

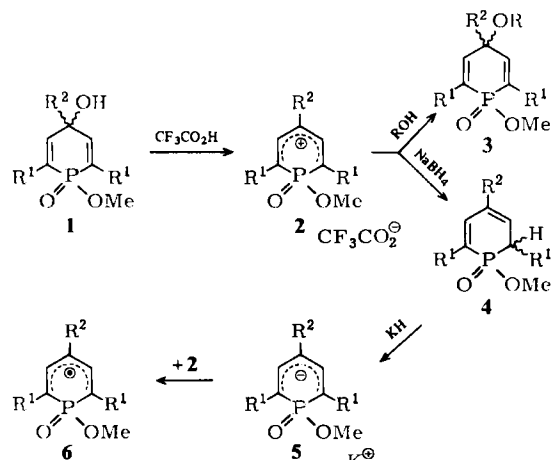
die wesentlich größer als die des Bors in BF_3 sein muß (siehe auch ¹⁵).

1-Chlor-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^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-triphenylphosphininiumsalze vom Typ **2** (^{31}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 6π -System der fünf C-Atome zum P^{\oplus} -Zentrum andeutet, ist mit dessen ungewöhnlicher Elektrophilie selbst gegenüber BF_4^- in Einklang. Abschließen des über den Grundzustand kann jedoch erst nach vollständiger Auswertung der Röntgen-Strukturanalyse von **2**^[8] und nach Messung von ^{13}C -NMR-Spektren ähnlicher Phosphininiumsalze gesagt werden.

Eingegangen am 6. August,

in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 949]



a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; b, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**4**)

c, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**4**); d, $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**4**)

- [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 Phosphorring 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- λ^5 -phosphininen**

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

Triphenylphosphoniumsalze, Phosphon- und Phosphinsäureester sowie Phosphanoxide mit einer α -CH-Gruppe werden leicht zu stabilen Carbanionen deprotoniert. Ihre Reaktionen mit Elektrophilen aller Art gehören zu den wichtigsten der präparativen organischen Chemie^[1]. Nach Creary et al.^[2] setzen sich Phosphonsäureester, die eine Mesyloxygruppe an einem sekundären oder tertiären α -C-Atom enthalten, mit Nucleophilen um. Hierbei müssen destabilisierte Carbokationen^[3] 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^[4]. Es addiert Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol an C-4 zum *E/Z*-Gemisch **3a** ($\text{R} = \text{H}$, Me, Et); Hydrid-Ionen werden an C-2 zum *E/Z*-Gemisch **4a** addiert.

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

kannt^[4]. Die Arbeiten^[2,3] haben uns veranlaßt, noch aus **1c** und **1d**^[5] mit Trifluoressigsäure oder mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan die Salze **2c** und **2d** mit tiefblauem bzw. tiefrotem Kation herzustellen^[6]. Sie addieren ebenfalls Nucleophile wie Wasser, Methanol oder Ethanol zum *E/Z*-Gemisch von **3c** bzw. **3d** ($\text{R} = \text{H}$, 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 Zusammengeben 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 Phosphorkopplungskonstanten $a_p = 2.3$ mT sehr gut mit denen der bekannten Radikale **6a** ($a_p = 2.31$ mT) und **6**, $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_3(t\text{Bu})_2(3,5)$ ($a_p = 2.35$ mT) übereinstimmen^[7]. Tabelle 1 enthält die relevanten ^1H -, ^{13}C - und ^{31}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: ^1H -NMR: TMS; ^{13}C -NMR: TMS; ^{31}P -NMR: 85% H_3PO_4 .

Verb.	^1H (Ring) δ ($^3J(\text{PH})$)	^{13}C -2/6 δ ($^1J(\text{PC})$)	^{13}C -3/5 δ ($^2J(\text{PC})$) ($^1J(\text{CH})$)	^{13}C -4 δ ($^1J(\text{PC})$)	^{31}P δ
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 CD_2Cl_2 ; [b] In CD_3OD ; [c] In $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$; [d] In $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$.

[*] 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.

doch ist die Zuordnung der ^{13}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-

4-(4-methoxyphenyl)-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphinin^[5] zuerst mit SOCl_2 oder PCl_5 in Dichlormethan in das *E/Z*-4-Chlor-Derivat **3c** (Cl statt OR) umwandelt und dieses mit Aluminiumchlorid umsetzt.

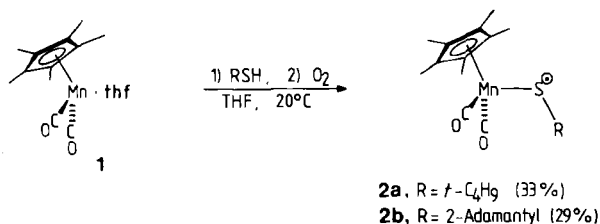
Eingegangen am 6. August,
in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 950]

- [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 elektronenziehenden 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. Städe, 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 Trifluoressigsäure: **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 [(C₅Me₅)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. [CpMn(CO)₂·thf] (Cp = η^5 -C₅H₅) reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit den Thiolen RSH zu honigfarbenen Lösungen, die wahrscheinlich Komplexe des Typs [CpMn(CO)₂(HSR)] enthalten^[1]. Bei Zutritt von Sauerstoff werden diese Lösungen violett. Tiefviolette Verbindungen der Zusammensetzung CpMn(CO)₂SR werden bei der chromatographischen Aufarbeitung als einzige Produkte erhalten. Stabilere Komplexe entstehen bei der gleichen Reaktionsfolge aus [Cp*Mn(CO)₂·thf] **1**^[2] (Cp* = η^5 -C₅Me₅).



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

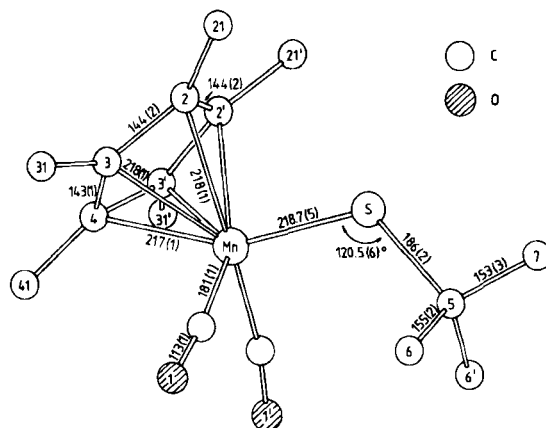


Abb. 1. Struktur des Radikalkomplexes **2a** im Kristall. Abstände in pm, in Klammern jeweils die Standardabweichungen.

breitert. Obwohl die Superhyperfeinaufspaltung durch ⁷⁷Se ($I = 1/2$) 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)^[5]. Die Moleküle haben kristallographische Spiegelsymmetrie, wobei der RS-Ligand in der Spiegelebene des Moleküls liegt. Die Radikalkomplexe sind isoelektronisch zu den Radikalanionen von Carbenkomplexen [L_nM=CR₂][⊖]^[6] und zu den Aminylkomplexen [L_nM(HNR)]^[7], deren Bindungsverhältnisse Sellmann und Hoffmann et al. mit dem Extended-Hückel-Modell^[8] deuten: Das SOMO liegt wegen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem σ^* -HOMO des CpMn(CO)₂-Fragments und dem p-Orbital des radikalischen Liganden bei vergleichsweise hoher Energie^[7]. Die intensive Farbe der Komplexe **2** paßt zu dieser Deutung^[9]. Die energetisch hohe Lage des SOMOs^[7] erklärt auch die im Vergleich zu anderen [CpMn(CO)₂L]-Komplexen leichte Oxidierbarkeit von **2**[⊖] zu **2**: Die Verbindungen **2** können cyclovoltammetrisch^[10] reversibel reduziert werden (Einelektronen-Reduktion, $E_{1/2}(\mathbf{2a}) = -0.98$ V und $E_{1/2}(\mathbf{2b}) = -0.93$ V). Die Selenverbindung [CpMn(CO)₂SePh]^[4] läßt sich noch leichter reversibel reduzieren ($E_{1/2} = -0.55$ V). Das Redoxverhalten von **2** entspricht damit dem für die axialen Thiolatliganden im Cytochrom P450 postulierten^[11] 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) C 29.
[2] 2.74 g (10 mmol) [Cp*Mn(CO)₂] werden in 300 mL THF bei 7°C 2.5 h bestrahlt (Duranglasapparat, UV-Lampe Hanau TQ 150), anschließend mit 1.7 mL (15 mmol) *t*-C₄H₉SH zur Darstellung von **1a** oder mit 2.5 g (15 mmol) 2-Adamantanthiol 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°C über Silicagel (Elutionsmischung Pentan/Diethylether 5:1) erhält man das Produkt **2** kristallin. **2a**: Ausbeute 1.1 g (33%), Fp = 103°C; **2b**: Ausbeute 1.2 g (29%), Fp = 122°C. IR-Spektren (n -Pentan, [cm⁻¹]): **1a**: $\nu = 1974$ (s), 1908 (s); **1b**: $\nu = 1973$ (s), 1909 (s). Massenspektroskopisch findet man für **2** neben dem Molekülpeak M^{\oplus} intensive Signale für die Fragmente Cp*MnSR[⊖], Cp*MnS[⊖], Cp*Mn[⊖], Cp*[⊖] und Mn[⊖].
[3] Bestimmung NMR-spektroskopisch nach Evans (D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003) in [D₆]Benzol. $\chi_{\text{M, benzol}}$: **1a** $1090 \cdot 10^{-6}$ cm³ mol⁻¹, **1b** $1133 \cdot 10^{-6}$ cm³ mol⁻¹; theoretischer Wert: $1260 \cdot 10^{-6}$ cm³ 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 Pnma, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.35$ g cm⁻³; 1038 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$),