

als eine N—Cl-Einfachbindung. Wir haben nun durch Röntgen-Strukturanalyse von (1) die Geometrie des 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 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -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 $P2_1/c$ (C_{2h}^5); $a = 135.29(1)$, $b = 108.00(1)$, $c = 86.01(1)$ pm; $\beta = 114.33(7)$ °; $d_{111} = 2.77$, $d_{200} = 2.77$ g cm $^{-3}$; $Z = 4$.

Die Kristallstruktur von (1) ist aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^{+}$ - und Cl^{-} -Ionen aufgebaut. Abbildung 1 zeigt ein Kation. Zwischen den einzelnen Ionen treten keine intermolekularen Wechselwirkungen auf. Das Platinatom ist oktaedrisch koordiniert (Bindungswinkel 90 ± 5 und $180 \pm 7^\circ$). Die beiden 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 NCl_2^- -Gruppe befindet.

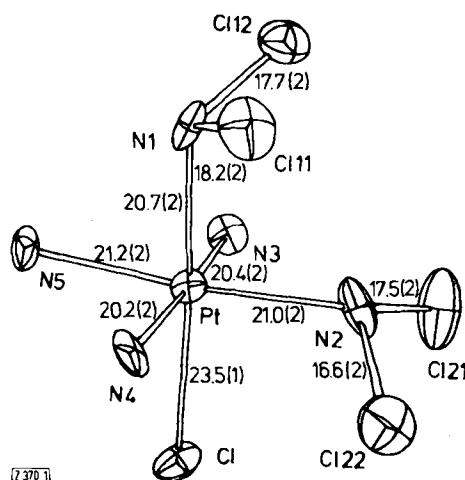


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations $[Pt(NH_3)_3(NCl_2)_2Cl]^+$; Abstände in pm .

Die Winkel an den Stickstoffatomen N1 und N2 der beiden NCl_2 -Liganden betragen $108 \pm 6^\circ$, was bedeutet, daß die Stickstoffatome sp^3 -hybridisiert sind. Die Pt—N-Abstände zu diesen beiden Atomen liegen in dem gleichen Bereich wie für NH_3 -Liganden. Die NCl_2 -Gruppen sind also im Gegensatz zur NCl -Gruppe in Cl_3VNCI 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 (NCl_3 : 17.4 pm^[4]).

Eingegangen am 27. November 1975 [Z 370]

CAS-Registry-Number:
[Pt(NH₃)₃(NCl₂)₂Cl]Cl: 58408-07-4.

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

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

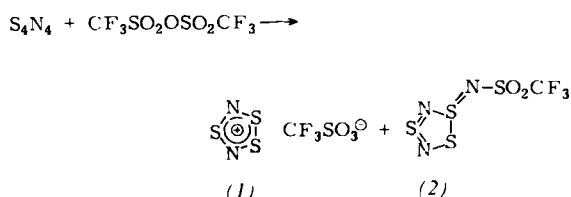
[3] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).

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

Synthese des S_3N_2^+ -Radikalkations^[**]

Von Herbert W. Roesky und Abbas Hamza^[*]

Die metallischen Eigenschaften des Schwefel-Stickstoff-Polymeren (SN_x) haben in letzter Zeit großes Aufsehen erregt^[1]. Solche Polythiazyl-Kristalle bilden sich aus S_2N_2 , das durch Pyrolyse von S_4N_4 erhältlich ist; die Polymerisation verläuft über eine paramagnetische, bisher nicht näher charakterisierte Zwischenstufe. S_2N_2 wird als hochexplosive Substanz beschrieben. Durch Umsetzung von S_4N_4 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenechlorid konnten wir nun ein SN -Radikalkation als Trifluormethansulfonat (1) sehr einfach und gefahrlos isolieren^[6]:



Die Reaktion ergibt als Nebenprodukt auch wenig $S(NSO)_2$. Die gelbbraune Verbindung (2), die sich vom Reaktionsgemisch durch Sublimation oder durch Digerieren mit Petroether abtrennen lässt, erwies sich als identisch mit dem Produkt der Umsetzung von S_3N_2O mit $CF_3SO_2-N=S=O^{[2]}$

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}N -Atome zu erwartende Quintett mit dem Intensitätsverhältnis $1:2:3:2:1$ ($a_N = 3.15 \text{ G}$, g-Faktor 2.011)^[3]. Im ^{19}F -NMR-Spektrum macht sich der starke Einfluß der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf die Fluorkernrelaxation durch die große Halbwertsbreite des Signals bemerkbar ($\delta_F = + 76.7 \text{ ppm}$, CFCl_3 als externer Standard). Die Röntgenstrukturanalyse von (1) ist in Arbeit^[4].

Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden zur Suspension von 5 g S_4N_4 in trockenem CH_2Cl_2 unter Rühren 7.6 g Tri-fluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand ist bei $65^\circ C/0.02$ Torr (Ölbadtemperatur) zum Teil sublimierbar; Resublimation bei $45^\circ C/0.02$ Torr ergibt 3.4 g (2). Der nicht sublimierbare Teil wird mit warmem Acetonitril extrahiert; beim Abkühlen auf $0^\circ C$ scheiden sich 1.8 g (1) als schwarzbraune, glänzende Nadeln ab^[5].

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

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58355-86-5 / S₄N₄: 28950-34-7 / CF₃SO₂OSO₂CF₃: 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.

[52] H. W. Brügel, S. K. Hahn, *Chem. Ber.*, 88, 201 (1955).

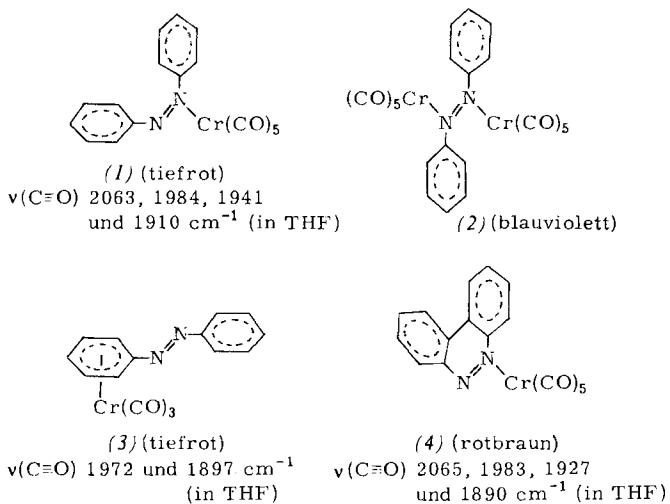
[2] H. W. Roesky u. G. Holtschneider, Chem. Ber., im Druck.
 [3] Vgl. S. A. Lipp, J. J. Chang u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 1970 (1970).
 P. Agard, M. Montmorin u. J. Buppert, Chem. Ber. 109, 582 (1976).

- 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 $\text{CF}_3\text{N}_2\text{S}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$. Die zunächst angegebene [Nachr. Chem. Tech. 24, 25 (1976)] Summenformel $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$ entspricht einem Zersetzungspraktikum.
- [6] Anmerkung bei der Korrektur (20. 2. 1976): Unabhängig wurde das S_3N_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.

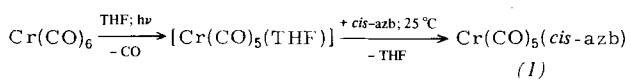
Carbonylchrom-Komplexe des Azobenzols^[1]

Von Max Herberhold und Konrad Leonhard^[*]

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 beobachteten.



Der einkernige Komplex (1) entsteht, wenn *cis*-Azobenzol zu einer photolierten 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)^[2] 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 Azobenzolkomplex, in dem der azb-Ligand in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Alle bisher röntgenographisch untersuchten Azobenzolkomplexe^[3a] enthalten stets *trans*-Azobenzol. In einigen Fällen wurde eine katalysierte Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol in Gegenwart von Metallkomplexen beobachtet^[3b].

Während *trans*-Azobenzol – ebenso wie *trans*-Azocyclohexan^[4] – 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 (λ_{\max} 449 und 316 nm in n-Hexan). Bei ca. –20 °C kann eine tiefrote Zwischenstufe [vermutlich $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -(*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) ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2053, 1963, 1924 und 1894 cm^{-1} in KBr) ist nahezu mit dem des (wesentlich stabileren) Wolfaramkomplexes (*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 π -Aren-Komplex (3) ($F_p=121^\circ\text{C}$); daneben wird Anilin-tricarbonylchrom^[5] (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 π -gebundenen Azobenzols beobachtet. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum von (3) (1972 und 1897 cm^{-1} in THF) sind denen von Benzol-tricarbonylchrom (1972 und 1890 cm^{-1}) überraschend ähnlich; offenbar übt der Phenylazo-Substituent keinen wesentlichen Einfluß auf die Ladungsdichte im π -gebundenen Benzolring aus. Im ¹H-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^[6]:

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^[7]. 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 %), $F_p=62-65^\circ\text{C}$.

trans-Azobenzol-bis(pentacarbonylchrom) (2)

Zur bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlten^[7] 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.

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

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