

ist; bei Zusatz von 5 Mol-% $\text{CF}_2=\text{CClF}$ (bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$) bilden sich dagegen 15% **2** und 3% **3** in 20 min.

Die hier beschriebenen Reaktionen eröffnen einen einfachen Weg zu Ethern, deren eine Alkylgruppe vollständig halogeniert ist; solche Ether lassen sich anders nicht leicht herstellen. Außerdem liegen hier erstmals sichere Hinweise auf den chlorophilen Angriff von Sauerstoff-Nucleophilen an C-Cl-Bindungen vor.

Eingegangen am 10. Juni,
in veränderter Fassung am 26. Juli 1985 [Z 1345]

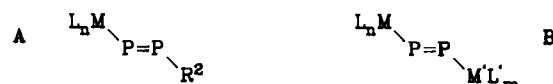
- [1] B. Haley, R. N. Haszeldine, B. Hewitson, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 525; V. I. Popov, V. N. Boiko, L. M. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* 21 (1982) 365; C. A. Postovoi, L. T. Lantseva, Yu. V. Zeifman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1982, 2531; P. Bey, J. P. Vevert, U. V. Dorsselaer, M. Kolb, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2732; I. Rico, D. Cantacuzene, C. Wakselman, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1979; A. E. Feiring, *ibid.* 48 (1983) 347; D. J. Burton, J. L. Hahnfeld, *Fluorine Chem. Rev.* 8 (1977) 119.
- [2] Xing-ya Li, He-qi Pan, Xi-kui Jiang, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4937.
- [3] Xing-ya Li, He-qi Pan, Xi-kui Jiang, *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sin.)* 42 (1984) 297.
- [4] A. E. Platt, B. Tittle, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1150; A. W. Frank, C. F. Baranaukas, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3970; M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2575; P. Johncock, *Synthesis* 1977, 551.
- [5] Die Reaktion von **1c** mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in Butanon zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$ in 30% Ausbeute ist von E. T. McBee und R. O. Bolt [*Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 412] erwähnt worden. Wir haben diese Reaktion überprüft und gefunden, daß sie durch ein Carbanion initiiert wird. Dieser Befund wird durch Untersuchungen der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ mit dem weniger reaktiven Substrat **1a** in Gegenwart von Pinakolon gestützt.
- [6] J. L. Roberts, Jr., T. S. Calderwood, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7691.
- [7] M. Hudlicky: *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 559.
- [8] Alle $^1\text{H-NMR}$ -, $^{19}\text{F-NMR}$ - und Massenspektren sowie Elementaranalysen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen der Produkte.
- [9] R. D. Chambers: *Fluorine in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1973; a) S. 99; b) S. 150.

$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}(2,4,6-\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ ($\text{M}=\text{Fe, Ru}$), die ersten Diphosphenylkomplexe**

Von Lothar Weber* und Klaus Reizig

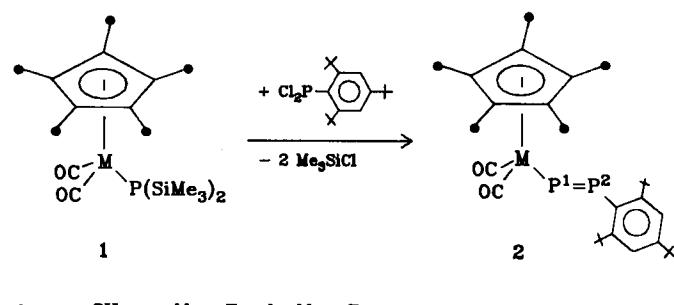
Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit der Herstellung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen, dem ersten stabilen Phosphoranalogon der lange bekannten Azoverbindungen^[11], hat sich die Chemie von Diphosphenen und ihren höheren Homologen sehr schnell entwickelt^[2]. Als Liganden können Diphosphene terminal σ - und π -gebunden sein^[2], aber auch als Brücken^[2,3] und Clusterbausteine auftreten^[2,4]. Alle Diphosphenkomplexe weisen dabei ein intaktes $\text{R}^1\text{P}=\text{P}\text{R}^2$ -Grundgerüst auf. Es ist denkbar, die Gruppen R^1 und R^2 eines Diphosphens durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu ersetzen, was zu den Komplextypen **A** und **B** führt. Hier sollen nun erstmals Diphosphenylkomplexe von Eisen und Ruthenium, die dem Typ **A** angehören, vorgestellt werden.



[*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fa. Degussa unterstützt.



● = CH_3 ; a, M = Fe; b, M = Ru

Wir haben die Synthese von Diphosphenen^[5] aus Disilylphosphanen und Dichlorphosphanen auf die Disilylphosphidokomplexe von Eisen **1a**^[6] und Ruthenium **1b**^[7] als Edukte übertragen. **1a**, **b** reagiert mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylchlorphosphan^[11] (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C glatt zu den orangegelben Titelverbindungen **2a**, **b**^[8].

Konstitution und Konfiguration der isolierten Komplexe wurden durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung sowie spektroskopisch gesichert. Die $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppen geben sich im IR-Spektrum durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. Das Vorliegen unsymmetrisch substituierter Diphosphene wird durch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **2a**, **b** zweifelsfrei belegt. Zwei Dubletts bei sehr tiefem Feld mit sehr großen Kopplungskonstanten^[8] sind diagnostisch für unsymmetrische Diphosphene^[2]. Die bisher größte Tieffeldverschiebung in unkomplexierten Diphosphenen wurde in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{P}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)$ ($\delta = 599.7$) registriert^[9]. Von Niecke et al. wurde über $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}-\text{N}(\text{iBu})(\text{SiMe}_3)$ als unsymmetrisches Diphosphen mit der größten bisher bekannten Kopplungskonstante berichtet ($^1\text{J}_{\text{PP}} = 670$ Hz)^[10]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** zeigt, daß der Komplex wie die meisten Diphosphene in der *E*-Konfiguration vorliegt [$\text{P}-\text{P}$ 2.019(15) Å; Fe-P1-P2 109.9(4)°, P1-P2-C(Aryl) 103.5(8)°]^[11].

Die Titelverbindungen können als Übergangsmetallsubstituierte Diphosphene oder als die ersten Diphosphenylkomplexe verstanden werden. Sie sind damit die Phosphorhomologe jener Diazenylkomplexe, in denen der Ligand als 1e-Donor fungiert und somit eine doppelt gewinkelte $\text{M}=\text{N}=\text{R}$ -Anordnung vorliegt^[12]. Versuche, Diphosphenylkomplexe aus **1** und dem weniger sperrigen Mesityldichlorphosphan zu synthetisieren, scheiterten^[13].

Eingegangen am 13. Juni,
ergänzt am 12. Juli 1985 [Z 1349]

- [1] M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [2] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389, zit. Lit.
- [3] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.
- [4] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [5] a) J. Escudie, C. Courte, J. D. Andriamizaka, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 76; b) C. N. Smit, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2031.
- [6] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1193.
- [7] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
- [8] Arbeitsvorschrift **2a**: Zu einer Lösung von 2.05 g (4.83 mmol) **1a** in 40 mL THF werden bei 0°C 1.67 g (4.83 mmol) festes 2,4,6-Tri-*tert*-butylchlorphosphan gegeben. Die rotbraune Lösung wird bei 20°C 30 min gerührt und dann im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 25 mL Hexan aufgenommen und abfiltriert. Der ocker-gelbe Frittenrückstand wird mit Hexan gewaschen (2 × 3 mL) und im Vakuum getrocknet. Umfällen aus THF/Pentan liefert 1.43 g (59%) **2a**, $\text{Fp} = 165-167^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22°C): $\delta = 1.33$ (s, 9 H, *p*-tBu), 1.34 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.73 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2 H, *m*-Phenyl-H). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta = 9.32$ (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.60 (s, *p*-C($\text{CH}_3)_3$), 34.84 (s, *o*-C($\text{CH}_3)_3$), 34.94 (s, *p*-

$C(CH_3)_3$, 38.87 (s, *o*- $C(CH_3)_3$), 97.34 (s, *C*₅(CH_3)₅), 122.13 (s, *m*-Phenyl-C), 148.55 und 152.32 (s bzw. d, J (PC)=6.1 Hz, Phenyl-C), 216.27 (d, J (PC)=11.9 Hz, Fe-C≡O). - ^{31}P [¹H]-NMR (C_6D_6 , 22°C): δ =715.2 (d, J (PP)=594.2 Hz, P-Fe), 553.5 (d, J (PP)=594.2 Hz, P-C). - IR (Cyclopentan): 2005 s, 1956 s cm^{-1} (ν (CO)). - CI-MS (Varian MAT 312): *m/z* 555 ($M^+ + H$). - Arbeitsvorschrift **2b**: Analog werden aus 1.40 g (2.99 mmol) **1b** und 1.035 g (2.99 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldichlorophosphan in 40 mL TMF 1.21 g (67.5%) orangefarbenes **2b** synthetisiert. F_p =169–170°C. - ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 22°C): δ =1.33 (s, 9 H, *p*-tBu), 1.45 (s, 15 H, *C*₅(CH_3)₅), 1.75 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2 H, *m*-Phenyl-H). - ^{13}C [¹H]-NMR (C_6D_6 , 22°C): δ =9.59 (d, J (PC)=4.7 Hz, *C*₅(CH_3)₅), 31.61 (s, *p*- $C(CH_3)_3$), 34.90 (s, *o*- $C(CH_3)_3$), 34.94 (s, *p*- $C(CH_3)_3$), 38.92 (s, *o*- $C(CH_3)_3$), 101.05 (s, *C*₅(CH_3)₅), 122.17 (s, *m*-Phenyl-C), 148.56 und 152.32 (s bzw. d, J (PC)=7.8 Hz, C-Phenyl), 202.06 (d, J (PC)=13.9 Hz, Ru-C≡O). - ^{31}P [¹H]-NMR (C_6D_6 , 22°C): δ =676.5 (d, J (PP)=597.1 Hz, P-Ru), 551.6 (d, J (PP)=597.1 Hz, P-C). - IR (Cyclopentan): 2021 s, 1968 s cm^{-1} (ν (CO)). - CI-MS (Varian MAT 312): *m/z* 600 ($M^+ + H$).

- [9] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820; b) C. Courret, J. Escudie, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4941; c) H. Schmidt, C. Wirkner, K. Issleib, *Z. Chem.* **23** (1983) 67.
- [10] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* **95** (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 639.
- [11] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, persönliche Mitteilung.
- [12] a) A. P. Gaughan, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 352; b) S. Krogsrud, J. A. Ibers, *ibid.* **14** (1975) 2298; c) R. E. Cobbley, F. W. B. Einstein, N. Farrell, A. B. Gilchrist, D. Sutton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 373.
- [13] L. Weber, K. Reizig, unveröffentlicht.

Stabilisieren $Cp(CO)_2Mn$ -Fragmente Radikale?**

Von Renate Groß und Wolfgang Kaim*

$Cp(CO)_2Mn$ -Fragmente [$Cp=\eta^5-C_5H_5$ (Cp^0), $\eta^5-C_5H_4Me$ (Cp^1), $\eta^5-C_5Me_5$ (Cp^5)] können diamagnetische instabile Moleküle stabilisieren^[1]. Über Radikalkomplexe unter Beteiligung dieser Metallfragmente liegen drei Untersuchungen vor^[2–4]; die Komplexe weisen zwar jeweils ein ungepaartes Elektron auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in der Spinverteilung. ESR-spektroskopisch lässt sich für anionische, zweikernige Koordinationsverbindungen von Pyrazin das ungepaarte Elektron weitgehend im π -System des heterocyclischen Liganden lokalisieren^[5]; bei den Komplexen $[Cp(CO)_2(L)Mn]$ [$L=NH(m-C_6H_4CH_3)^2$ ^[2], *t*Bu und *SePh*^[4]] wird lediglich eine große ^{55}Mn -Kopplungskonstante beobachtet. Wir berichten hier über die ESR-spektroskopische Unterscheidung zwischen Radikalkomplexen und solchen Verbindungen, die als low-spin-Mn^{II}-Systeme beschrieben werden müssen.

Analog zur Erzeugung von Pyrazin-Radikalkomplexen^[3] ist es uns gelungen, die Radikal-anionen von 4-Cyanpyridin **1**, 4,4'-Bipyridin **2** und Terephthalonitril **3** mit koordinierten $Cp^1(CO)_2Mn^1$ -Fragmenten zu erhalten^[5]. **1**⁰ \ominus bildet bei Raumtemperatur einen N^1 -koordinierten^[5b] einkernigen Radikalkomplex (Abb. 1). Mit **2**⁰ \ominus und **3**⁰ \ominus werden zweikernige Verbindungen erhalten, obwohl der Neutralligand **3** nur einkernige Komplexe $[Cp(CO)_2(3)Mn]$ liefert^[5d]; dies ist auf die erhöhte Basizität reduzierter Liganden zurückzuführen^[6]. In all diesen Fällen belegen die ESR-Daten (Tabelle 1), daß es sich um Radikalkomplexe handelt, d.h. gegenüber den freien Radikal-anionen^[7] ist die Spinverteilung nur wenig verändert, und die g -Faktoren sind geringfügig kleiner als $g_{\text{Elektron}}=2.0023$ ^[3].

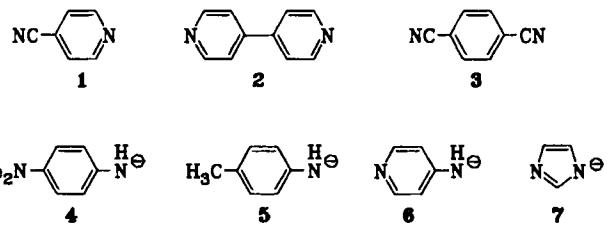


Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer $Cp(CO)_2Mn$ -Komplexe [a].

Verbindung	<i>g</i>	$a(^{55}Mn)$	$a(^{14}N)$	$a(^1H)$
Radikal-anion-Komplexe [b]				
$[(\text{Pyrazin}^{\ominus\ominus}) Cp^1(CO)_2Mn]_2$ [3]	1.9997	0.750	0.863	0.226 (4 H)
$[Cp^1(CO)_2(1^{\ominus\ominus})Mn]$	2.0005	0.655	0.725	0.211 (2 H, 1 N) 0.154 (2 H)
$[(2^{\ominus\ominus}) Cp^1(CO)_2Mn]_2$	2.0011	0.463	0.463	0.207 (4 H)
$[(3^{\ominus\ominus}) Cp^1(CO)_2Mn]_2$	2.0001	0.457	0.283	0.050 (4 H) 0.154 (4 H)
Mn^{II} -Systeme				
$[Cp^1(CO)_2(4)Mn]$	2.0086	4.24	—	[c]
$[Cp^1(CO)_2(m-C_6H_4NH)Mn]$ [2]	2.0114	5.0	—	—
$[Cp^1(CO)_2(5)Mn]$	2.014	5.09	—	—
$[Cp^1(CO)_2(6)Mn]$	2.022	5.5	—	—
$[Cp^1(CO)_2(7)Mn]$	2.035	6.1	—	—
$[Cp^1(CO)_2(tBuS)Mn]$ [4]	2.031	5.14	—	—
$[Cp^1(CO)_2(PhSe)Mn]$ [4]	2.069	4.61	—	—

[a] Kopplungskonstanten a [mT]. [b] In THF, Gegenion K^{\oplus} . Bestimmung der Kopplungskonstanten durch Computersimulation. [c] Ungenügend aufgelöste Superhyperfeinaufspaltung.

Die nach der Methode von Sellmann, Müller et al.^[2] erzeugten Komplexe von $Cp(CO)_2Mn$ -Fragmenten mit den deprotonierten Amin-Liganden **4**–**7**^[8] und entsprechende Schwefel- und Selen-Systeme^[4] zeigen dagegen weitaus größere ^{55}Mn -Kopplungskonstanten als Radikalkomplexe (Abb. 1), bis auf $[Cp^1(CO)_2(4)Mn]$ keine nachweisbare Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den koordinierten Liganden^[9] sowie isotrope g -Faktoren, die deutlich größer sind als g_{Elektron} (Tabelle 1). Diese Ergebnisse sprechen nicht für Radikalkomplexe^[2, 4], sondern für low-spin-Mangan(II), d.h. d^5 -Konfiguration am Metall. Weitere Argumente für eine solche Interpretation liefert der Vergleich mit anderen Cyclopentadienylmangan(II)-Komplexen: $[CpCl(D)_2Mn^{II}]$ (D =Amin oder Phosphan) sind high-spin-Komplexe^[10], in den Manganocen Cp_2Mn wird ein high-spin/low-spin-Gleichgewicht beobachtet^[11], und für $[Cp(CO)_2(L)Mn^{II}]$ mit den starken Liganden CO und L sind daher low-spin-Komplexe zu erwarten. Elektrochemische Untersuchungen zeigen^[3, 12], daß die Einelektronenoxidation von $[Cp(CO)_2(L)Mn^I]$ durch nucleophile Liganden L außerordentlich erleichtert wird: Bereits der Unterschied zwischen $E_{\text{ox}}=+1.24$ V für $L=CO$ und $E_{\text{ox}}=+0.09$ V für $L=Piperidin$ ^[12] lässt erkennen, daß mit den extrem starken Nucleophilen $^{\ominus}NR_2$ oder $^{\ominus}SR$ die oxidierte Stufe, also Mn^{II} , stabilisiert sein sollte; so werden für $[Cp^5(CO)_2(L)Mn^{II\prime}]$ negative Potentiale relativ zur gesättigten Kalomelelektrode gefunden: $E=-0.87$ V ($L=5$ ^[13]) und $E=-0.98$ V ($L=^{\ominus}S/tBu$ ^[4]).

Einen zusätzlichen Hinweis auf unterschiedliche Elektronenkonfigurationen liefern die entgegengesetzten Abweichungen der g -Faktoren von g_{Elektron} (Tabelle 1): Während die Radikal-anion-Komplexe aufgrund niedrig liegender unbesetzter Metallorbitale eine geringe Absenkung des g -Faktors erfahren^[3], weisen die Mangan(II)-Komplexe deutlich höhere g -Werte auf, was – in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen an $Cp(CO)_2M$ -Komplexen^[14] – auf doppelt besetzte Niveaus nahe dem einfach besetzten Orbital schließen läßt^[3, 15]. Die relativ starken

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. R. Groß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Wilkomm-Stiftung, der BASF AG, der Messer Griesheim GmbH und der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt.