

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 I*, S. 9.
- [10] a) F. H. Köhler, N. Hebenanz, 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

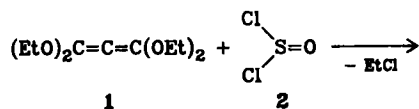
1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallene – Äquivalente der Dianionen von Malonamiden – liefern mit disubstituierten Malonylchloriden Allen-1,1-dicarboxamide^[1]. Bei Auswahl geeigneter Substituentenkombinationen ist diese Umallenierung^[2] breit anwendbar. Tetraethoxyallene – Äquivalent des Malonester-Dianions – 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.

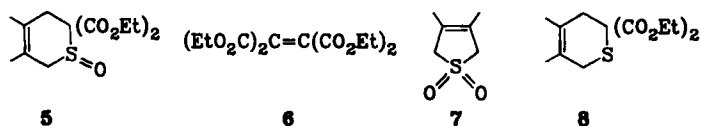
4 läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer Diels-Alder-Reaktion als Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat-1-oxid **5** abfängen (Ausbeute

[*] 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].



42%)^[7,8]. Überraschenderweise entstehen daneben 31% Tetraethyl-ethylentetracarboxylat **6**, 21% 2,5-Dihydro-3,4-dimethylthiophen-1,1-dioxid **7** und 22% Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2*H*-thiopyran-2,2-dicarboxylat **8** (Tabelle 1). Wir nehmen an, daß mit der Abfangreaktion von **4**

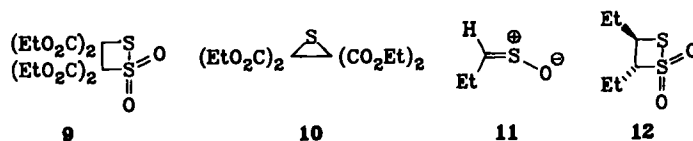


durch 2,3-Dimethyl-1,3-butadien die Dimerisierung von **4** zu Tetraethyl-1,2-dithietan-3,3,4,4-tetracarboxylat-1,1-dioxid **9**^[9] konkurriert. Durch Abspaltung von Schwefeldioxid entsteht aus **9** intermediär Tetraethyl-thiirantetetracarboxylat **10**, das schließlich spontan Schwefel eliminiert^[11] und das Olefin **6** liefert. Das Auftreten von **9** und dessen Zerfall erklären zwanglos das Produkt **7**, das in einer cheletropen Reaktion aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und dem vorhandenen Schwefeldioxid^[12] entsteht. Die Bildung von **8** ist noch nicht eindeutig geklärt. **8** entsteht möglicherweise aus **5** durch Reduktion mit dem abgespaltenen elementaren Schwefel^[13]. Das Auftreten von **9** wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß der tränenreizende Inhaltsstoff der Zwiebel, *Z*-Thiopropionaldehyd-S-oxid **11**, zu dem stabilen *E*-3,4-Diethyl-1,2-dithietan-1,1-dioxid **12** dimerisiert^[10]. Ferner gelingt es, **9** im Rohprodukt massenspektroskopisch nachzuweisen [*m/z* 412 (*M*⁺)]. Alle Versuche, **9** rein zu erhalten, schlugen bisher fehl und führten ausschließlich zu **6**. Führt man die Umsetzung von **1** und **2** in Abwesenheit eines Sulfinfängers durch, dann ist **6** wiederum das einzige, rein isolierbare Produkt.

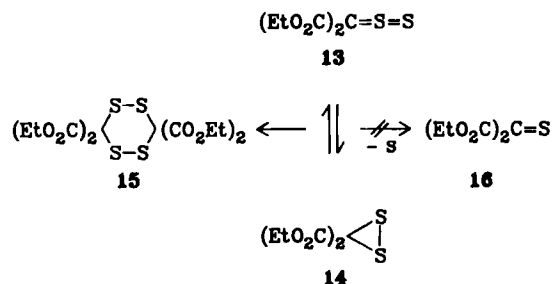
Setzt man Tetraethoxyallen **1** statt mit Thionylchlorid **2** mit Dischwefelchlorid^[14] um, dann läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien kein Diethyl-thioxomalonat-S-sulfid **13** abfangen. (**13** steht möglicherweise mit dem isomeren Diethyl-dithiirandicarboxylat **14** im Gleichgewicht^[15,16]). Stattdessen isoliert man in 83% Ausbeute Tetraethyl-1,2,4,5-tetrathian-3,3,6,6-tetracarboxylat **15**^[17] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **5**, **6**, **7**, **8** und **15**.

5 : IR (Film): $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.92$ und 13.98 (CH_3), 19.26 und 20.32 (CH_2), 28.15 und 51.57 (CH_2), 62.55 und 63.07 (OCH_2), 70.53 (C_q), 116.33 und 125.43 (C=), 165.36 und 165.75 (C=O); $K_p = 117^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$
6 : IR (KBr): $\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.83$ (4CH_3), 62.52 (4OCH_2), 135.35 ($2\text{C}=\text{C}$), 162.29 ($4\text{C}=\text{O}$); $F_p = 56^\circ\text{C}$
7 : IR (KBr): $\nu = 1300$ und 1110 cm^{-1} (SO_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.56$ (2CH_3), 60.61 (2CH_2), 125.50 ($2\text{C}=\text{C}$); $F_p = 135^\circ\text{C}$
8 : IR (Film): $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.89$ (2CH_3), 19.05 und 19.96 (2CH_3), 30.76 und 37.68 (CH_2), 56.67 (C_q), 62.09 (2OCH_2), 122.83 und 125.31 (C=), 168.66 ($2\text{C}=\text{O}$); $K_p = 97^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$
15 : IR (KBr): $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.92$ (4CH_3), 62.52 (2C_q), 63.77 (4CH_2), 165.84 ($4\text{C}=\text{O}$); $F_p = 56^\circ\text{C}$

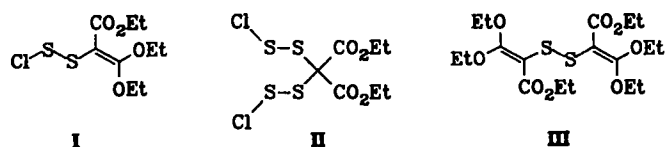


Wir nehmen an, daß **15** durch Dimerisierung der Isomere **13/14** entsteht^[18]. Offensichtlich spalten **13** und/oder **14** keinen Schwefel ab, da kein Diethyl-thioxomalonat **16** oder dessen Dimer nachweisbar sind^[15,19].



Eingegangen am 11. Februar,
in veränderter Fassung am 9. April 1985 [Z 1164]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röß, *Angew. Chem.* **96** (1984) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 637; R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis*, im Druck.
- [2] Umallenierungen spielten bisher in der Cumulenchemie kaum eine Rolle. Vgl.: S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5490.
- [3] R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **95** (1983) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 321; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 451.
- [4] Tetraethoxyallen **1** wird aus Tetraethoxyethylen [**5**] in Anlehnung an die Synthese für Tetramethoxyallen [**6**] hergestellt.
- [5] D. Bellus, H. Fischer, H. Greuter, P. Martin, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1784.
- [6] R. W. Hoffmann, W. Schäfer, U. Bressel, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2111; R. D. Mackenzie, T. R. Blohm, J. M. Grisar, *J. Med. Chem.* **16** (1973) 688.
- [7] 10 mmol **1** in 50 mL Toluol werden bei -78°C mit einer Lösung von 10 mmol **2** versetzt. Nach 30 min tropft man bei -50°C 50 mmol 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu, läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen und chromatographiert [Silicagel 60 F_{254} , Ether/*n*-Hexan (1:1)]. **5** und **8** werden anschließend destilliert, **6** [Ether/*n*-Hexan (2:1)] und **7** (Ether) umkristallisiert. Mit Dischwefelchlorid entsteht ausschließlich **15** [Kristalle aus Ether/*n*-Hexan (1:1)].
- [8] Vgl. P. A. T. W. Porskamp, M. van der Leij, B. H. M. Lammerink, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **102** (1983) 400; **101** (1982) 1.
- [9] Zum Mechanismus der Dimerisierung von **4** zu **9** vgl. [10].
- [10] E. Block, A. A. Bazzi, L. K. Revelle, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2490.
- [11] Vgl. S. S. Bhattacharjee, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1984**, 249.
- [12] H. J. Backer, J. Strating, C. M. H. Cool, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **58** (1939) 778.
- [13] Unter den angewandten Reaktionsbedingungen wird **5** von S_8 nicht zu **8** reduziert.
- [14] Vgl. die Übersicht zum Problem eines tautomeren Gleichgewichts $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl} \rightleftharpoons \text{S}-\text{SCl}_2$ [15].
- [15] G. W. Kutney, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **82** (1982) 333.
- [16] A. Senning, *Angew. Chem.* **91** (1979) 1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 941.
- [17] Vgl. G. W. Kutney, J. W. J. Still, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 1233.
- [18] Es wäre denkbar, daß kein Thiosulfon **13** gebildet wird und **15** bei der Dimerisierung von **1** entsteht. Dagegen spricht jedoch, daß bisher kein II (1 mol **1** / 2 mol $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$) oder III (1 mol **1** / 0.5 mol $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$) nachgewiesen werden konnten.



[19] K. Oka, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1736.