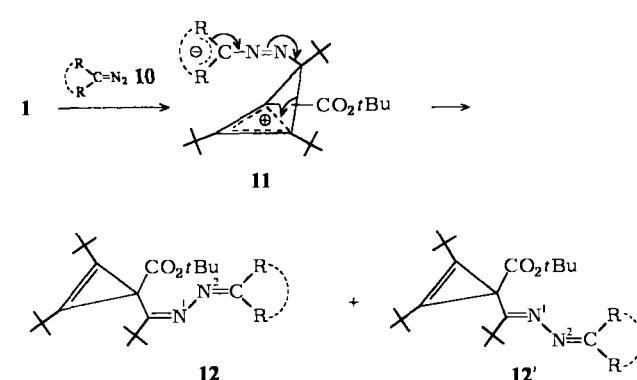


Komplizierter verläuft die Bestrahlung von **3**, da das Diradikal **7** zu den isomeren Homocyclobutadienen **6** und **8** (65:35, <sup>1</sup>H-NMR) cyclisiert. Während **6** photostabil ist, lagert sich der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester **8** photochemisch langsam in einer elektrocyclischen Reaktion zum Cyclopentadien **9** um [<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20, 1.30, 1.36, 1.53$  (4s, je 9H, *t*Bu, 1,3,4 und Ester), 3.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ )]. Das gleiche Produktspektrum resultiert aus der Photolyse von **4**, ein weiterer Beweis für dessen Konstitution.



**1** reagiert mit Diazoethan sterisch kontrolliert ausschließlich zum 4-Methylderivat von **2** (Ausbeute 65%,  $K_p = 150^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-6}$  mbar<sup>[3]</sup>); das aus diesem hergestellte Homocyclobutadien ist ebenfalls thermisch stabil ( $95^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 125^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-6}$  mbar<sup>[3]</sup>). Ob die Methylgruppe in beiden Verbindungen *endo*- oder *exo*-ständig ist, läßt sich aus den spektroskopischen Daten nicht ableiten. Daß die thermische Homocyclobutadien/Cyclopentadien-Isomerisierung eine hohe Aktivierungsbarriere aufweist, hat sicherlich sterische Gründe.

Mit den doppelt acylierten oder arylierten Diazomethanen **10** setzt sich **1** bei  $20^\circ\text{C}$  in Pentan in einer neuartigen, mit Ringverengung verbundenen Reaktion<sup>[6]</sup> zu den gelben (**12a-c, e, f**) oder roten Cyclopropenylazinen (**12d**) um. Wir vermuten, daß die sterisch ungünstige Cycloaddition durch den Angriff des terminalen, elektrophilen Stickstoffatoms von **10** an C-2 des Cyclobutadiens umgangen wird<sup>[4]</sup>; primär entstehen die Homocyclopropenylumbeinate **11**<sup>[5]</sup>, in denen die Ladung optimal stabilisiert ist.



10, 11, 12	a	b	c	d	e	f
$\text{R}_1$	COMe	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{COPh}$		Ph	
$\text{R}_2$	COMe	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{COPh}$		Ph	
Ausbeute [%]	65	61	45	56	51	52
Fp [°C]	–	–	106	142	129	60
$K_p$ [°C/mbar]	$145/3 \cdot 10^{-6}$	$160/10^{-5}$	–	–	–	–
	[3]	[3]				

Für die Konstitution der Azine sprechen neben Farbe und analytischen Daten vor allem die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (50.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); sie weisen unter anderem getrennte Signale für zwei Azomethin-C-Atome ( $\delta = 141.10$ – $177.04$ ) auf; die olefinischen Dreiring-C-Atome ( $\delta = 117.89$ – $119.30$ ) sowie die beiden C-Sorten der an diese gebundenen *tert*-Butylgruppen und das  $\text{sp}^3$ -Cyclopropen-C-Atom ( $\delta = 37.64$ – $42.60$ ) ergeben jeweils nur ein Signal. Die Signale der Cyclopropen-C-Atome sind in Einklang mit den entsprechenden von (1,2,3-Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropenyl)diazooessigsäure-*tert*-butylester<sup>[2]</sup>.

Wegen gleicher Diazomethansubstituenten treten die Azine nur als *E/Z*-Isomere **12** und **12'** auf, was im Falle von **12e** und **12f** auch aus den NMR-Spektren hervorgeht (siehe Tabelle 1, das Isomerenverhältnis beträgt 60:40 bzw. 50:50). Das Fehlen des gleichen Phänomens bei **12a**–**12d** muß einer schnellen Inversion an N-1 zugeschrieben

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 2-4, 6, 8, 12a und 12f.

2: Farbloses Öl; IR (Film): $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.17, 1.19, 1.34, 1.48$ (4s, 9H, $t\text{Bu-1,6,7, Ester}$ ), 4.47, 4.98 (2d, AB-System, $J = 18 \text{ Hz}$ , 2H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.28 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 27.86, 28.69, 31.70, 32.50$ [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1,6,7, Ester}$ ], 33.88, 34.02, 32.25 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1,6,7,}$ ], 57.31 (C-5), 77.70 (t, $J = 142.2 \text{ Hz}$ , C-4), 82.04 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 113.36 (C-1), 152.00, 160.54 (C-6/7), 172.49 (CO); MS (18 eV): $m/z = 334$ ( $M^+$ - N <sub>2</sub> , 5.9), 222 ( $M^+ - \text{N}_2 - 2\text{C}_4\text{H}_8$ , 81%).
3: Farblose Kristalle, $F_p = 85^\circ\text{C}$ ; IR (KBr): $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.03, 1.21, 1.28, 1.48$ (4s, 9H, $t\text{Bu-5,6,7, Ester}$ ), 4.26, 4.52 (2d, AB-System, $J = 18 \text{ Hz}$ , 2H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 27.84, 28.60, 31.60, 32.74$ [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-5,6,7, Ester}$ ], 33.21, 33.82, 34.27 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-5,6,7,}$ ], 62.61 (C-5), 77.29 (t, $J = 139.0 \text{ Hz}$ , C-4); 82.39 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 102.61 (C-1), 156.99, 157.30 (C-6/7), 170.30 (CO); MS (18 eV): $m/z = 362$ ( $M^+$ , 1), 233 ( $M^+ - \text{N}_2 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2$ , 12), 222 ( $M^+ - \text{N}_2 - 2\text{C}_4\text{H}_8$ , 55%).
4: Farblose Kristalle, $F_p = 107^\circ\text{C}$ (Pentan); IR (Film): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (CO), 1635 $\text{cm}^{-1}$ (C=C); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.11, 1.27$ (jeweils s, 9 bzw. 18H, $t\text{Bu-1,5,7}$ ), 1.46 (s, 9H, $t\text{Bu-Ester}$ ), 4.07, 4.83 (2d, AB-System, $J_{\text{H,H}} = 19.2 \text{ Hz}$ , 2H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 27.96, 29.85$ [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1,5,7, Ester}$ ], 31.69, 32.48, 35.46 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1,5,7,}$ ], 64.75 (C-5), 82.04 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 115.00 (C-1), 139.22 (C-6), 160.78 (C-7), 166.72 (CO).
6: Farbloses Öl; IR (Film): $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.12, 1.15, 1.17, 1.44$ (4s, 9H, $t\text{Bu-2,3,4, Ester}$ ), 2.00, 2.23 (2d, AB-System, $J = 3.4 \text{ Hz}$ , 2H, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 27.94, 29.41, 31.54, 31.62$ [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2,3,4, Ester}$ ], 31.94 (C-4), 34.24, 34.35, 34.43 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2,3,4,}$ ], 46.94 (C-1), 52.84 (dd, $J = 148.2, 166.4 \text{ Hz}$ , C-5), 80.00 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 154.01, 155.90 (C-2/3), 172.78 (CO). - 5-Methyllderivat von 6: Farbloses Öl; IR (Film): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.12, 1.15, 1.20, 1.47$ (4s, 9H, $t\text{Bu-2,3,4, Ester}$ ), 1.28 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 3H, 5-Me), 2.97 (q, $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 1H, 5-H).
8: Farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.11, 1.12, 1.17, 1.44$ (4s, 9H, $t\text{Bu-1,3,4, Ester}$ ), 1.78, 2.30 (2d, AB-System, $J = 3.2 \text{ Hz}$ , 2H, 5-H).
12a: IR (Film): $\nu = 1718, 1672 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.25$ (s, 9H, $t\text{Bu-Azomethin}$ ), 1.26 (s, 18H, $t\text{Bu-2/3}$ ), 1.40 (s, 9H, $t\text{Bu-Ester}$ ), 2.35, 2.47 (2s, 3H, Me-Acetyl); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 25.98, 30.48$ (CO-CH <sub>3</sub> ), 27.85, 28.53, 30.02 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2/3, Azomethin, Ester}$ ], 32.36, 39.60 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2/3, Azomethin}$ ], 39.10 (C-1), 80.23 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 119.30 (C-2/3), 157.80 (C=N), 173.36 (CO-Ester), 177.10 (C=N), 197.20, 201.42 (CO-Acetyl).
12f/12'f (E/Z-Isomere): IR (KBr): $\nu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.08, 1.29$ (2s, zusammen 9H, Verhältnis 50:50, $t\text{Bu, Azomethin}$ ), 1.29 (2, 18H, $t\text{Bu-2/3}$ ), 1.40, 1.51 (2s, zusammen 9H, Verhältnis 50:50, $t\text{Bu-Ester}$ ), 7.1-8.6 (m, 8H, aromat. H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 27.05, 27.76, 28.20, 29.60, 30.11, 30.43$ [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2/3, Azomethin, Ester}$ ], 31.90, 32.80, 38.53, 39.60 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-2/3, Azomethin}$ ], 37.64, 42.60 (C-1), 79.32, 80.34 [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$ ], 118.18 (C-2/3), 120-142 (aromat. C), 147.78, 157.60, 165.03, 173.88 (C=N), 175.08, 175.31 (CO); MS (70 eV): $m/z = 512$ ( $M^+ \leq 1$ ), 455 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 3%).

werden, die durch den anderen Azomethinteil, einen starken Elektronenacceptor, gefördert wird<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 26. April,  
ergänzt am 9. Juli 1984 [Z 810]

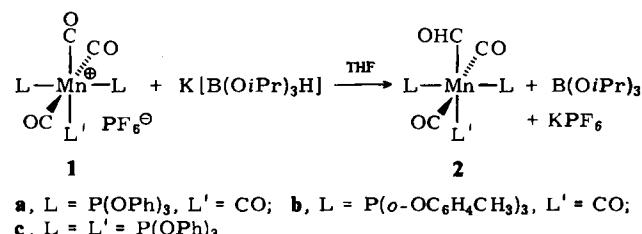
- [1] Die Halbwertszeit von unsubstituiertem Bicyclo[2.1.0]penten ( $\text{CCl}_4$ , 20°C) beträgt ca. 2 h: J. I. Brauman, L. E. Ellis, E. E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 846; methylsubstituierte Bicyclo[2.1.0]pentene verhalten sich analog: W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1818; F.-G. Klärner, F. Adamsky, *ibid.* 116 (1983) 299.
- [2] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3796.
- [3] Kugelrohr-Destillation.
- [4] Die Massenspektren von 12c-f belegen dies durch die Fragmente  $m/z = 251$  (7-13%) und 195 (19-100%), die dem *tert*-Butoxycarbonyl-di-*tert*-butylcyclopropenylum-Ion bzw. dem um Isobuten ärmeren Fragment zukommen.
- [5] Zur Stabilität von Homocyclopropenyl-Ionen siehe G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5489; P. B. J. Driessens, H. Hogeveen, *ibid.* 100 (1978) 1193; R. C. Haddon, K. Raghavachari, *ibid.* 105 (1983) 118.
- [6] Ringverengung tritt auch bei der 1:2-Umsetzung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien mit Tetracyanethylen auf: G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irgangster, A. Lenz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061.
- [7] D. Wurm-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 708 (1967) 36.

## Stabile Formylmangan-Komplexe\*\*

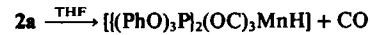
Von Heinz Berke\*, Gottfried Huttner, Olaf Scheidsteiger und Gertrud Weiler

Formylkomplexe werden in Katalysezyklen der homogenen CO-Hydrierung als Zwischenstufen angenommen<sup>[1-3]</sup>. Neutrale  $\eta^1$ -Formylkomplexe konnten bisher nur von schweren Übergangsmetallen isoliert werden<sup>[4-7]</sup>; ungeladene Formylverbindungen mit 3d-Metallen sind besonders instabil und wurden lediglich spektroskopisch nachgewiesen<sup>[8,9]</sup>. Der Prototyp derartiger Komplexe,  $(\text{OC})_5\text{MnCHO}$ , konnte noch nicht hergestellt werden<sup>[10]</sup>. Wir prüften nun, ob eine Modifizierung der Ligandensphäre, z. B. Substitution von Kohlenmonoxid- durch Phosphitliganden, solche Formylkomplexe stabilisiert.

Setzt man Salze der *trans*-diphosphit- oder *mer*-triphosphitsubstituierten Carbonylmangan-Kationen **1**<sup>[11]</sup> mit Kalium-hydro(triisopropoxo)borat in Tetrahydrofuran (THF) um, so bilden sich die isolierbaren Formylkomplexe **2** in hohen Ausbeuten<sup>[12]</sup>.



IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution<sup>[13]</sup>. Die neuen Formyl-Komplexe sind beständig; **2a** decarbonyliert erst bei 56°C in einer Reaktion erster Ordnung ( $k = 2.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ):



Der Isotopieeffekt ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.24$ ) zeigt, daß der Bruch der (C-H)<sub>Formyl</sub>-Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Eliminierung mitbestimmt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2c**<sup>[14]</sup> ergab, daß das Mn-Atom nahezu oktaedrisch koordiniert ist (Abb. 1). P2 und P3 sind leicht in Richtung der Formylgruppe verschoben, die ihrerseits durch Phenylringe der Phosphitliganden stark abgeschirmt ist. Die Formylgruppe und Mn, C01, C02 sowie P1 liegen in einer Ebene, so daß eine optimale  $\pi$ -Acceptorbindung zum Formylliganden erreicht wird. Die Mn-C03-Bindung ist ca. 10 pm kürzer als Mn-Alkyl<sup>[15]</sup>, aber ungefähr so lang wie Mn-Acyl-Bindungen in Neutralkomplexen<sup>[16]</sup>. Die (C-O)<sub>Formyl</sub>-Bindungslänge und der (Mn-C-O)<sub>Formyl</sub>-Winkel stimmen weitgehend mit denen in  $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{CHO}$ <sup>[5]</sup> überein. Arylphosphitliganden können also Formylkomplexe von 3d-Metallen sterisch und elektronisch stabilisieren. Das Ausmaß der Stabilisierung hängt von Art und Anordnung aller Liganden im Komplex ab.

[\*] Dr. H. Berke, Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. O. Scheidsteiger, Dr. G. Weiler  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

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