

Typs ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.43 Å). Das Wasserstoff- und das Sauerstoffatom wirken daher als doppelter Acceptor bzw. Donor (Abb. 1).

Der $\text{S}=\text{N}$ -Abstand beträgt 1.56 Å, der $\text{S}=\text{O}$ -Abstand 1.47 Å. Beide Bindungen sind somit deutlich länger als die entsprechenden $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ -Abstände in Schwefeldiimiden (ca. 1.53 Å)^[1] und 2,5-Diphenyl-1-phenylimino-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (1.51 Å)^[3] einerseits bzw. der $\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Abstand im Schwefeldioxid (1.43 Å)^[4] andererseits. Der N—N-Abstand

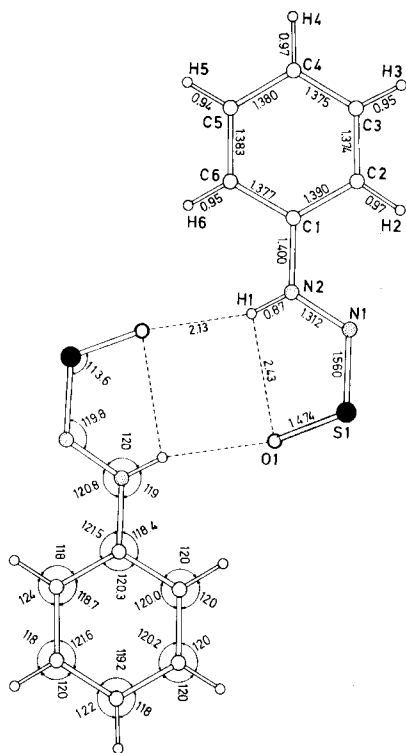


Abb. 1. Struktur des dimeren *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazins. Die Bindungslängen und -winkel sind über beide Moleküle gemittelt. Die Standardabweichungen der nicht gemittelten Werte betragen für die Abstände im Mittel 0.006 Å (außer C—H und N—H: 0.05 Å), für die Winkel 0.4° (außer durch H definierte: 3°).

von 1.31 Å weist auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil ($\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungslänge 1.24 Å^[5]) hin. Beide Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert, wie aus den Bindungswinkeln an N-1 und N-2 sowie der trigonal-planaren Konfiguration an N-2 hervorgeht. Die formale $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung liegt – begünstigt durch die Bildung des H-Chelatrings – in der *cis*-Konfiguration vor.

Aus den Atomabständen und der sp^2 -Hybridisierung von N-2 läßt sich ableiten, daß die mesoionische Resonanzformel (1b) einen erheblichen Anteil am Grundzustand besitzt. Auch die Bildung der Wasserstoffbrücken spricht für (1b), da hierbei die Acidität des NH-Protons und die Basizität des Sulfinylsauerstoffs erhöht werden.

Eingegangen am 6. Dezember 1976 [Z 620]

- [1] A. Gieren, F. Pertlik, *Angew. Chem.* 88, 852 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 782 (1976); A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, E. Janßen, *ibid.* 88, 853 (1976) bzw. 15, 783 (1976).
- [2] D. Klamann, U. Krämer, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* 95, 2694 (1962). – Wir danken Professor G. Kresze und Dipl.-Chem. M. Rössert für die Substanz.
- [3] R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren, B. Dederer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* 22, 904 (1954).
- [5] A. Gieren, *Chem. Ber.* 106, 288 (1973).

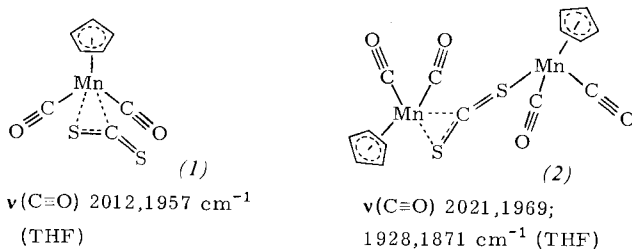
Intramolekulare Beweglichkeit in CS_2 -Komplexen des Mangans^[**]

Von Max Herberhold, Margot Süß-Fink und Cornelius G. Kreiter^[*]

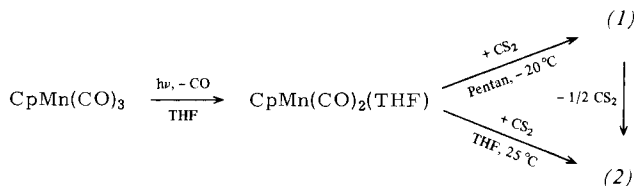
Über die koordinative Bindung von Kohlenstoffdisulfid in Übergangsmetallkomplexen^[1] wird noch viel spekuliert, da nur wenige Molekülstrukturen bekannt sind. Wir machten die überraschende Beobachtung, daß die beiden Cyclopentadienylmangan-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1) und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2) temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen. Daraus ergeben sich die Schlußfolgerungen:

1. Der einkernige Komplex (1) besitzt einen η^2 -koordinierten CS_2 -Liganden, der in Lösung eine gehinderte Bewegung ausführt.

2. Der zweikernige Komplex (2) enthält einen neuen Typ einer CS_2 -Brücke und ist ein fluktuierendes Molekül.



(1) und (2) lassen sich durch Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in Tetrahydrofuranlösung (THF) und nachfolgende Umsetzung des labilen THF-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ mit CS_2 darstellen^[2]:



In Lösung geht (1) unter CS_2 -Abspaltung langsam in (2) über. Die umgekehrte Reaktion konnten wir – entgegen früheren Angaben^[3] – nicht beobachten.

Die Zusammensetzung der Komplexe (1) und (2) ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Ihre Struktur ergibt sich aus NMR- (Tabelle 1) und IR-Spektren, die auf eine starke Acceptorwirkung des CS_2 -Liganden schließen lassen^[4]. Wir nehmen an, daß CS_2 in (1) wie ein Olefin über eine $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung koordiniert ist; bei der Komplexbildung sollte das im freien Zustand lineare Molekül eine Abwinkelung erfahren, wie sie röntgenographisch in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CS}_2)$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) nachgewiesen wurde^[5].

Ein starres Molekül der Struktur (1) muß zwei nichtäquivalente CO-Liganden enthalten; im ^{13}C -NMR-Spektrum wird jedoch bis 220 K nur ein CO-Signal beobachtet. Erst unterhalb ca. 200 K zeigt sich die erwartete Signalaufspaltung, die Struktur (1) bestätigt. Diese reversible Aufspaltung läßt sich mit einer gehinderten Rotation des CS_2 -Liganden um die Koordinationsbindungsachse erklären, die mit sinkender Temperatur langsamer wird ($\Delta G_{190}^\ddagger = 9.5 \pm 0.1$ kcal/mol; für die analoge

[*] Doz. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. M. Süß-Fink, Doz. Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Süß-Fink dankt dem Cusanus-Werk für ein Promotionsstipendium.

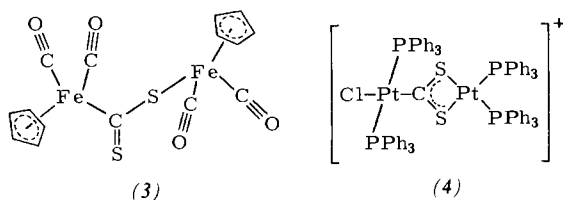
Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der CS_2 -Komplexe (1) und (2).

Komplex	T [K]	^1H -NMR [a] $\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{Cp})$	^{13}C -NMR [a] $\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CS}_2)$
(1)	310	5.10			
	231		92.5	229.3	252.7
	169		92.6	228.4, 230.2(π)	254.1
(2)	310	4.89	87.9	231.5	
	210	5.33, 3.74			
	179 [b]		83.6, 92.7	228.1, 229.0(π) 234.4(σ)	251.5

[a] In $[\text{D}_6]$ -Aceton; δ -Werte [ppm] rel. TMS int. [b] In $[\text{D}_6]$ -Aceton/THF.

Rotation von Monoolefinliganden in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen^[6] sind ΔG^\ddagger -Werte von 8 bis 12 kcal/mol charakteristisch.

Der zweikernige Komplex (2) zeigt im IR-Spektrum neben den gegenüber (1) geringfügig verschobenen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden zwei weitere $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen. Aus deren relativ niedriger Frequenz kann man schließen, daß (1) als Donorligand über ein freies Elektronenpaar des nicht-kordinierten Schwefelatoms an ein weiteres $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragment gebunden ist. Im Gegensatz zu den Dithiocarboxylato-Brückenkomplexen (3)^[7a] und (4)^[7b] enthält (2) offenbar eine echte Kohlenstoffdisulfid-Brücke.



In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (2) lassen sich bei Raumtemperatur die beiden unterschiedlich koordinierten $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Reste nicht unterscheiden: Es wird jeweils nur ein Signal für Cp- und CO-Liganden registriert (Tabelle 1). Offensichtlich findet eine intramolekulare Bewegung statt, bei der die beiden $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente rasch ihre Plätze und ihre Funktion tauschen. Für die „entartete σ/π -Bindungs-isomerisierung“, die bei 210 K völlig eingefroren ist, ergibt die Linienform-Analyse der ^1H -NMR-Cyclopentadienylsignale $\Delta G_{250}^\ddagger = 12.4 \pm 0.1$ kcal/mol. Bei noch niedrigerer Temperatur (ca. 180 K) ist im ^{13}C -NMR-Spektrum auch das Einfrieren der Rotation des $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ -„Liganden“ zu erkennen, wobei nur das CO-Signal des olefinisch komplexierenden $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragments aufspaltet.

Im Gegensatz zu (2) zeigt der Eisenkomplex (3) kein temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum. Es werden stets zwei Cyclopentadienylsignale beobachtet, bis der Komplex bei ca. 370 K in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und CS_2 zerfällt.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Carbondisulfiddicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan (1)^[2]: Bei -20°C gibt man zu 1.5 mmol $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ^[9] 80 ml gekühltes Pentan. Nach Zugabe von 2 ml CS_2 wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 min gerührt. Das Solvens wird bei -20°C abgezogen und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur im Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand wird in gekühltem Pentan aufgenommen; nach Filtration (G3-Fritte) wird das Solvens bei -20°C abgezogen und (1) bei -10°C im Hochvakuum getrocknet. Orangerote Kristalle, Zers. ca. 65°C (unter Argon); Ausbeute 0.10 g (27 %).

μ -Carbondisulfid-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan] (2)^[2]: Die durch Photolyse von 1.5 mmol (0.306 g) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in THF entstehende rote Lösung von

$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ wird nach Zugabe von 2 ml CS_2 2 h gerührt. Aus dem Rückstand der Reaktionslösung werden $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und (1) mit Pentan ausgewaschen. Umkristallisation aus Ether ergibt dunkelrotes (2), Zers. ca. 118°C (unter Argon); Ausbeute 0.13 g (40 %).

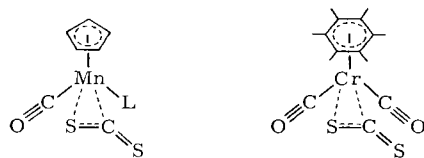
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 634a]

- [1] Übersicht: I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- [2] Sowohl (1) als auch (2) wurden erstmals bei der Reaktion des Cycloocten-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_8\text{H}_{14})$ [9] mit CS_2 beobachtet und anhand der IR-Lösungsspektren (in CS_2) charakterisiert [3]. Allerdings konnte (1) nicht isoliert werden; (2) lag nur in winzigen Mengen vor und wurde irrtümlich für ein Dimer von (1) gehalten.
- [3] A. E. Fenster, I. S. Butler, Inorg. Chem. 13, 915 (1974).
- [4] M. Herberhold, M. Süß-Fink, Angew. Chem. 89, 192 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 3 (1977).
- [5] R. Mason, A. I. M. Rae, J. Chem. Soc. A 1970, 1767; T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 296 (1968).
- [6] H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter, H. Strack, J. Organomet. Chem. 102, 491 (1975); zit. Lit.
- [7] a) J. E. Ellis, R. W. Fennell, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976); b) J. M. Lisy, E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).
- [8] Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Für die Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde die Quecksilberdampfampe Q 700 (Quarzlampen-gesellschaft Hanau) verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.
- [9] E. O. Fischer, M. Herberhold, Experientia Suppl. IX, 259 (1964).

Acceptorwirkung η^2 -gebundener CS_2 -Liganden^[**]

Von Max Herberhold und Margot Süß-Fink^[*]

Als Prototyp aller „Acceptorliganden“ gilt Kohlenmonoxid. Es gibt nur wenige Zweielektronenliganden, die CO in der Fähigkeit übertreffen, Ladung von einem Metallzentrum abzu-ziehen; dazu gehören neben CS und PF_3 auch dienophile Olefine wie Tetracyanethylen (TCNE) und Maleinsäureanhydrid (MA). Wir haben gefunden, daß auch η^2 -koordiniertes Kohlenstoffdisulfid ein stärkerer Acceptor ist als CO. Dies ergibt sich aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren der Cyclopentadienylmangan-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1)^[1], $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2)^[1], $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CS}_2)$ (3) und der Arenchrom-Komplexe $(\text{ar})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (4) und (5).



(1), L = CO

(3), L = $\text{P}(\text{CH}_3)_3$

(4), ar = Hexamethylbenzol

(5), ar = Mesitylen

Die IR-Spektren der Komplexe (1)–(5) (Tabelle 1) zeigen im Bereich von 1150 bis 1220 cm^{-1} eine charakteristische $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Absorption des CS_2 -Liganden (vgl. [2]). Die Frequenz dieser Bande ist deutlich niedriger als die der $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ -Absorption der Thiocarbonyl-Komplexe, die aus (1) sowie (3)–(5) durch Desulfurierung mit einem tertiären Phosphan^[3] (PPh_3 , PMe_3) entstehen.

In allen Fällen tritt die erwartete Zahl von $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen auf. Ein Vergleich der Kraftkonstanten^[4] $k(\text{C}\equiv\text{O})$

[*] Doz. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. M. Süß-Fink
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Süß-Fink dankt dem Cusanus-Werk für ein Promotionsstipendium.