

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.

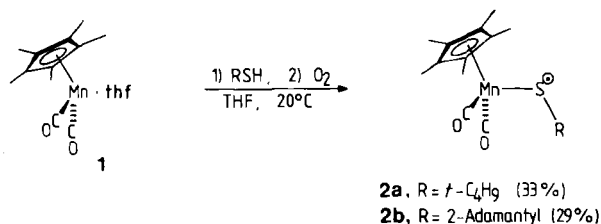
Eingegangen am 6. August,
in veränderter Fassung am 20. September 1984 [Z 950]

- [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.

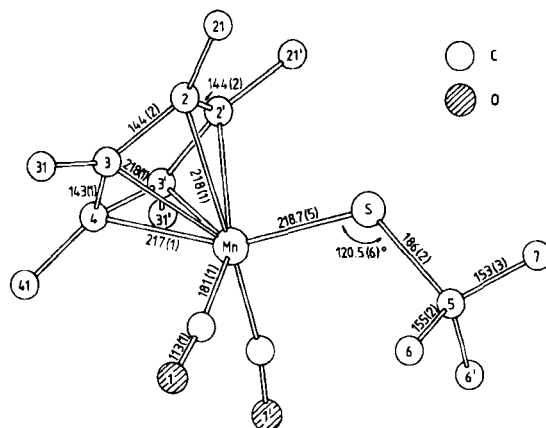


Abb. 1. Struktur des Radikalkomplexes **2a** im Kristall. Abstände in pm, in Klammern jeweils die Standardabweichungen.

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.* B38 (1983) 1525;
A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) C29.
[2] 2.74 g (10 mmol) [Cp*Mn(CO)₃] 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. $\chi_{\text{M,benz}}$: **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 ($I \geq 2\sigma$).

$T = 233 \text{ K}$, $R_1 = 0.079$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50920, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey, T. F. Block, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2015.
 [7] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 691.
 [8] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 585.
 [9] Im Elektronenspektrum werden zwischen 15000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} zwei intensive Absorptionen beobachtet (**1a**: $\lambda = 21277 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 3060 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $27778 (802)$; **1b**: $19685 (3870)$, $25380 (888)$).
 [10] CH_3CN , Leitsalz $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; Pt-Elektrode gegen gesättigte Kalomelektrode; $T = 20^\circ\text{C}$, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$; Bezug: $E_{1/2(\text{ferrocen})} = 0.39 \text{ V}$.
 [11] V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* **83** (1979) 68; siehe auch M. J. Coon, R. E. White in T. G. Spiro: *Metal Ion Activation of Dioxigen*, Wiley Interscience, New York 1980, S. 73.

Kronenetherkomplexe von Sulfoniumsalzen – Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{PhCOCH}_2\text{SMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]_n[\text{PF}_6]_n$ und $[(\text{PhCOCHPhSMe}_2)_2 \cdot [18]\text{Krone-6}][\text{PF}_6]_2$ **

Von Billy L. Allwood, John Crosby, David A. Pears, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

$[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{PF}_6]$ reagiert mit $[18]\text{Krone-6}$ (18C6) zu einem 2:1-Komplex, der durch C–H...O-Wasserstoffbrücken

zusammengehalten wird^[1]. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu prüfen, ob auch Alkylsulfonium-Ionen mit Kronenethern diskrete Komplexe bilden. Die Komplexbildung sollte dadurch begünstigt sein, daß die α -CH-Gruppe in Alkylsulfonium-Ionen (wie in Alkylphosphonium-Ionen) für die Entstehung stabiler Ylide unter basischen Bedingungen genügend sauer ist^[2]. Selbst Dimethylsulfon bildet einen kristallinen 2:1-Komplex mit 18C6^[3], in welchem die Bindung durch C–H...O-Wasserstoffbrücken dominiert. Wir berichten hier über die Fähigkeit von Salzen^[4] der Kationen **[1]**⁺ bis **[5]**⁺, kristalline 1:1-Komplexe (polymer) oder 2:1-Komplexe (diskret) mit 18C6 zu bilden^[5]. Die Komplexe mit **[4]**⁺ $[\text{PF}_6]$ und **[5]**⁺ $[\text{PF}_6]$ haben laut Röntgen-Strukturanalyse^[6] polymere 1:1-Struktur (Abb. 1) bzw. diskrete 2:1-Struktur (Abb. 2 und 3).

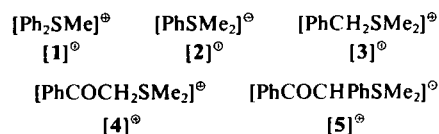
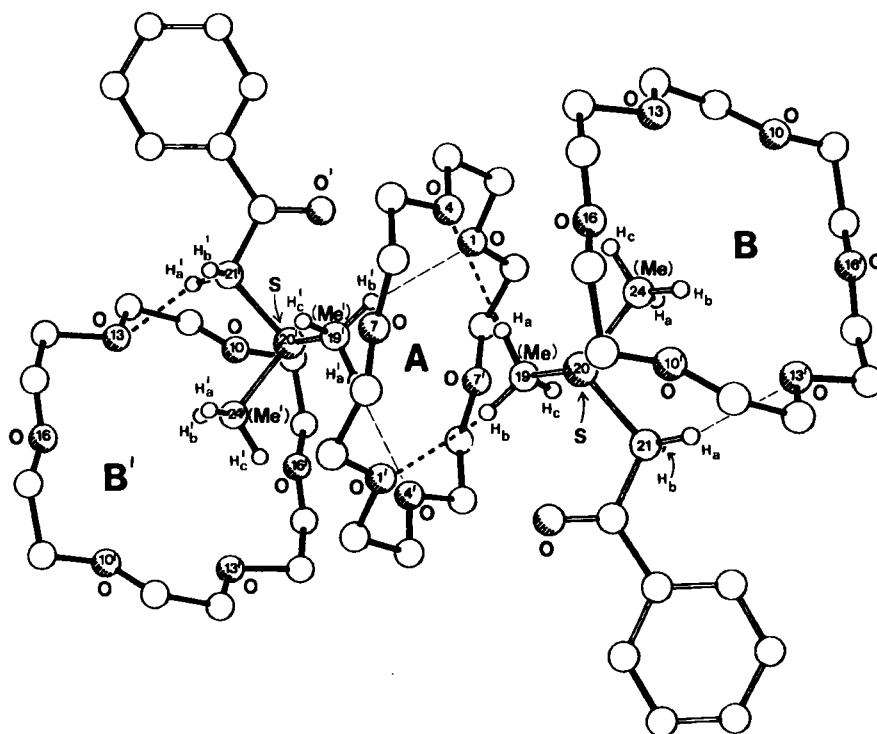


Abbildung 1 zeigt, daß sich die 18C6-Ringe in $[4 \cdot 18\text{C}_6]_n[\text{PF}_6]_n$ in kristallographisch unabhängigen Positionen befinden. Die Kationen **[4]**⁺ sind in allgemeinen Lagen zwischen den 18C6-Ringen angeordnet und haben sehr unterschiedliche Beziehungen zu ihnen. Ring A

Abb. 1. Struktur von $[4 \cdot 18\text{C}_6]_n[\text{PF}_6]_n$ im Kristall. Ring A hat vier, Ring B hat zwei C–H...O-Kontakte, die kürzer als 3.4 \AA sind. Abstände C...O, H...O [\AA] und Winkel C–H...O [$^\circ$]: [C(19)...O(1')]H₁: 3.35, 2.43, 163; [C(19)...O(4)]H₂: 3.39, 2.51, 152; [C(21)...O(13')]H₂: 3.30, 2.37, 164. Die kürzesten Abstände zwischen C(24) und Ring B (O(16)) beträgt 3.29 \AA ; der entsprechende H...O-Abstand ist 2.94 \AA . Me...Me-Abstände [\AA]: C(19)...C(19'): 3.88; C(24)...C(24'): 4.53.



[*] Dr. J. F. Stoddart, D. A. Pears
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. J. Crosby
Organics Division, Imperial Chemical Industries PLC
Blackley, Manchester M9 3DA (England)

Dr. D. J. Williams, B. L. Allwood
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering sowie vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom unterstützt.

nimmt eine normale all-*gauche*-Konformation^[7] mit Pseudo- D_{3d} -Symmetrie ein, während Ring B (und B') partiell fehlgeordnet ist, so daß sich seine Konformation nicht eindeutig bestimmen läßt. Es tritt nur eine Methylgruppe, C(19)H₃, mit einem 18C6-Ring (A) in Wechselwirkung; beim anderen 18C6-Ring (B) läßt sich eine Wechselwirkung mit der Methylengruppe C(21)H₂ nachweisen. Eine Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe C(24)H₃ und Ring B gibt es nicht, obwohl sie direkt in dessen Zentrum