

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 ^1H -NMR-, ^{19}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.

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

Von Lothar Weber* und Klaus Reizig

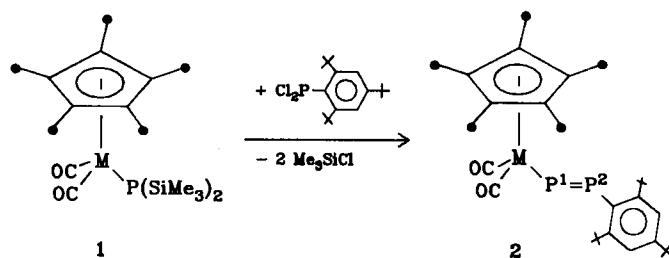
Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit der Herstellung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen, dem ersten stabilen Phosphoranalogon der lange bekannten Azoverbindungen^[1], 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 $\text{R}^1\text{P}=\text{PR}^2$ -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*-butyldichlorphosphan^[1] (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C glatt zu den orangefelben 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}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 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{P}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta=599.7$) registriert^[9]. Von Niecke et al. wurde über $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}-\text{N}(i\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$ als unsymmetrisches Diphosphen mit der größten bisher bekannten Kopplungskonstante berichtet ($J_{\text{PP}}=670\text{ Hz}$)^[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; $\text{Fe}-\text{P}1-\text{P}2$ 109.9(4)°, $\text{P}1-\text{P}2-\text{C}(\text{Aryl})$ 103.5(8)°]^[11].

Die Titelverbindungen können als Übergangsmetall-substituierte 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 $\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ -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. Yoshifuji, 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. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C76; 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*-butyldichlorphosphan gegeben. Die rotbraune Lösung wird bei 20°C 30 min gerührt und dann im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit 25 mL Hexan aufgenommen und abfiltriert. Der ocker-gelbe Frittenrückstand wird mit Hexan gewaschen (2 \times 3 mL) und im Vakuum getrocknet. Umfällen aus THF/Pentan liefert 1.43 g (59%) **2a**, $\text{Fp}=165\text{--}167^\circ\text{C}$. - ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 22°C): $\delta=1.33$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.34 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.73 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 7.65 (s, 2H, *m*-Phenyl-H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22°C): $\delta=9.32$ (d, $^3J(\text{PC})=5.6\text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.60 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.84 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.94 (s, *p*-

- C(CH₃)₃, 38.87 (s, *o*-C(CH₃)₃), 97.34 (s, C₅(CH₃)₃), 122.13 (s, *m*-Phenyl-C), 148.55 und 152.32 (s bzw. d, J(PC)=6.1 Hz, Phenyl-C), 216.27 (d, ²J(PC)=11.9 Hz, Fe-C=O). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 22°C): δ=715.2 (d, ¹J(P)=594.2 Hz, P-Fe), 553.5 (d, ¹J(P)=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*-butylphenyldichlorphosphan in 40 mL TMF 1.21 g (67.5%) orangefarbenes **2b** synthetisiert. Fp = 169–170°C. - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 22°C): δ = 1.33 (s, 9H, *p*-tBu), 1.45 (s, 15H, C₅(CH₃)₃), 1.75 (s, 18H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2H, *m*-Phenyl-H). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 22°C): δ = 9.59 (d, ³J(PC)=4.7 Hz, C₅(CH₃)₃), 31.61 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.90 (s, *o*-C(CH₃)₃), 34.94 (s, *p*-C(CH₃)₃), 38.92 (s, *o*-C(CH₃)₃), 101.05 (s, C₅(CH₃)₃), 122.17 (s, *m*-Phenyl-C), 148.56 und 152.32 (s bzw. d, J(PC)=7.8 Hz, C-Phenyl), 202.06 (d, ²J(PC)=13.9 Hz, Ru-C=O). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 22°C): δ = 676.5 (d, ¹J(P)=597.1 Hz, P-Ru), 551.6 (d, ¹J(P)=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. Couret, 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. Cobbleddick, F. W. B. Einstein, N. Farell, 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 = η⁵-C₅H₅ (Cp⁰), η⁵-C₅H₄Me (Cp¹), η⁵-C₅Me₅ (Cp⁵)] 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^[3]; bei den Komplexen [Cp(CO)₂(L)Mn] [L = NH(*m*-C₆H₄CH₃)^[2], *Sr*Bu und *Se*Ph^[4]] wird lediglich eine große ⁵⁵Mn-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 Radikalanionen von 4-Cyanpyridin **1**, 4,4'-Bipyridin **2** und Terephthalonitril **3** mit koordinierten Cp¹(CO)₂Mn^I-Fragmenten zu erhalten^[5]. **1**^{•−} bildet bei Raumtemperatur einen N¹-koordinierten^[5b] einkernigen Radikalkomplex (Abb. 1). Mit **2**^{•−} und **3**^{•−} 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 Radikalanionen^[7] ist die Spinverteilung nur wenig verändert, und die *g*-Faktoren sind geringfügig kleiner als *g*_{Elektron} = 2.0023^[3].

[*] 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-Willkomm-Stiftung, der BASF AG, der Messer Griesheim GmbH und der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt.

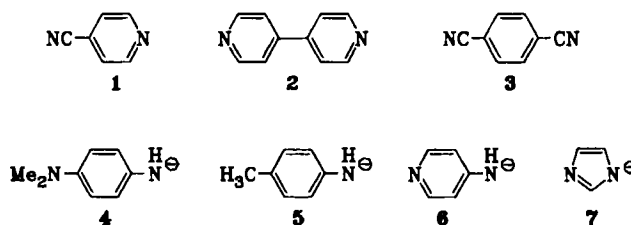


Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer Cp(CO)₂Mn-Komplexe [a].

Verbindung	<i>g</i>	<i>a</i> (⁵⁵ Mn)	<i>a</i> (¹⁴ N)	<i>a</i> (¹ H)
Radikalanion-Komplexe [b]				
[(Pyrazin ^{•−})(Cp ¹ (CO) ₂ Mn)] 3	1.9997	0.750	0.863	0.226 (4H)
[Cp ¹ (CO) ₂ (1 ^{•−})Mn]	2.0005	0.655	0.725	0.211 (2H, 1N) 0.154 (2H)
[(2 ^{•−})(Cp ¹ (CO) ₂ Mn)]	2.0011	0.463	0.463	0.207 (4H) 0.050 (4H)
[(3 ^{•−})(Cp ¹ (CO) ₂ Mn)]	2.0001	0.457	0.283	0.154 (4H)
Mn ^{II} -Systeme				
[Cp ¹ (CO) ₂ (4)Mn]	2.0086	4.24	[c]	
[Cp ⁰ (CO) ₂ (<i>m</i> -C ₇ H ₇ NH)Mn] 2	2.0114	5.0	—	—
[Cp ⁵ (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 ⁵ (CO) ₂ (<i>t</i> BuS)Mn] 4	2.031	5.14	—	—
[Cp ⁰ (CO) ₂ (PhSe)Mn] 4	2.069	4.61	—	—

[a] Kopplungskonstanten *a* [mT]. [b] In THF, Gegenion K⁺. 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 ⁵⁵Mn-Kopplungskonstanten als Radikalkomplexe (Abb. 1), bis auf [Cp¹(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. d⁵-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 Manganocenen Cp₂Mn 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*_{ox} = +1.24 V für L = CO und *E*_{ox} = +0.09 V für L = Piperidin^[12] läßt erkennen, daß mit den extrem starken Nucleophilen [−]NR₂ oder [−]SR die oxidierte Stufe, also Mn^{II}, stabilisiert sein sollte; so werden für [Cp⁵(CO)₂(L)Mn^{II}] negative Potentiale relativ zur gesättigten Kalomelektrode gefunden: *E* = −0.87 V (L = **5**^[13]) und *E* = −0.98 V (L = [−]SrBu^[4]).

Einen zusätzlichen Hinweis auf unterschiedliche Elektronenkonfigurationen liefern die entgegengesetzten Abweichungen der *g*-Faktoren von *g*_{Elektron} (Tabelle 1): Während die Radikalanion-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