

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 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 $[\text{Cp}^5(\text{CO})_2(4)\text{Mn}]$ 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 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 Radikalanion-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 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 Mn^{II} -Komplexe durch oxidative Depronierung von Amin-Komplexen mit PbO_2 in Toluol [2] oder THF. Stabilität und Menge an herstellbarem 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] Arylamino-Radikale zeigen eine beträchtliche Spindelokalisation in das aromatische π -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] CH_3CN , 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°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

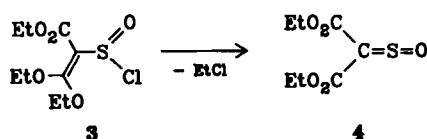
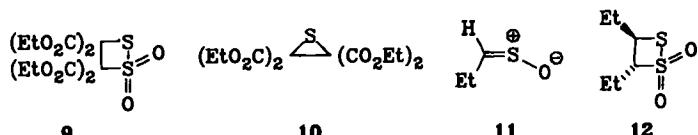
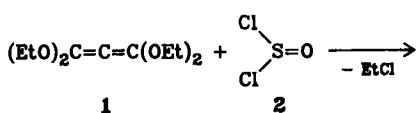
1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallene – Äquivalente der Dianionen von Malonamiden – liefern mit disubstituierten Malonylchloriden Allen-1,1-dicarboxamide^[1]. Bei Auswahl geeigneter Substituentenkombinationen ist diese Umallierung^[2] breit anwendbar. Tetraethoxyallene – Äquivalent des Malonester-Dianions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

Wir haben jetzt ausgehend von Tetraethoxyallene 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.

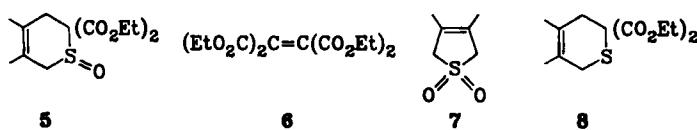
4 läßt sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer Diels-Alder-Reaktion als Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat-1-oxid 5 abfangen (Ausbeute

[*] 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].



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-2H-thiopyran-2,2-dicarboxylat 8 (Tabelle 1). Wir nehmen an, daß mit der Abspaltung 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-thiirantetracarboxylat 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 tränenerizende 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_3), 28.15 und 51.57 (CH_2), 62.55 und 63.07 (OCH_2), 70.53 (C_6), 116.33 und 125.43 (C=), 165.36 und 165.75 (C=O); $K_p = 117^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$

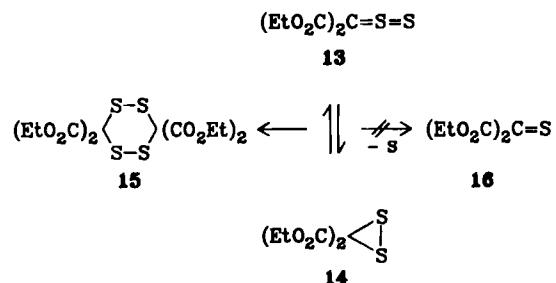
6: IR (KBr): $\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.83$ (4CH_3), 62.52 (4OCH_2), 135.35 (C=), 162.29 (4C=O); $F_p = 56^\circ\text{C}$

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 (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_6), 62.09 (2OCH_2), 122.83 und 125.31 (C=), 168.66 (2C=O); $K_p = 97^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$

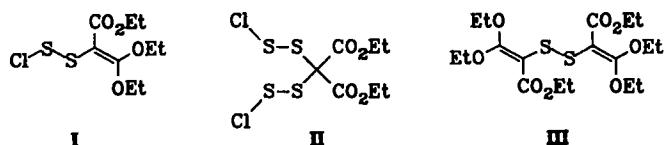
15: IR (KBr): $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.92$ (4CH_3), 62.52 (2C_6), 63.77 (4CH_2), 165.84 (4C=O); $F_p = 56^\circ\text{C}$

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] Umlänenierungen 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 Allen 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 F₂₅₄, 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 $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl} \rightleftharpoons \text{S}-\text{Cl}_2$ [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 Thiosulfin 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.