

$C(CH_3)_3$ , 38.87 (s, *o*- $C(CH_3)_3$ ), 97.34 (s, *C*<sub>5</sub>( $CH_3$ )<sub>5</sub>), 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):  $\delta=715.2$  (d,  $J(PP)=594.2$  Hz, P-Fe), 553.5 (d,  $J(PP)=594.2$  Hz, P-C). - IR (Cyclopentan): 2005 s, 1956 s  $cm^{-1}$  ( $\nu(CO)$ ). - 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.  $F_p=169-170$ °C. -  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ , 22°C):  $\delta=1.33$  (s, 9 H, *p*-tBu), 1.45 (s, 15 H, *C*<sub>5</sub>( $CH_3$ )<sub>5</sub>), 1.75 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2 H, *m*-Phenyl-H). -  $^{13}C(^1H)$ -NMR ( $C_6D_6$ , 22°C):  $\delta=9.59$  (d,  $J(PC)=4.7$  Hz, *C*<sub>5</sub>( $CH_3$ )<sub>5</sub>), 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*<sub>5</sub>( $CH_3$ )<sub>5</sub>), 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):  $\delta=676.5$  (d,  $J(PP)=597.1$  Hz, P-Ru), 551.6 (d,  $J(PP)=597.1$  Hz, P-C). - IR (Cyclopentan): 2021 s, 1968 s  $cm^{-1}$  ( $\nu(CO)$ ). - 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<sup>[1]</sup>. Über Radikalkomplexe unter Beteiligung dieser Metallfragmente liegen drei Untersuchungen vor<sup>[2-4]</sup>; 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  $\pi$ -System des heterocyclischen Liganden lokalisieren<sup>[3]</sup>; bei den Komplexen  $[Cp(CO)_2(L)Mn]$  [ $L=NH(m-C_6H_4CH_3)^2$ <sup>[2]</sup>, *t*Bu und *SePh*<sup>[4]</sup>] 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<sup>II</sup>-Systeme beschrieben werden müssen.

Analog zur Erzeugung von Pyrazin-Radikalkomplexen<sup>[3]</sup> 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<sup>[5]</sup>. **1**<sup>100</sup> bildet bei Raumtemperatur einen  $N^1$ -koordinierten<sup>[5b]</sup> einkernigen Radikalkomplex (Abb. 1). Mit **2**<sup>100</sup> und **3**<sup>100</sup> werden zweikernige Verbindungen erhalten, obwohl der Neutralligand **3** nur einkernige Komplexe  $[Cp(CO)_2(3)Mn]$  liefert<sup>[5d]</sup>; dies ist auf die erhöhte Basizität reduzierter Liganden zurückzuführen<sup>[6]</sup>. In all diesen Fällen belegen die ESR-Daten (Tabelle 1), daß es sich um Radikalkomplexe handelt, d.h. gegenüber den freien Radikal-anionen<sup>[7]</sup> ist die Spinverteilung nur wenig verändert, und die  $g$ -Faktoren sind geringfügig kleiner als  $g_{\text{Elektron}}=2.0023$ <sup>[3]</sup>.

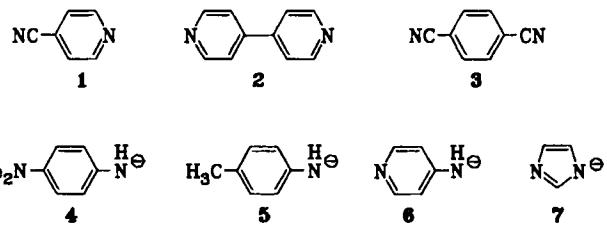


Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer  $Cp(CO)_2Mn$ -Komplexe [a].

Verbindung	$g$	$a(^{55}Mn)$	$a(^{14}N)$	$a(^1H)$
Radikal-anion-Komplexe [b]				
$[(\text{Pyrazin}^{\ominus})_2Cp^1(CO)_2Mn]_2$ [3]	1.9997	0.750	0.863	0.226 (4 H)
$[\text{Cp}^1(CO)_2(1^{\ominus})Mn]$	2.0005	0.655	0.725	0.211 (2 H, 1 N) 0.154 (2 H)
$[(2^{\ominus})_2Cp^1(CO)_2Mn]_2$	2.0011	0.463	0.463	0.207 (4 H)
$[(3^{\ominus})_2Cp^1(CO)_2Mn]_2$	2.0001	0.457	0.283	0.050 (4 H) 0.154 (4 H)
$Mn^{II}$ -Systeme				
$[\text{Cp}^1(CO)_2(4)Mn]$	2.0086	4.24	—	[c]
$[\text{Cp}^1(CO)_2(m-C_6H_4NH)Mn]$ [2]	2.0114	5.0	—	—
$[\text{Cp}^1(CO)_2(5)Mn]$	2.014	5.09	—	—
$[\text{Cp}^1(CO)_2(6)Mn]$	2.022	5.5	—	—
$[\text{Cp}^1(CO)_2(7)Mn]$	2.035	6.1	—	—
$[\text{Cp}^1(CO)_2(tBuS)Mn]$ [4]	2.031	5.14	—	—
$[\text{Cp}^1(CO)_2(\text{PhSe})Mn]$ [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.<sup>[2]</sup> erzeugten Komplexe von  $Cp(CO)_2Mn$ -Fragmenten mit den deprotonierten Amin-Liganden **4-7**<sup>[8]</sup> und entsprechende Schwefel- und Selen-Systeme<sup>[4]</sup> zeigen dagegen weitaus größere  $^{55}Mn$ -Kopplungskonstanten als Radikalkomplexe (Abb. 1), bis auf  $[\text{Cp}^1(CO)_2(4)Mn]$  keine nachweisbare Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den koordinierten Liganden<sup>[9]</sup> sowie isotrope  $g$ -Faktoren, die deutlich größer sind als  $g_{\text{Elektron}}$  (Tabelle 1). Diese Ergebnisse sprechen nicht für Radikalkomplexe<sup>[2, 4]</sup>, 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:  $[\text{CpCl}(\text{D}_2)Mn^{II}]$  ( $\text{D}=\text{Amin}$  oder Phosphan) sind high-spin-Komplexe<sup>[10]</sup>, in den Manganocen  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  wird ein high-spin/low-spin-Gleichgewicht beobachtet<sup>[11]</sup>, und für  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(L)Mn^{II}]$  mit den starken Liganden CO und L sind daher low-spin-Komplexe zu erwarten. Elektrochemische Untersuchungen zeigen<sup>[3, 12]</sup>, daß die Einelektronenoxidation von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(L)Mn^I]$  durch nucleophile Liganden L außerordentlich erleichtert wird: Bereits der Unterschied zwischen  $E_{\text{ox}}=+1.24$  V für  $L=\text{CO}$  und  $E_{\text{ox}}=+0.09$  V für  $L=\text{Piperidin}$ <sup>[12]</sup> läßt erkennen, daß mit den extrem starken Nucleophilen  $^{\ominus}\text{NR}_2$  oder  $^{\ominus}\text{SR}$  die oxidierte Stufe, also  $\text{Mn}^{II}$ , stabilisiert sein sollte; so werden für  $[\text{Cp}^1(\text{CO})_2(L)Mn^{II}]$  negative Potentiale relativ zur gesättigten Kalomelelektrode gefunden:  $E=-0.87$  V ( $L=\text{5}$ <sup>[13]</sup>) und  $E=-0.98$  V ( $L=\text{S}^{\ominus}\text{Bu}^{\oplus}$ <sup>[4]</sup>).

Einen zusätzlichen Hinweis auf unterschiedliche Elektronenkonfigurationen liefern die entgegengesetzten Abweichungen der  $g$ -Faktoren von  $g_{\text{Elektron}}$  (Tabelle 1): Während die Radikal-anion-Komplexe aufgrund niedrig liegender unbesetzter Metallorbitale eine geringe Absenkung des  $g$ -Faktors erfahren<sup>[3]</sup>, weisen die Mangan(II)-Komplexe deutlich höhere  $g$ -Werte auf, was – in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen an  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ -Komplexen<sup>[14]</sup> – auf doppelt besetzte Niveaus nahe dem einfach besetzten Orbital schließen läßt<sup>[3, 15]</sup>. 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.

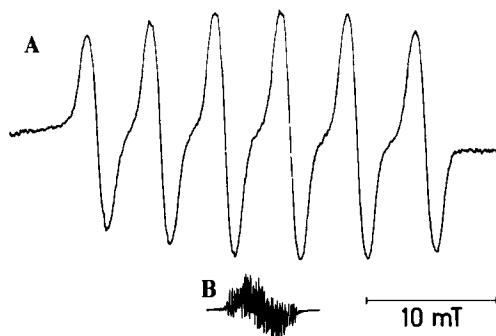


Abb. 1. Die ESR-Spektren von  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(5)\text{Mn}]$  (A) und  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(5)\text{Mn}]$  (B) bei Raumtemperatur in Toluol bzw. THF illustrieren den Unterschied zwischen der Lokalisation des ungepaarten Elektrons am Metall und im  $\pi$ -System des Radikalliganden. In A wird nur eine große  $^{55}\text{Mn}$ -Kopplungskonstante beobachtet ( $I=5/2$ , 100% natürliche Häufigkeit), während Spektrum B insbesondere durch Hyperfeinwechselwirkung der zahlreichen magnetisch aktiven Kerne des Radikalliganden gekennzeichnet ist (486 theoretische Linien).

Absorptionen einiger dieser  $\text{Mn}^{II}$ -Verbindungen im Sichtbaren<sup>[2,4,8]</sup> sind dann, ähnlich wie bei entsprechenden  $\text{Cu}^{II}$ - und  $\text{Ru}^{III}$ -Systemen<sup>[16]</sup>, als LMCT(Ligand-to-Metal-Charge-Transfer)-Übergänge aufzufassen. Erst in diesem Charge-Transfer-angeregten Zustand ( $d^6/5\pi \leftarrow d^5/6\pi$ ) ist das ungepaarte Elektron am Liganden lokalisiert (Radikal-Komplex), und erwartungsgemäß sind die LMCT-Anregungsenergien, die  $g$ -Faktoren und die  $^{55}\text{Mn}$ -Kopplungskonstanten um so kleiner, je leichter der Ligand wie in der Reihenfolge 7, 6, 5, 4 ein Elektron zur Verfügung stellen kann. In der Verbindung  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(4)\text{Mn}]$  ist der Abstand zwischen Grund- und LMCT-angeregtem Zustand schon auf  $\approx 11500 \text{ cm}^{-1}$  verringert, so daß erste Anzeichen einer Superhyperfeinwechselwirkung mit dem Liganden 4 erkennbar sind (Tabelle 1). Trotzdem ist diese durch den extremen Donoreffekt eines deprotonierten *p*-Phenylendiamin-Liganden stabilisierte Spezies zweifellos noch als  $\text{Mn}^{II}$ -System aufzufassen.

Die  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente bilden demzufolge zwei unterschiedliche Klassen beständiger paramagnetischer Komplexe: Als neutrale und diamagnetische  $\text{Mn}^I$ -Fragmente mit  $d^6$ -Metallkonfiguration können sie Radikalanion-Liganden durch  $\pi$ -Rückbindung stabilisieren, umgekehrt wird bei Verwendung sehr nucleophiler diamagnetischer Liganden die weniger geläufige oxidierte Form des Organometall-Fragments erhalten<sup>[17,18]</sup>, in der das metallische Zentrum als low-spin- $\text{Mn}^{II}$  vorliegt.

Eingegangen am 27. Juni,  
ergänzt am 25. Juli 1985 [Z 1367]

- [1] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 1; ein weiteres Beispiel: I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 228.
- [2] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 691; D. Sellmann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 249.
- [3] R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* 96 (1984) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 614; *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* 96 (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 975; A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 317.
- [5] a) Herstellung der Radikal-Komplexe durch Reduktion von Neutral-Komplexen mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) unter Hochvakuum. b)  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(1)\text{Mn}]$ ; R. Groß, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; c)  $[(2)(\text{Cp}^5(\text{CO})_2\text{Mn})_2]$ ; P. L. Gaus, N. Marchant, M. A. Marsinke, M. O. Funk, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3269; d)  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(3)\text{Mn}]$ ; Vgl. M. Herberhold, H. Brabetz, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3896, 3909.
- [6] Vgl. K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, *Angew. Chem.* 90 (1978) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 608.

[7] Vgl. F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim 1967, zit. Lit.

[8] a) Erzeugung der  $\text{Mn}^{II}$ -Komplexe durch oxidative Depronierung von Amin-Komplexen mit  $\text{PbO}_2$  in Toluol [2] oder THF. Stabilität und Menge an herstellbarem  $\text{Mn}^{II}$ -Komplex nehmen gemäß geringer wender Donorwirkung der Liganden in der Reihenfolge 4, 5, 6, 7 ab. Isolierbar sind  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(4)\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1940, 1883 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}=870 \text{ nm}$ ;  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(5)\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1940, 1880 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}=687 \text{ nm}$ ; b) Amin-Komplexe wurden aus photolytisch erzeugtem  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(\text{thf})\text{Mn}]$  und den Neutralliganden hergestellt.  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(4\text{-H}^{\oplus})\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1900, 1820 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}=385 \text{ sh}, 448 \text{ sh nm}$ ;  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(5\text{-H}^{\oplus})\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1895, 1820 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. [2]);  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(6\text{-H}^{\oplus})\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1915, 1838 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ sh}, 450 \text{ sh nm}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6\text{SO}$ ):  $\delta=1.34$  (3 H), 2.64 (2 H, br), 4.03 (2 H), 4.26 (2 H), 5.23 (2 H), 7.99 (2 H), jeweils s;  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(7\text{-H}^{\oplus})\text{Mn}]$ : IR (THF):  $\nu(\text{CO})=1918, 1845 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}=375 \text{ sh}, 440 \text{ sh nm}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6\text{SO}$ ):  $\delta=1.35$  (3 H), 4.14 (2 H), 4.48 (2 H), 6.70 (1 H), 7.06 (1 H), 7.65 (1 H), 12.4 (1 H, br), jeweils s.

[9] Arylaminylradikale zeigen eine beträchtliche Spindelokalisation in das aromatische  $\pi$ -System: F. A. Neugebauer in: *Landolt-Bornstein, Neue Serie, II/9c 1, S. 9*.

[10] a) F. H. Köhler, N. Hebendanz, U. Thewalt, B. Kanellakopulos, R. Klenze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 721; b) J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *ibid.* 96 (1984) 699 bzw. 23 (1984) 722.

[11] a) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7669; b) J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *ibid.* 96 (1974) 7833.

[12] J. W. Hershberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.

[13]  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Leitsalz 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{ClO}_4$ ; Glaskohlenstoffelektrode gegen gesättigte Kalomelektrode;  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $v=100 \text{ mV/s}$ .

[14] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.

[15] W. Kaim, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3365.

[16] K. Krogh-Jespersen, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4390.

[17] Zur Beständigkeit von Organometall-Fragmenten in hohen Oxidationsstufen vgl. W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383.

[18] Eine zweikernige  $\text{Mn}^{II}/\text{Mn}^I$ -Verbindung mit Thiolat-Liganden wurde kürzlich bei  $-40^\circ\text{C}$  charakterisiert: J. W. McDonald, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1734; erste bei Raumtemperatur beständige  $\text{Mn}^{II}/\text{Mn}^I$ -Komplexe lassen sich bei der oxidativen Umsetzung von  $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(\text{thf})\text{Mn}]$  mit Alkoholaten nachweisen: R. Groß, W. Kaim, unveröffentlicht.

## Diethyl-thioxomalonat-S-oxid, ein Sulfin als reaktive Zwischenstufe\*\*

Von **Rolf W. Saalfrank\*** und **Walter Rost**  
Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 60. Geburtstag gewidmet

1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallene – Äquivalente der Dianionen von Malonamiden – liefern mit disubstituierten Malonylchloriden Allen-1,1-dicarboxamide<sup>[1]</sup>. Bei Auswahl geeigneter Substituentenkombinationen ist diese Umallierung<sup>[2]</sup> breit anwendbar. Tetraethoxyallene – Äquivalent des Malonester-Dianions – reagiert mit Phosgen bzw. Thiophosgen zu Bis(ethoxycarbonyl)keten bzw. Bis(ethoxycarbonyl)thioketen<sup>[3]</sup>.

Wir haben jetzt ausgehend von Tetraethoxyallene 1<sup>[4]</sup> mit Thionylchlorid 2 Diethyl-thioxomalonat-S-oxid 4 intermediär erzeugt. Unter Eliminierung von Ethylchlorid entsteht im ersten Schritt das Ketenacetal 3, das spontan unter erneuter Abspaltung von Ethylchlorid das Heteroallen 4 liefert.

4 läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer Diels-Alder-Reaktion als Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat-1-oxid 5 abfangen (Ausbeute

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. W. Rost  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene in der Synthese, 3. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].