

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, CDCl_3): $\delta=1.17, 1.19, 1.34, 1.48$ (4s, 9H, <i>t</i> 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, CDCl_3): $\delta=27.86, 28.69, 31.70, 32.50$ [(H_3C) ₃ C-1,6,7, Ester], 33.88, 34.02, 32.25 [(H_3C) ₃ C-1,6,7], 57.31 (C-5), 77.70 (t, $J=142.2\text{ Hz}$, C-4), 82.04 [(H_3C) ₃ C-Ester], 113.36 (C-1), 152.00, 160.54 (C-6/7), 172.49 (CO); MS (18 eV): $m/z=334$ ($M^+-\text{N}_2$, 5.9), 222 ($M^+-\text{N}_2-2\text{C}_4\text{H}_8$, 81%).
3: Farblose Kristalle, $\text{Fp}=85^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu=1705\text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.03, 1.21, 1.28, 1.48$ (4s, 9H, <i>t</i> Bu-5,6,7, Ester), 4.26, 4.52 (2d, AB-System, $J=18\text{ Hz}$, 2H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=27.84, 28.60, 31.60, 32.74$ [(H_3C) ₃ C-5,6,7, Ester], 33.21, 33.82, 34.27 [(H_3C) ₃ C-5,6,7], 62.61 (C-5), 77.29 (t, $J=139.0\text{ Hz}$, C-4); 82.39 [(H_3C) ₃ 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 ($M^+-\text{N}_2-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}_2$, 12), 222 ($M^+-\text{N}_2-2\text{C}_4\text{H}_8$, 55%).
4: Farblose Kristalle, $\text{Fp}=107^\circ\text{C}$ (Pentan); IR (Film): $\nu=1700$ (CO), 1635 cm^{-1} (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.11, 1.27$ (jeweils s, 9 bzw. 18 H, <i>t</i> Bu-1,5,7), 1.46 (s, 9H, <i>t</i> Bu-Ester), 4.07, 4.83 (2d, AB-System, $J_{\text{H,H}}=19.2\text{ Hz}$, 2H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=27.96, 29.85$ [(H_3C) ₃ C-1,5,7, Ester], 31.69, 32.48, 35.46 [(H_3C) ₃ C-1,5,7], 64.75 (C-5), 82.04 [(H_3C) ₃ 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); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.12, 1.15, 1.17, 1.44$ (4s, 9H, <i>t</i> Bu-2,3,4, Ester), 2.00, 2.23 (2d, AB-System, $J=3.4\text{ Hz}$, 2H, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=27.94, 29.41, 31.54, 31.62$ [(H_3C) ₃ C-2,3,4, Ester], 31.94 (C-4), 34.24, 34.35, 34.43 [(H_3C) ₃ C-2,3,4], 46.94 (C-1), 52.84 (dd, $J=148.2, 166.4\text{ Hz}$, C-5), 80.00 [(H_3C) ₃ C-Ester], 154.01, 155.90 (C-2/3), 172.78 (CO). - 5-Methylderivat von 6: Farbloses Öl; IR (Film): $\nu=1700\text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.12, 1.15, 1.20, 1.47$ (4s, 9H, <i>t</i> 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; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.11, 1.12, 1.17, 1.44$ (4s, 9H, <i>t</i> 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); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.25$ (s, 9H, <i>t</i> Bu-Azomethin), 1.26 (s, 18H, <i>t</i> Bu-2/3), 1.40 (s, 9H, <i>t</i> Bu-Ester), 2.35, 2.47 (2s, 3H, Me-Acetyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=25.98, 30.48$ (CO-CH ₃), 27.85, 28.53, 30.02 [(H_3C) ₃ C-2/3, Azomethin, Ester], 32.36, 39.60 [(H_3C) ₃ C-2/3, Azomethin], 39.10 (C-1), 80.23 [(H_3C) ₃ 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/12f' (E/Z-Isomere): IR (KBr): $\nu=1712\text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.08, 1.29$ (2s, zusammen 9H, Verhältnis 50:50, <i>t</i> Bu, Azomethin), 1.29 (2, 18H, <i>t</i> Bu-2/3), 1.40, 1.51 (2s, zusammen 9H, Verhältnis 50:50, <i>t</i> Bu-Ester), 7.1-8.6 (m, 8H, aromat. H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=27.05, 27.76, 28.20, 29.60, 30.11, 30.43$ [(H_3C) ₃ C-2/3, Azomethin, Ester], 31.90, 32.80, 38.53, 39.60 [(H_3C) ₃ C-2/3, Azomethin], 37.64, 42.60 (C-1), 79.32, 80.34 [(H_3C) ₃ 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 ($M^+-\text{C}_4\text{H}_8$, 3%).

werden, die durch den anderen Azomethinteil, einen starken Elektronenacceptor, gefördert wird^[7].

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

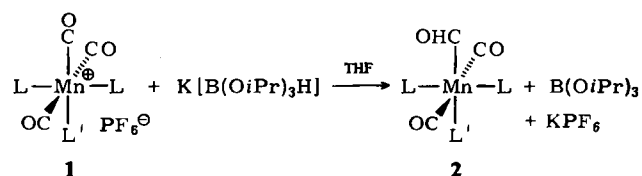
- [1] Die Halbwertszeit von unsubstituiertem Bicyclo[2.1.0]penten (CCl_4 , 20°C) beträgt ca. 2 h: J. I. Brauman, L. E. Ellis, E. E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 846; methylsubstituierte Bicyclo[2.1.0]pentene verhalten sich analog: W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **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 12e-f belegen dies durch die Fragmente $m/z=251$ (7-13%) und 195 (19-100%), die dem *tert*-Butoxycarbonyl-di-*tert*-butylcyclopropenyl-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. Driessen, 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. Irngartinger, A. Lenz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1061.
- [7] D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **708** (1967) 36.

Stabile Formylmangan-Komplexe**

Von Heinz Berke*, Gottfried Huttner, Olaf Scheidsteger und Gertrud Weiler

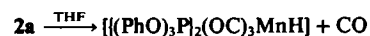
Formylkomplexe werden in Katalysezyklen der homogenen CO-Hydrierung als Zwischenstufen angenommen^[1-3]. Neutrale η^1 -Formylkomplexe konnten bisher nur von schweren Übergangsmetallen isoliert werden^[4-7]; ungeladene Formylverbindungen mit 3d-Metallen sind besonders instabil und wurden lediglich spektroskopisch nachgewiesen^[8,9]. Der Prototyp derartiger Komplexe, $(\text{OC})_5\text{MnCHO}$, konnte noch nicht hergestellt werden^[10]. 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**^[11] mit Kalium-hydro(triisopropoxy)borat in Tetrahydrofuran (THF) um, so bilden sich die isolierbaren Formylkomplexe **2** in hohen Ausbeuten^[12].



a, L = $\text{P}(\text{OPh})_3$, L' = CO; b, L = $\text{P}(\text{O}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, L' = CO;
c, L = L' = $\text{P}(\text{OPh})_3$

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution^[13]. Die neuen Formyl-Komplexe sind beständig; **2a** decarboxyliert 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)_{Formyl}-Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Eliminierung mitbestimmt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2c**^[14] 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 π -Acceptorbindung zum Formylliganden erreicht wird. Die Mn-C03-Bindung ist ca. 10 pm kürzer als Mn-Alkyl-^[15], aber ungefähr so lang wie Mn-Acyl-Bindungen in Neutralkomplexen^[16]. Die (C-O)_{Formyl}-Bindungslänge und der (Mn-C-O)_{Formyl}-Winkel stimmen weitgehend mit denen in $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{CHO}$ ^[5] 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. Scheidsteger, Dr. G. Weiler
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

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

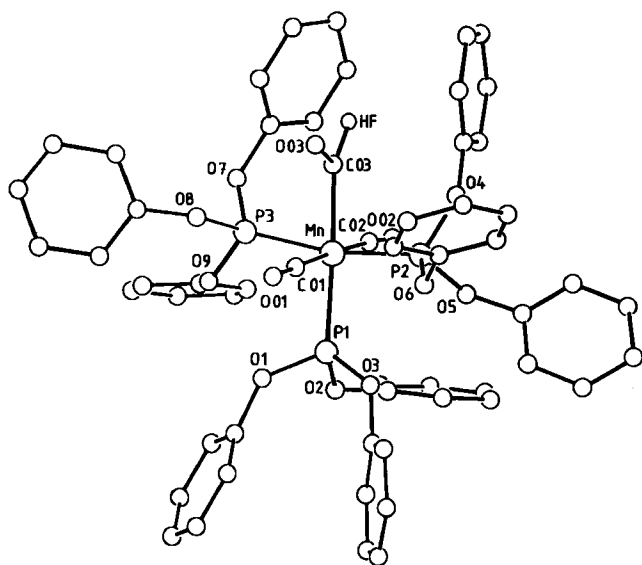


Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mn-C03 204(1), C03-O03 121(1), C03-HF 120, Mn-P1, P2, P3 220.7(3), 220.2(3), 219.7(3); Mn-C03-O03 126.5(5), Mn-C03-HF 131.3, P2-Mn-P3 168.8(1), P1-Mn-P2 94.3(1), P1-Mn-P3 96.8(1), C01-Mn-C02 177.3(2).

Eingegangen am 11. Mai 1984 [Z 828]

Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] J. Engelbrecht, T. Greiser, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 204 (1981) 79; M. A. Bennett, G. B. Robertson, R. Watt, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 752.
[16] M. R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* 3 (1970) 126; C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 436.

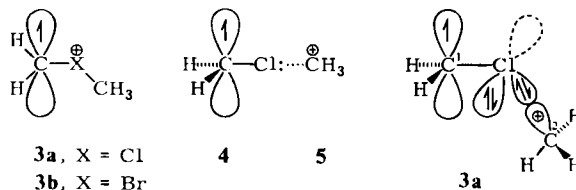
Zur Reaktivität von $\text{CH}_2\text{-X-CH}_3^{\oplus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Elektrophilen und Nucleophilen in der Gasphase, eine FT-Ionencyclotronresonanz-Untersuchung**

Von Thomas Weiske, Hans van der Wel,
Nico M. M. Nibbering und Helmut Schwarz*

Radikalkationen vom Typ 1, die auch Ion/Dipol-Komplexe genannt werden und deren neutrale Pendant 2 oftmals unbekannt sind, scheint eine zentrale Rolle nicht nur als Intermediaten bei unimolekularen Zerfallsreaktionen, sondern auch bei der Genese organischer Moleküle im interstellaren Raum zuzukommen^[1]. Unter den vielen mittlerweile bekannten Komplexen verdienen die durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation von Chlor- oder Bromessigsäuremethylester) zugänglichen^[2] nichtklassischen Halonium-Radikationen 3 besondere Aufmerksamkeit, da sie ungewöhnliche Strukturmerkmale zeigen. Nach ab-initio-Berechnungen^[2b] kann **3a** am besten durch einen Komplex des Chlormethylradikals 4 mit einem Methylkation 5 beschrieben werden, wobei 5 mit einem nichtbindenden Elektronenpaar des Halogenatoms von 4 in Wechselwirkung tritt. Im Komplex **3a** ist der Spin weitgehend am C-1 (0.98 Elektronen) lokalisiert, während die positive Ladung vorwiegend auf C-2 und dessen Wasserstoffperipherie verteilt ist. Die beiden C-Cl-Bindungen sind ungleich: C¹-Cl ist mit 1.76 Å (6-31G*) um ca. 0.1 Å kürzer als C²-Cl.



X: Halogen, OH, OAlkyl,
SH, NH₂, PH₂
R¹, R²: H, Alkyl, Halogen
R³: H, Alkyl



3a, X = Cl
3b, X = Br

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
[2] B. D. Dombek, *Adv. Catal.* 32 (1983) 325; B. D. Dombek, A. M. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2485; B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 467.
[3] J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 1; P. C. Ford: *Catalytic Activation of Carbon Monoxide*, ACS Symp. Ser. 152, American Chemical Society, Washington 1981; C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, W. D. Jones, S. G. Harsy, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 43.
[4] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 302.
[5] W. K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 530.
[6] D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7109.
[7] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927.
[8] H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 150; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 214.
[9] W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* 1 (1982) 525.
[10] R. A. Fiato, J. L. Vidal, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C4; G. Doyle, *ibid.* 224 (1982) 355.
[11] H. Berke, G. Weiler, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 431.
[12] 1 mmol der Komplexe **1** wird in wasserfreiem THF bei -80°C mit 1 mL einer 1 M Lösung von KHB(O-*i*Pr)₃ in THF versetzt und kurz auf 20°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Man filtriert unlösliche Bestandteile unter Schutzgas über Silicagel ab und gibt nach Einengen des Filtrats bis zur beginnenden Ausfällung Petrolether zu. Bei -40°C erhält man **2** als blaßgelbe Kristalle in 80-90% Ausbeute.
[13] **2a**: IR (CH₂Cl₂): ν=2020 (w), 1970 (vs), 1580 (s) cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR (CD₃COCD₃, rel. TMS, -30°C): δ=14.19 (s, CHO), 7.05-7.40 (m, C₆H₅). - **2b**: IR (CH₂Cl₂): ν=2030 (w), 1970 (vs), 1580 (s), 1600 (s) cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, rel. TMS, -30°C): δ=14.12 (s, CHO), 7.0-7.3 (m, C₆H₅), 2.16 (s, CH₃). - **2c**: IR (CH₂Cl₂): ν=1970 (w), 1932 (s), 1585 (s) cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR (C₆D₆, rel. TMS, 35°C): δ=14.48 (d, t, J(PH)=24/4 Hz, CHO), 6.68-7.2 (m, C₆H₅).
[14] Blaßgelbe Kristalle durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **2c** in Toluol. a=1201.2(8), b=2359(2), c=2231(2) pm, β=127.89(5)°, V=4987.7·10⁶ pm³, Raumgruppe P2₁/c, Z=4, F₀₀₀=2216, ρ_{ber}=1.43 g/cm³, μ(MoKα)=4.4 cm⁻¹, MoKα, Graphitmonochromator, ω-Scan (Δω=1.1°, 2.2≤ω≤29.3° min⁻¹, 1°≤2θ≤45°), T=-60°C, 4360 Reflexe (I≥2σ). Strukturlösung: Direktmethoden (SHELXTL), Lösung in P₂-Subzelle, Transformation sämtlicher Schweratome nach P₂/c. Mn, alle CO-Liganden, P- und alle übrigen O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome teilweise gefunden (HF), teilweise nach idealer Geometrie berechnet (388 Variable). R₁=0.063, R₂=0.069. Weitere Einzelheiten zur

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. N. M. M. Nibbering, H. van der Wel
Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, 1018 WS Amsterdam (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem NATO-Austauschprogramm zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Dr. S. Hammerum, Kopenhagen, danken wir für wertvolle Anregungen.