

- 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.

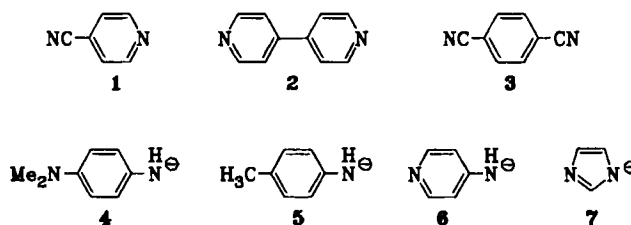


Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer Cp(CO)₂Mn-Komplexe [a].

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 Manganocen 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

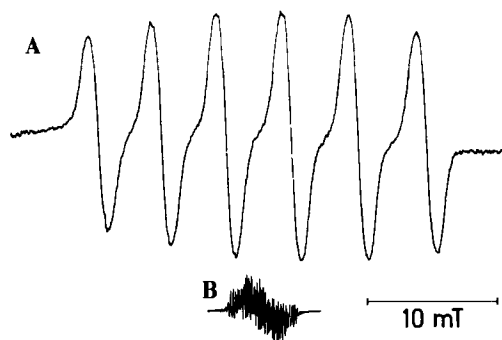


Abb. 1. Die ESR-Spektren von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(5)\text{Mn}]$ (A) und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(1^\circ)\text{Mn}]$ (B) bei Raumtemperatur in Toluol bzw. THF illustrieren den Unterschied zwischen der Lokalisation des ungepaarten Elektrons am Metall und im π -System des Radikalliganden. In A wird nur eine große ^{55}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 Mn^{II} -Verbindungen im Sichtbaren^[2,4,8] sind dann, ähnlich wie bei entsprechenden Cu^{II} - und Ru^{III} -Systemen^[16], 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}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 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(4)\text{Mn}]$ ist der Abstand zwischen Grund- und LMCT-angeregtem Zustand schon auf $\approx 11\,500\text{ cm}^{-1}$ 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 -Phenylendi-amin-Liganden stabilisierte Spezies zweifellos noch als 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 Mn^{I} -Fragmente mit d^6 -Metallkonfiguration können sie Radikal-anion-Liganden durch π -Rückbindung stabilisieren, umgekehrt wird bei Verwendung sehr nucleophiler diamagnetischer Liganden die weniger geläufige oxidierte Form des Organometall-Fragments erhalten^[17,18], in der das metallische Zentrum als low-spin- 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 Neutralkomplexen mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) unter Hochvakuum. b) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(1)\text{Mn}]$: R. Groß, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; c) $[(2)\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$: P. L. Gaus, N. Marchant, M. A. Marsinek, M. O. Funk, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3269; d) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(3)\text{Mn}]$: 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 Mn^{II} -Komplexe durch oxidative Deprotonierung von Amin-Komplexen mit PbO_2 in Toluol [2] oder THF. Stabilität und Menge an herstellbarem Mn^{II} -Komplex nehmen gemäß geringer werdender Donorwirkung der Liganden in der Reihenfolge 4, 5, 6, 7 ab. Isolierbar sind $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(4)\text{Mn}]$: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1940, 1883\text{ cm}^{-1}$; UV (THF): $\lambda_{\text{max}} = 870\text{ nm}$; $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(5)\text{Mn}]$: 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 $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{thf})\text{Mn}]$ und den Neutralliganden hergestellt. $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(4\text{-H}^\circ)\text{Mn}]$: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1900, 1820\text{ cm}^{-1}$; UV (THF): $\lambda_{\text{max}} = 385\text{ sh}, 448\text{ sh nm}$; $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(5\text{-H}^\circ)\text{Mn}]$: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1895, 1820\text{ cm}^{-1}$ (vgl. [2]); $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(6\text{-H}^\circ)\text{Mn}]$: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1915, 1838\text{ cm}^{-1}$; UV (THF): $\lambda_{\text{max}} = 380\text{ sh}, 450\text{ sh nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.34$ (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; $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(7\text{-H}^\circ)\text{Mn}]$: IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1918, 1845\text{ cm}^{-1}$; UV (THF): $\lambda_{\text{max}} = 375\text{ sh}, 440\text{ sh nm}$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$): $\delta = 1.35$ (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 π -System: F. A. Neugebauer in: *Landolt-Börnstein, Neue Serie, II/9c 1*, S. 9.
- [10] a) F. H. Köhler, N. Hebdanz, 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. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.
- [13] CH_3CN , Leitsalz $0.1\text{ M nBu}_4\text{ClO}_4$; 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 $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{I}}$ -Verbindung mit Thiolat-Liganden wurde kürzlich bei -40°C charakterisiert: J. W. McDonald, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1734; erste bei Raumtemperatur beständige $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{I}}$ -Komplexe lassen sich bei der oxidativen Umsetzung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{thf})\text{Mn}]$ mit Alkoholen 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^[1]. Bei Auswahl geeigneter Substituentenkombinationen ist diese Umallenierung^[2] breit anwendbar. Tetraethoxyallene – Äquivalent des Malonester-Dianions – reagiert mit Phosgen bzw. Thiophosgen zu Bis(ethoxycarbonyl)keten bzw. Bis(ethoxycarbonyl)thioketen^[3].

Wir haben jetzt ausgehend von Tetraethoxyallenen **1**^[4] 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].