

die wesentlich größer als die des Bors in  $\text{BF}_3$  sein muß (siehe auch<sup>[5]</sup>).

1-Chlor-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphinin (1, Cl statt F) ist unbeständig. Aus 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenylphosphinin in Dichlormethan entstehen mit Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid schwerlösliche 1-Chlor-2,4,6-triphenylphosphiniumsalze vom Typ 2 ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +96.9$  bzw.  $+96.2$ ), die jedoch nicht völlig rein gewonnen werden konnten.

Formel 2, die keinen oder nur einen geringen Zufluß von Elektronen aus dem  $6\pi$ -System der fünf C-Atome zum P $^{\circ}$ -Zentrum andeutet, ist mit dessen ungewöhnlicher Elektrophilie selbst gegenüber  $\text{BF}_3^{\circ}$  in Einklang. Abschließendes über den Grundzustand kann jedoch erst nach vollständiger Auswertung der Röntgen-Strukturanalyse von 2<sup>[6]</sup> und nach Messung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ähnlicher Phosphiniumsalze gesagt werden.

Eingegangen am 6. August,  
in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 949]

- [1] a) K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)* 38 (1973) 1; b) A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125.  
 [2] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 87; G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215; G. Märkl, K. Hock, D. Matthes, *Chem. Ber.* 116 (1983) 445.  
 [3] R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 331; M.-R. Marre, M. Sandoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 566; E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht, W. W. Schoeller, *ibid.* 1983, 1171; R. Appel, R. Schmitz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3521.  
 [4] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2075.  
 [5] O. Schaffer, K. Dimroth, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3271.  
 [6] R. G. Kidd, D. R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6867.  
 [7] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1231.  
 [8] R. Allmann, noch unveröffentlicht. Nach bisherigen Ergebnissen ist der Phospherring eben mit einer C $_2$ -Achse durch C-4 und PPh.

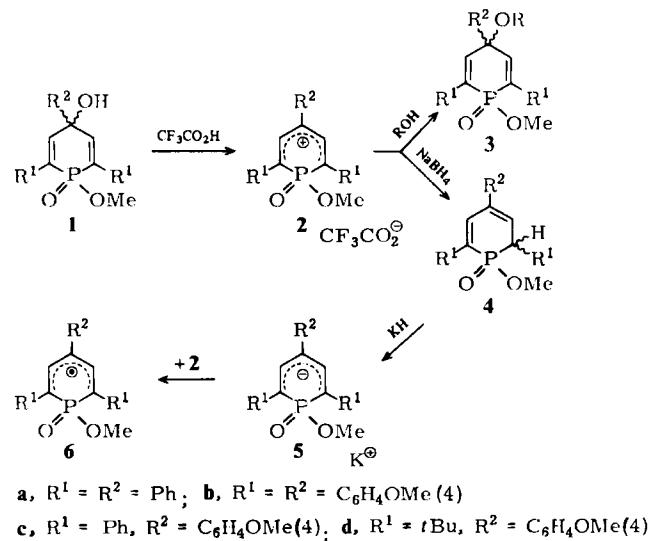
## Delokalisierte Carbokationen, Carbanionen und Radikale von 2,4,6-substituierten 1-Methoxy-1-oxo- $\lambda^5$ -phosphininen\*\*

Von Karl Dimroth\*, Hans Kaletsch und Trupti N. Dave

Triphenylphosphoniumsalze, Phosphon- und Phosphinsäureester sowie Phosphanoxide mit einer  $\alpha$ -CH-Gruppe werden leicht zu stabilen Carbanionen deprotoniert. Ihre Reaktionen mit Elektrophilen aller Art gehören zu den wichtigsten der präparativen organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Nach Creary et al.<sup>[2]</sup> setzen sich Phosphonsäureester, die eine Mesyloxygruppe an einem sekundären oder tertiären  $\alpha$ -C-Atom enthalten, mit Nucleophilen um. Hierbei müssen destabilisierte Carbokationen<sup>[3]</sup> als Zwischenstufen angenommen werden.

Vor mehreren Jahren erhielten wir sowohl aus dem reinen *E*- als auch dem reinen *Z*-Isomer des cyclischen Phosphinsäureesters 1a bei der Umsetzung mit Trifluoressigsäure das Salz 2a mit tiefblauem, beständigem, delokalisiertem Carbokation<sup>[4]</sup>. Es addiert Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol an C-4 zum *E/Z*-Gemisch 3a ( $R = \text{H, Me, Et}$ ); Hydrid-Ionen werden an C-2 zum *E/Z*-Gemisch 4a addiert.

Die  $5\pi$ -Delokalisierung in Konkurrenz zur Destabilisierung durch die Phosphinsäureestergruppe macht die Beständigkeit der Carbokationen in 2 verständlich. 2b ist be-



kannt<sup>[4]</sup>. Die Arbeiten<sup>[2,3]</sup> haben uns veranlaßt, noch aus 1c und 1d<sup>[5]</sup> mit Trifluoressigsäure oder mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan die Salze 2c und 2d mit tiefblauem bzw. tiefrotem Kation herzustellen<sup>[6]</sup>. Sie addieren ebenfalls Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol zum *E/Z*-Gemisch von 3c bzw. 3d ( $R = \text{H, Me, Et}$ ); Hydrid-Ionen werden an C-2 zu 4c bzw. 4d addiert. Aus diesen erhält man mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) die Salze 5c und 5d mit stabilen delokalisierten Anionen. Beim Zusammengießen äquimolarer Mengen 2c und 2d in Dichlormethan mit 5c bzw. 5d in THF bei Raumtemperatur entstehen die unter Luftausschluß tagelang beständigen Radikale 6c bzw. 6d, deren Phosphorkopp lungskonstanten  $\alpha_p = 2.3$  mT sehr gut mit denen der bekannten Radikale 6a ( $\alpha_p = 2.31$  mT) und 6,  $R^1 = t\text{Bu}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_3(t\text{Bu})_2(3,5)$  ( $\alpha_p = 2.35$  mT) übereinstimmen<sup>[7]</sup>. Tabelle 1 enthält die relevanten  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der wichtigsten hier beschriebenen Verbindungen,

Tabelle 1. Wichtigste NMR-Daten von 1c, d, 2c, d und 5c, d. J in Hz. Standard:  $^1\text{H}$ -NMR: TMS;  $^{13}\text{C}$ -NMR: TMS,  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Verb.	$^1\text{H}$ (Ring) $\delta$ ( $^3\text{J}(\text{PH})$ )	$^{13}\text{C}$ -2/6 $\delta$ ( $^1\text{J}(\text{PC})$ )	$^{13}\text{C}$ -3/5 $\delta$ ( $^2\text{J}(\text{PC})$ )	$^{13}\text{C}$ -4 $\delta$ ( $^3\text{J}(\text{PC})$ )	$^{31}\text{P}$ $\delta$
1c	6.65 [a] (34.7)	128.1 [d] (120.6)	149.1 (8.1) (160.3)	70.42 (17.7)	17.8 [a]
2c	8.48 [a] (39.1)	—	—	—	20 [a]
5c	7.55 [c] (31)	100.6 [c] (133.8)	136.75 (9.55) (146.3)	110.9	45.7 [c]
1d	6.33 [a] (35.4)	138.5 [b] (114.5)	147.8 (8.8) (158.2)	71.3 (21.3)	22.9 [a]
2d	8.2 [a] (40.8)	158.3 [a] (111)	137.6 (6.6) (162.5)	154.6 (26.5)	15.6 [a]
5d	7.24 [c] (33.8)	105.1 [c] (130.9)	135.0 (10.3) (142.2)	105.3 (15.5)	53.3 [c]

[a] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [b] In  $\text{CD}_3\text{OD}$ . [c] In  $[\text{D}_6]$ Tetrahydrofuran. [d] In  $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid.

doch ist die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wegen der vielen Phenyl-C-Atome bei 2c nicht ganz sicher. Sehr einfach ist das Salz 2c zugänglich, wenn man 1,1-Dimethoxy-

[\*] Prof. Dr. K. Dimroth, H. Kaletsch, Dr. T. N. Dave

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
T.N.D. dankt dem DAAD für ein Stipendium.

4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphinin<sup>[5]</sup> zuerst mit  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{PCl}_5$  in Dichlormethan in das *E/Z*-4-Chlor-Derivat 3c (Cl statt OR) umwandelt und dieses mit Aluminiumchlorid umsetzt.

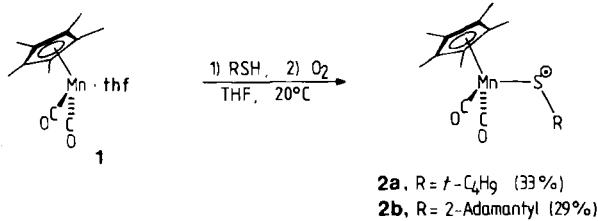
Eingegangen am 6. August,  
in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 950]

- [1] J. I. G. Cadogan: *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, Kap. 1–5, Academic Press, New York 1979; A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2314.
  - [2] X. Creary, C. C. Geiger, K. Hilton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2851.
  - [3] Zusammenfassungen über Carbokationen mit elektronenanziehenden Substituenten: T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* 96 (1984) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 20; P. G. Gassman, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 279.
  - [4] a) W. Städte, Dissertation, Universität Marburg 1968; b) K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* 38 (1973) 49.
  - [5] H. Kanter, W. Mach, K. Dimroth, *Chem. Ber.* 110 (1977) 395.
  - [6] Absorption in Trifluoresigsäure: **2a**:  $\lambda = 335$  nm ( $\epsilon = 4200$ ), 394 (4900), 556 (3500), 695 (25300). **2b**: 340 (4200), 435 (10000), 603 (30400), 885 (45000) [4a]. **2c**: 316 (12900), 406 (5800), 588 (70000), 970 (3700). **2d**: 306 (5800), 479 (55800), 505 (49000) (sh).
  - [7] K. Dimroth, W. Heide, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3004.

# Synthese und Charakterisierung von $[(C_5Me_5)Mn(CO)_2(SR)]$ ; RS-Radikale als Liganden\*\*

*Von Andreas Winter, Gottfried Huttner\*, Laszlo Zsolnai,  
Peter Kroneck und Margarete Gottlieb*

Wir berichten hier über Mangan-Komplexe, in denen formal RS-Radikale als Liganden stabilisiert sind.  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{thf}]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit den Thiolen RSH zu honigfarbenen Lösungen, die wahrscheinlich Komplexe des Typs  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{HSR})]$  enthalten<sup>[1]</sup>. Bei Zutritt von Sauerstoff werden diese Lösungen violett. Tiefviolette Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SR}$  werden bei der chromatographischen Aufarbeitung als einzige Produkte erhalten. Stabilere Komplexe entstehen bei der gleichen Reaktionsfolge aus  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{thf}]$  1<sup>[2]</sup> ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ).



Die paramagnetischen Komplexe **2** enthalten ein ungepaartes Elektron pro Molekül<sup>[3]</sup>. Nach dem EPR-Spektrum von **2a** (Sextett bei  $g = 2.031(9)$ ,  $\alpha_{^{15}\text{Mn}} = 5.14$  mT) hält sich das ungepaarte Elektron in einem Molekülorbital (MO) mit starkem Metallcharakter auf. Im EPR-Spektrum des analogen Selenkomplexes  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SePh})]$ <sup>[4]</sup> ( $g = 2.069(9)$ ,  $\alpha_{^{15}\text{Mn}} = 4.61$  mT) sind die Linien deutlich ver-

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dr. A. Winter, Dipl.-Chem. L. Zsolnai, M. Gottlieb

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Priv.-Doz. Dr. P. Kroneck  
Fakultät für Biologie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

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

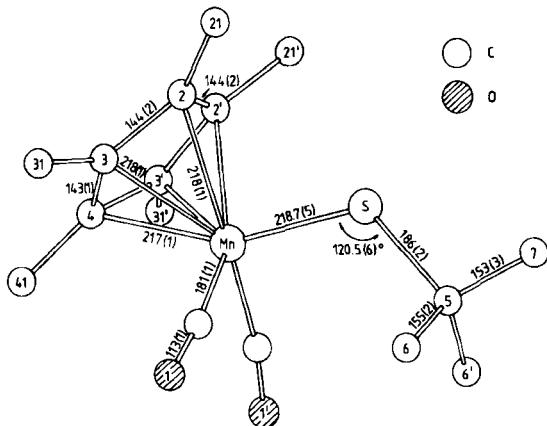


Abb. 1. Struktur des Radikalkomplexes **2a** im Kristall. Abstände in pm, in Klammern jeweils die Standardabweichungen.

breitert. Obwohl die Superhyperfeinaufspaltung durch  $^{77}\text{Se}$  ( $I = 1/2$ ) nicht aufgelöst werden konnte, weist die Verbreiterung auf den Selenanteil des einfach besetzten MOs (SOMOs) hin.

Im Kristall von **2a** liegen isolierte Moleküle vor (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Die Moleküle haben kristallographische Spiegelsymmetrie, wobei der RS-Ligand in der Spiegelebene des Moleküls liegt. Die Radikalkomplexe sind isoelektronisch zu den Radikal-anionen von Carbenkomplexen  $[L_nM=CR_2]^{2-}$ <sup>[6]</sup> und zu den Aminylkomplexen  $[L_nM(HNR)]^{[7]}$ , deren Bindungsverhältnisse Sellmann und Hoffmann et al. mit dem Extended-Hückel-Modell<sup>[8]</sup> deuten: Das SOMO liegt wegen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem  $\alpha''$ -HOMO des  $CpMn(CO)_2$ -Fragments und dem p-Orbital des radikalischen Liganden bei vergleichsweise hoher Energie<sup>[7]</sup>. Die intensive Farbe der Komplexe **2** paßt zu dieser Deutung<sup>[9]</sup>. Die energetisch hohe Lage des SOMOs<sup>[7]</sup> erklärt auch die im Vergleich zu anderen  $[CpMn(CO)_2L]$ -Komplexen leichte Oxidierbarkeit von **2<sup>2-</sup>** zu **2**: Die Verbindungen **2** können cyclovoltammetrisch<sup>[10]</sup> reversibel reduziert werden (Einelektronen-Reduktion,  $E_{1/2}(2a) = -0.98$  V und  $E_{1/2}(2b) = -0.93$  V). Die Selenverbindung  $[CpMn(CO)_2SePh]$ <sup>[4]</sup> läßt sich noch leichter reversibel reduzieren ( $E_{1/2} = -0.55$  V). Das Redoxverhalten von **2** entspricht damit dem für die axialen Thiola-toliganden im Cytochrom P450 postulierten<sup>[11]</sup> internen Elektronentransfer.

Eingegangen am 12. Juni 1984 [Z 879]

- [1] A. Winter, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1525; A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) C29.

[2] 2.74 g (10 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3]$  werden in 300 mL THF bei 7°C 2.5 h bestrahlt (Duranglasapparatur, UV-Lampe Hanau TQ 150), anschließend mit 1.7 mL (15 mmol)  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{SH}$  zur Darstellung von **1a** oder mit 2.5 g (15 mmol) 2-Adamantanethiol zur Darstellung von **1b** versetzt und 10 h bei 20°C gerührt. Durch die Lösung wird dann 2 min Luft geleitet, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach intensiv violett auftritt. Nach Chromatographie bei  $-20^\circ\text{C}$  über Silicagel (Elutionsmischung Pentan/Diethylether 5:1) erhält man das Produkt **2** kristallin. **2a**: Ausbeute 1.1 g (33%),  $\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ ; **2b**: Ausbeute 1.2 g (29%),  $\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$ . IR-Spektren ( $n$ -Pentan,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): **1a**:  $\nu = 1974$  (s), 1908 (s); **1b**:  $\nu = 1973$  (s), 1909 (s). Massenspektroskopisch findet man für **2** neben dem Molekülpeak  $M^+$  intensive Signale für die Fragmente  $\text{Cp}^*\text{MnSR}^+$ ,  $\text{Cp}^*\text{MnS}^+$ ,  $\text{Cp}^*\text{Mn}^+$ ,  $\text{Cp}^*\text{O}$  und  $\text{Mn}^+$ .

[3] Bestimmung NMR-spektroskopisch nach Evans (D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003) in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $\tilde{\chi}_{\text{M},\text{benz}}$ : **1a**:  $1090 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , **1b**:  $1133 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; theoretischer Wert:  $1260 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (G. Barrow: *Physikalische Chemie, Teil 2*, Vieweg, Braunschweig 1974, S. 197).

[4] A. Winter, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[5]  $a = 869.4(7)$ ,  $b = 1202.6(9)$ ,  $c = 1579(1)$  pm;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; Raumgruppe  $\text{Pnma}$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ; 1038 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ).