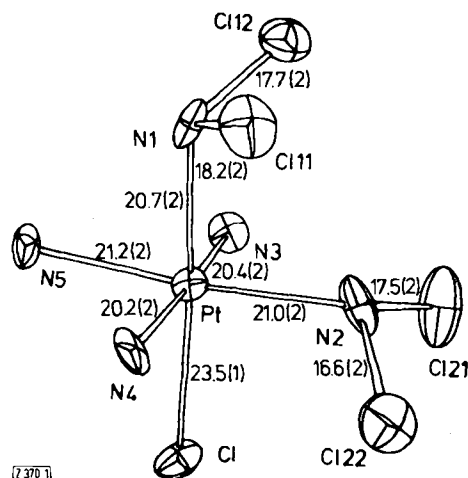


als eine N—Cl-Einfachbindung. Wir haben nun durch Röntgen-Strukturanalyse von (1) die Geometrie des  $\text{NCl}_2$ -Liganden bestimmt, um die Bindungsverhältnisse dieser beiden Gruppen zu vergleichen.

Die Intensitäten von 1550 Reflexen (390 davon als nicht beobachtet eingestuft) wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Abtastung) gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zum R-Wert 0.086, gewichteter R-Wert 0.061, verfeinert. Elementarzelle: Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  ( $\text{C}_2^2$ );  $a = 135.29(1)$ ,  $b = 108.00(1)$ ,  $c = 86.01(1)$  pm;  $\beta = 114.33(7)^\circ$ ;  $d_{\text{exp}} = 2.77$ ,  $d_{\text{ber}} = 2.77 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ .

Die Kristallstruktur von (1) ist aus  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufgebaut. Abbildung 1 zeigt ein Kation. Zwischen den einzelnen Ionen treten keine intermolekularen Wechselwirkungen auf. Das Platinatom ist oktaedrisch koordiniert (Bindungswinkel  $90 \pm 5$  und  $180 \pm 7^\circ$ ). Die beiden  $\text{NCl}_2$ -Gruppen sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Bindungslängen im komplexen Kation entsprechen den bei ähnlichen Strukturen gefundenen Werten. Die Abstände vom Platinatom zu den beiden zueinander *trans*-ständigen Stickstoffatomen N3 und N4 sind etwas kürzer als der Abstand zum Stickstoffatom N5, das sich in *trans*-Stellung zu einer  $\text{NCl}_2$ -Gruppe befindet.



[Z 370]

Abb. 1. Struktur des komplexen Kations  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^+$ ; Abstände in [pm].

Die Winkel an den Stickstoffatomen N1 und N2 der beiden  $\text{NCl}_2$ -Liganden betragen  $108 \pm 6^\circ$ , was bedeutet, daß die Stickstoffatome  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Die Pt—N-Abstände zu diesen beiden Atomen liegen in dem gleichen Bereich wie für  $\text{NH}_3$ -Liganden. Die  $\text{NCl}_2$ -Gruppen sind also im Gegensatz zur  $\text{NCl}$ -Gruppe in  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  durch eine Einfachbindung mit dem Zentralatom verknüpft. Die N—Cl-Abstände streuen relativ stark (16.6–18.2 pm), die Werte liegen aber in dem Bereich, den man für eine N—Cl-Einfachbindung erwartet ( $\text{NCl}_3$ : 17.4 pm<sup>[4]</sup>).

Eingegangen am 27. November 1975 [Z 370]

CAS-Registry-Nummer:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ : 58408-07-4.

[1] Y. N. Kukushkin, J. Inorg. Chem. (USSR) 5, 1943 (1960).

[2] J. Jander u. G. Ohler, unveröffentlicht.

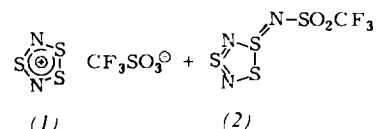
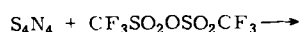
[3] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).

[4] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander u. H. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 61 (1975).

## Synthese des $\text{S}_3\text{N}_2^+$ -Radikalkations<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky und Abbas Hamza<sup>[\*]</sup>

Die metallischen Eigenschaften des Schwefel-Stickstoff-Polymers  $(\text{SN})_x$  haben in letzter Zeit großes Aufsehen erregt<sup>[1]</sup>. Solche Polythiazyl-Kristalle bilden sich aus  $\text{S}_2\text{N}_2$ , das durch Pyrolyse von  $\text{S}_4\text{N}_4$  erhältlich ist; die Polymerisation verläuft über eine paramagnetische, bisher nicht näher charakterisierte Zwischenstufe.  $\text{S}_2\text{N}_2$  wird als hochexplosive Substanz beschrieben. Durch Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid konnten wir nun ein  $\text{SN}$ -Radikalkation als Trifluormethansulfonat (1) sehr einfach und gefahrlos isolieren<sup>[6]</sup>:



Die Reaktion ergibt als Nebenprodukt auch wenig  $\text{S}(\text{NSO})_2$ . Die gelbbraune Verbindung (2), die sich vom Reaktionsgemisch durch Sublimation oder durch Digerieren mit Petrolether abtrennen läßt, erwies sich als identisch mit dem Produkt der Umsetzung von  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ <sup>[2]</sup>.

Die schwarzbraune Verbindung (1) kann durch Umkristallisieren aus Acetonitril rein erhalten werden. Die Elementaranalyse bestätigt die Summenformel  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$ . Im Massenspektrum wird nur bei schnellem Aufheizen  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$  als Ion größter Masse ( $m/e = 241$ ) beobachtet, weil (1) nicht unzersetzt flüchtig ist. Das ESR-Spektrum zeigt das im Falle zweier äquivalenter  $^{14}\text{N}$ -Atome zu erwartende Quintett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 ( $a_N = 3.15 \text{ G}$ , g-Faktor 2.011)<sup>[3]</sup>. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum macht sich der starke Einfluß der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf die Fluorkernrelaxation durch die große Halbwertsbreite des Signals bemerkbar ( $\delta_F = +76.7 \text{ ppm}$ ,  $\text{CFCl}_3$  als externer Standard). Die Röntgen-Strukturanalyse von (1) ist in Arbeit<sup>[4]</sup>.

### Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden zur Suspension von 5 g  $\text{S}_4\text{N}_4$  in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren 7.6 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand ist bei  $65^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$  (Ölbadtemperatur) zum Teil sublimierbar; Resublimation bei  $45^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$  ergibt 3.4 g (2). Der nicht sublimierbare Teil wird mit warmem Acetonitril extrahiert; beim Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  scheiden sich 1.8 g (1) als schwarzbraune, glänzende Nadeln ab<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 28. November 1975. [Z 371]  
in veränderter Form am 12. Februar 1976

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58355-86-5 ;  $\text{S}_4\text{N}_4$ : 28950-34-7 ;  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ : 358-23-6.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky und cand. chem. A. Hamza  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
Niederurseler Hang, 6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. F. Garito u. A. J. Heeger, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 476; Chem. Eng. News 53 (21), 18 (1975).

[2] H. W. Roesky u. G. Holtschneider, Chem. Ber., im Druck.

[3] Vgl. S. A. Lipp, J. J. Chang u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 1970 (1970); R. Appel, M. Montenarh u. I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975).

– Für die Messung danken wir Prof. H. Bock und Dipl.-Chem. G. Brähler, Universität Frankfurt.

[4] Prof. B. Krebs, Universität Bielefeld.

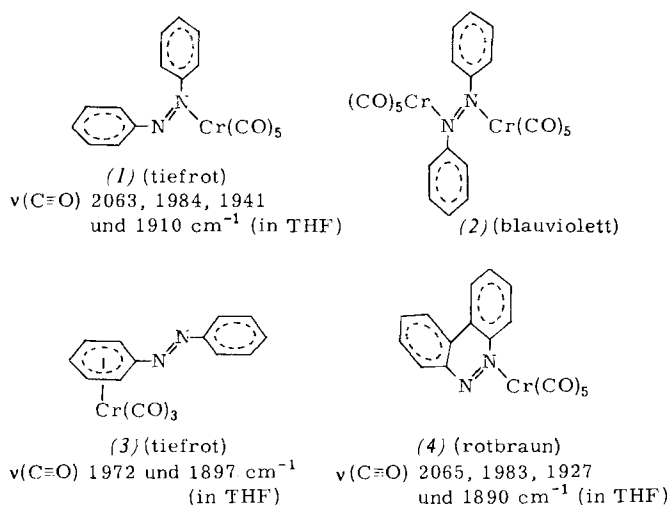
[5] Es ist schwierig, die Kristalle völlig frei von Acetonitril zu bekommen. Sie haben nach dem Umkristallisieren die Zusammensetzung  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$ . Die zunächst angegebene [Nachr. Chem. Tech. 24, 25 (1976)] Summenformel  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$  entspricht einem Zersetzungsprodukt.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (20. 2. 1976): Unabhängig wurde das  $\text{S}_3\text{N}_2^+$ -Ion als  $\text{S}_3\text{N}_2^+\text{AsF}_6^-$  von R. J. Gillespie, P. R. Ireland u. J. E. Vekres, Can. J. Chem. 53, 3147 (1975), gefunden.

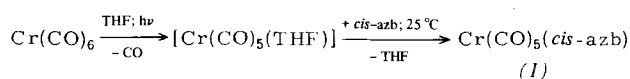
## Carbonylchrom-Komplexe des Azobenzols<sup>[1]</sup>

Von Max Herberhold und Konrad Leonhard<sup>[\*]</sup>

Bei der Untersuchung der photo-induzierten und der thermischen Reaktion von Azobenzol (azb) mit Hexacarbonylchrom konnten wir – in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen – drei neuartige Komplexe (1)–(3) isolieren und erstmals ein unterschiedliches Komplexbildungsverhalten von *cis*- und *trans*-Azobenzol beobachten.



Der einkernige Komplex (1) entsteht, wenn *cis*-Azobenzol zu einer photolysierten Tetrahydrofuran(THF)-Lösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gegeben wird:



In analoger Weise setzt sich Benzo[*c*]cinnolin, das als starr fixierte Form des *cis*-Azobenzols angesehen werden kann, zu (4)<sup>[2]</sup> um. Unter diesen Bedingungen reagiert *trans*-Azobenzol nicht.

(1) ist luftbeständig, aber lichtempfindlich. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{azb})^+$  ( $m/e=374$ ) sämtliche Fragmente  $\text{Cr}(\text{CO})_n(\text{azb})^+$  ( $n=4-0$ ). Im Elektronenspektrum von (1) (in *n*-Hexan) ist der charakteristische  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des *cis*-Azobenzols (440 nm) nach 505 nm verschoben; daneben tritt eine neue Absorption bei 390 nm auf.

Die Verbindung (1) ist der erste einkernige Azobenzol-Komplex, in dem der azb-Ligand in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Alle bisher röntgenographisch untersuchten Azobenzol-Komplexe<sup>[3a]</sup> enthalten stets *trans*-Azobenzol. In einigen Fällen wurde eine katalysierte Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol in Gegenwart von Metallkomplexen beobachtet<sup>[3b]</sup>.

Während *trans*-Azobenzol – ebenso wie *trans*-Azocyclohexan<sup>[4]</sup> – mit einer Lösung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  in THF nicht reagiert, bildet sich nach Abziehen des Lösungsmittels bei der Trocknung des Rückstandes im Hochvakuum ein zweikerniger Komplex (2), der im festen Zustand bis ca. 65°C beständig ist. In Gegenwart von Lösungsmitteln zerfällt (2) bereits oberhalb –40°C, wobei reines *trans*-Azobenzol freigesetzt wird ( $\lambda_{\text{max}}$  449 und 316 nm in *n*-Hexan). Bei ca. –20°C kann eine tiefrohe Zwischenstufe [vermutlich  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{trans-azb})]$  beobachtet werden. Die Zersetzung von (2) in Benzol ergibt solvens-stabilisierte  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente, die kurze Zeit beständig sind und zur Darstellung von Pentacarbonylchrom-Komplexen verwendet werden können. Das IR-Spektrum von (2) ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  2053, 1963, 1924 und 1894  $\text{cm}^{-1}$  in KBr) ist nahezu mit dem des (wesentlich stabileren) Wolframkomplexes  $(\text{trans-azb})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$  identisch, der bei der Bestrahlung einer Hexan-Lösung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Gegenwart von *trans*-Azobenzol ausfällt.

Die thermische Reaktion von Azobenzol mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in siedendem Diglyme bei 160–170°C führt unter starker Zersetzung mit ca. 1% Ausbeute zum  $\pi$ -Aren-Komplex (3) (Fp=121°C); daneben wird Anilin-tricarbonylchrom<sup>[5]</sup> (6%) gebildet. (3) ist im Hochvakuum oberhalb 90°C sublimierbar. Im Massenspektrum wird neben dem Molekül-Ion  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{azb})^+$  ( $m/e=318$ ) die sukzessive Abspaltung der drei CO-Liganden und dann die Fragmentierung des  $\pi$ -gebundenen Azobenzols beobachtet. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum von (3) (1972 und 1897  $\text{cm}^{-1}$  in THF) sind denen von Benzol-tricarbonylchrom (1972 und 1890  $\text{cm}^{-1}$ ) überraschend ähnlich; offenbar übt der Phenylazo-Substituent keinen wesentlichen Einfluß auf die Ladungsdichte im  $\pi$ -gebundenen Benzolring aus. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3) sind nur die Protonensignale des koordinierten Rings zu höherem Feld verschoben (Multipletts bei  $\tau=3.55$  und 4.12 in  $[\text{D}_6]$ -Aceton), während die Signale der freien Phenylgruppe wie für *trans*-Azobenzol selbst bei  $\tau=2.1$  und 2.4 auftreten. Bei der Zersetzung von (3) mit Bromwasser wird *trans*-Azobenzol frei.

Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup>:

*cis*-Azobenzol-pentacarbonylchrom (1)

Die Lösung von 0.22 g (1 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 100 ml THF wird bis zur Abspaltung von ca. 25 ml CO (=1 mmol) bestrahlt<sup>[7]</sup>. Unter Lichtausschluß gibt man dazu 0.20 g (1.1 mmol) spektroskopisch reines *cis*-Azobenzol. Nach 0.5 h wird das Solvens abgezogen; aus dem Rückstand lassen sich bei 30°C im Hochvakuum nicht umgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und Azobenzol absublimieren. Das Rohprodukt wird bei –78°C aus THF/Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.20 g (53%), Fp=62–65°C.

*trans*-Azobenzol-bis(pentacarbonylchrom) (2)

Zur bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlten<sup>[7]</sup> THF-Lösung von 0.44 g (2 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden 0.18 g (1 mmol) käufliches Azobenzol gegeben. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das blauviolette Rohprodukt wird bei ca. –45°C in wenig THF aufgenommen; nach Zugabe von Pentan kristallisiert (2) bei –78°C aus. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan bei –78°C wird der Komplex bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.14 g (25%).

Eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z 374]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58448-96-7 / (2): 58448-97-8 / (3): 58448-98-9.

[\*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. K. Leonhard  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, 8000 München 2

[1] Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem