

Tabelle 1. IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der  $\text{CS}_2$ -Komplexe (1)–(5) und verwandter Verbindungen.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [a] [cm $^{-1}$ ]	IR k(CO) [b] [mdyn/ $\text{\AA}$ ]	$\nu(\text{CS})$ [c] [cm $^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR [d] $\delta(\text{Ring})$ [ppm]	$\delta(\text{Me})$ [ppm]
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	2018	1931	15.52	4.96	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1)	2012	1957	15.87	5.10	
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2)	2021	1969	16.08	4.89	
		1928	1871 (14.57)		
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$	2003	1947	15.76	1266 [e]	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	1922	1858	14.43		4.48 [f]
$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CS}_2)$ (3)		1914	14.80	1152	4.72 [h] 1.74 [i]
$[\text{C}_6\text{Me}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$	1944	1864	14.44		— 2.23
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (4)	1944	1889	14.84	1150	— 2.26
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$	1955	1878	14.64		5.17 2.21
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (5)	1956	1901	15.02	1150	5.77 2.26
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$	1950	1900	14.97	1188	5.40 2.24

[a] In THF-Lösung, Eichung mit Polystyrol-Film. [b] Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstante [4], berechnet aus den CO-Valenzfrequenzen in THF-Lösung. [c] In KBr. [d] In  $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int.; JEOL C-60 HL, Meßbereich 1080 Hz. [e] In  $\text{CS}_2$ -Lösung [3]. [f]  $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$  2.2 Hz. [g]  $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$  8.9 Hz. [h]  $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$  1.9 Hz. [i]  $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$  10.1 Hz.

lässt jedoch erkennen, daß die Substitution eines CO-Liganden durch  $\text{CS}_2$  stets einen Anstieg der k( $\text{C}\equiv\text{O}$ )-Werte bei den verbleibenden CO-Liganden bewirkt. Das bedeutet, daß  $\text{CS}_2$  mehr Ladung vom Metall übernimmt als die ursprünglich koordinierte CO-Gruppe. Ein weiteres Kriterium für die – relativ zu CO – höhere Acceptorkapazität des  $\text{CS}_2$ -Liganden geht aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hervor: Bei der Substitution eines CO-Liganden durch  $\text{CS}_2$  verschiebt sich das Singulett der aromatischen Ringprotonen zu niedrigerem Feld. Dieser Effekt läßt sich damit erklären, daß  $\text{CS}_2$  die Ladungsdichte zwischen Metall und  $\pi$ -gebundenem Ring vermindert.  $\text{CS}_2$  ist also ein besserer Acceptorligand als CO und kann in dieser Hinsicht – etwa in der Reihe der  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe – durchaus mit Liganden wie L=CS<sup>[3]</sup>, PF<sub>3</sub><sup>[5]</sup>, TCNE<sup>[6]</sup> oder MA<sup>[7]</sup> verglichen werden.

Das ausgeprägte Acceptorvermögen des  $\text{CS}_2$ -Liganden in (1) bis (5) ist ein starkes Argument dafür, daß  $\text{CS}_2$   $\eta^2$ -olefinartig über eine C=S-Doppelbindung koordiniert wird (vgl. [1]).

#### Arbeitsvorschrift<sup>[8]</sup>:

**Carbondisulfidcarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)trimethylphosphanmangan (3):** Eine Lösung von 1 mmol (0.25 g)  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ <sup>[9]</sup> und 2 ml  $\text{CS}_2$  in 80 ml Pentan wird 1 h bestrahlt. Das Rohprodukt (3) wird aus THF/Hexan umkristallisiert. Rotbraune Kristalle, Zers. 132°C (unter Argon); Ausbeute 0.045 g (15 %).

**Aren(carbondisulfid)dicarbonylchrom (4) und (5):** Durch mehrständiges Bestrahlen einer Pentanlösung (100 ml) von 1.5 mmol Arentricarbonylchrom und 2 ml Cycloocten wird der Zwischenkomplex (ar)Cr(CO)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) erhalten. Nach Zugabe von 2 ml  $\text{CS}_2$  wird gerührt, bis sich (ar)Cr(CO)<sub>2</sub>(CS<sub>2</sub>) als schwerlöslicher Niederschlag abscheidet. Umkristallisation aus THF/Hexan ergibt (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>(CS<sub>2</sub>) (4), rostfarben, Zers. 140°C (unter Argon); Ausbeute 0.06 g (12 %) bzw. (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>(CS<sub>2</sub>) (5), dunkelbraun, Zers. 101°C (unter Argon); Ausbeute 0.19 g (40 %).

Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 634b]

#### CAS-Registry-Nummern:

(1): 49716-49-6 / (2): 61483-85-0 / (3): 61483-86-1 / (4): 61505-86-0 / (5): 61483-87-2 /  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ : 12079-65-1 /  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$ : 31741-76-1 /  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ : 12276-09-4 / [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>]Cr(CO)<sub>3</sub>: 12088-11-8 / [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>3</sub>: 12129-67-8 / [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>2</sub>(CS): 61483-88-3.

[1] M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 3 (1977).

[2] I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).

[3] A. E. Fenster, I. S. Butler, Inorg. Chem. 13, 915 (1974).

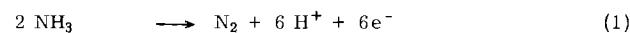
- [4] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).
- [5] Vgl. J. Müller, K. Fenderl, B. Mertschenk, Chem. Ber. 104, 700 (1971); Th. Kruck, V. Krause, Z. Naturforsch. 27b, 302 (1972).
- [6] M. Herberhold, Angew. Chem. 80, 314 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 305 (1968).
- [7] M. Herberhold, C. R. Jablonski, J. Organomet. Chem. 14, 457 (1968); Chem. Ber. 102, 778 (1969).
- [8] Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Für die Photoreaktionen wurde die Quecksilberdampflampe Q 700 (Quarzlampengesellschaft Hanau) verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.
- [9] Vgl. W. Strohmeier, F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

#### Nachweis des ionischen Strukturaufbaus der Einlagerungsverbindung $\text{TaS}_2 \cdot \text{NH}_3$

Von Robert Schöllhorn und Hans-Dieter Zagefska<sup>[\*]</sup>

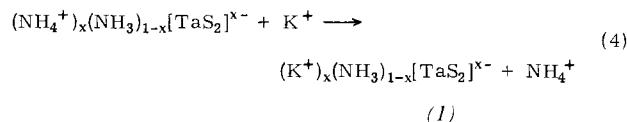
Einlagerungsverbindungen von Schichtchalcogeniden MX<sub>2</sub> (M=Übergangsmetall, X=S, Se) mit neutralen Molekülen haben wegen ihrer ausgeprägten strukturellen Anisotropie und der daraus resultierenden besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften zunehmendes Interesse gefunden; die Natur der Wechselwirkung Wirtsgitter–Gastmolekül ist allerdings auch im Falle einfacher Gastmoleküle noch weitgehend ungeklärt. Vor kurzem konnten Gamble et al.<sup>[1]</sup> für die supraleitende Verbindung  $\text{TaS}_2 \cdot \text{NH}_3$  durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen nachweisen, daß die dreizählige Symmetrieachse der NH<sub>3</sub>-Moleküle entgegen früheren Annahmen parallel zu den MX<sub>2</sub>-Schichtebenen ausgerichtet ist; sie postulieren eine Charge-Transfer-Wechselwirkung NH<sub>3</sub>→MX<sub>2</sub>, obwohl das Orbital des freien Elektronenpaares hierfür eine ungünstige Position einnimmt.

Wir fanden nun, daß bei der Reaktion von Ammoniak mit 2H-TaS<sub>2</sub> (25°C) die MX<sub>2</sub>-Schichten als Oxidationsmittel wirken und ein Teil des NH<sub>3</sub> zu elementarem Stickstoff oxidiert wird; N<sub>2</sub> konnte sowohl gaschromatographisch als auch massenspektrometrisch (unter Verwendung von  $^{15}\text{NH}_3$ ) nachgewiesen werden. Das Verhältnis Ta:N erreichte Werte von 18 bis 20. Bei der Reaktion treten nur sehr geringe Mengen von H<sub>2</sub> auf, so daß eine katalytische Zersetzung, wie sie von



[\*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, Dipl.-Chem. H. D. Zagefska  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Metallgrenzflächen her bekannt ist, ausgeschlossen werden kann. Werden die bei der N<sub>2</sub>-Bildung formal nach Gl. (1) freiwerdenden Elektronen vom Leitfähigkeitsband der TaS<sub>2</sub>-Schichten aufgenommen [Gl. (2)], so können die gleichzeitig entstehenden Protonen auf NH<sub>3</sub>-Moleküle übertragen werden [Gl. (3)]; die Zusammensetzung der festen Phase entspräche dann (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup>. In Analogie zu den Reaktionen solvatisierter ternärer Verbindungen<sup>[2]</sup> sollte der Nachweis von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen durch Austausch in Elektrolytlösungen möglich sein. Bei Ionenaustauschreaktionen des TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> mit KBr in flüssigem Ammoniak (-40°C) erhielten wir nach sorgfältigem Waschen mit NH<sub>3</sub> die bromidfreie Kaliumverbindung (1):



Aus der Bestimmung des Kaliumgehaltes dieser Phase, der mit dem im extrahierten Salzanteil gefundenen Stickstoffgehalt (NH<sub>4</sub>Br) übereinstimmt, ergab sich der Wert x=0.1; der aus dem Ta/N-Verhältnis berechnete x-Wert beträgt ebenfalls ca. 0.1.

Die Bildung von TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> ist demnach mit einer Redoxreaktion verknüpft, bei der ein Teil der Gastmoleküle chemisch verändert wird. Die entstehende Verbindung (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup> ist als Polyelektrolytensystem aufzufassen, das aus [TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup>-Schichten mit delokalisierten negativen Ladungen besteht; im Schichtzwischenraum befinden sich gut bewegliche und austauschbare, von NH<sub>3</sub>-Molekülen solvatisierte NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen.

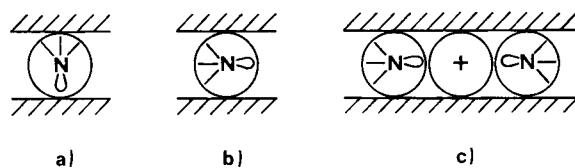


Abb. 1. Modelle zur Anordnung der NH<sub>3</sub>-Moleküle zwischen den Metallsulfidschichten in TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>; a) C<sub>3</sub>-Achse senkrecht zu den Schichten, b) C<sub>3</sub>-Achse parallel zu den Schichten, c) ionisches Modell.

Dieses ionische Strukturmodell vermag in einfacher Weise die ungewöhnliche Ausrichtung der NH<sub>3</sub>-Moleküle (C<sub>3</sub>-Achse parallel zur Schicht)<sup>[1]</sup> zu erklären. Bei einem Verhältnis von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>=1:9 erhält jedes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine vollständige zweidimensionale Solvatsphäre: die Solvatmoleküle müssen – ähnlich wie dies von Kristallstrukturuntersuchungen an Ammoniumhalogenid-ammoniakaten bekannt ist<sup>[3]</sup> – mit dem freien Elektronenpaar zu den positiven Ladungsschwerpunkten ausgerichtet sein (Abb. 1 c); die isometrischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen können selbst nicht zu dem beobachteten Anisotropieeffekt der Spin-Gitter-Relaxation beitragen. Auch der röntgenographische Befund<sup>[4]</sup>, daß die Schwerpunkte der N-Atome sich in der Mittel ebene zwischen den Schichten befinden, ist mit diesem Modell in Einklang. Die Bindung Wirtsgitter–Gastphase ist daher im wesentlichen auf elektrostatische Wechselwirkung zwischen den solvatisierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen und den negativ geladenen Schichten zurückzuführen. Messungen des H/D-Austausches im System TaS<sub>2</sub>·ND<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> bei 25°C<sup>[5]</sup> lassen sich nun deuten mit einem raschen Protonentransfer zwischen NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen, der eine dynamische Reorientierung der Solvatmoleküle zur Folge hat. Die Redoxreaktion erklärt auch die kinetischen Befunde von Dines et al.<sup>[6]</sup>: Nur Solvatmoleküle können leicht und reversibel aus dem Gitter entfernt werden; oberhalb ca. 100°C findet – ähnlich wie bei Schichtsilikaten<sup>[7]</sup> – eine irrever-

sible Zersetzung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen statt. Der sigmoide Verlauf der Ersteinlagerungskurve und die Temperaturabhängigkeit sind mit vorgelagerten Adsorptions- und Redoxgleichgewichen zu deuten.

N<sub>2</sub>-Bildung wurde auch bei der Reaktion von NbS<sub>2</sub> oder TaSe<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> nachgewiesen. Unsere Beobachtungen lassen zusammen mit früheren Untersuchungen zur Ionenbildung<sup>[2]</sup> darauf schließen, daß Einlagerungsreaktionen von Schicht-chalkogeniden grundsätzlich mit Redoxreaktionen und Ionenbildung verknüpft sind. Mit dieser Schlußfolgerung läßt sich auch die NH<sub>3</sub>-analoge Position des Pyridins in TaS<sub>2</sub>·(py)<sub>0.5</sub><sup>[8]</sup> erklären. Der Nachweis der Anwesenheit diskreter Kationen in Einlagerungsverbindungen MX<sub>2</sub>·B<sub>y</sub> ist von wesentlicher Bedeutung für die Interpretation der physikalischen Eigenschaften dieser Phasen, insbesondere der Supraleitungsphänomene.

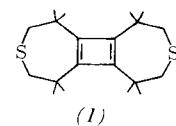
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 635]

- [1] F. R. Gamble, B. G. Silbernagel, J. Chem. Phys. 63, 2544 (1975); B. G. Silbernagel, M. B. Dines, F. R. Gamble, L. A. Gebhard, M. S. Whittingham, ibid. 65, 1906 (1976).
- [2] R. Schöllhorn, E. Sick, A. Lerf, Mater. Res. Bull. 10, 1005 (1975); R. Schöllhorn, H. Meyer, ibid. 9, 1237 (1974).
- [3] I. Olovson, Acta Chem. Scand. 14, 1453, 1466 (1960).
- [4] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, M. S. Whittingham, F. R. Gamble, Inorg. Chem. 14, 1693 (1975).
- [5] C. Riekel, R. Schöllhorn, Mater. Res. Bull. 11, 369 (1976).
- [6] M. B. Dines, R. Levy, J. Phys. Chem. 79, 1979 (1975).
- [7] R. E. Grim: Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York 1968.
- [8] C. Riekel, D. Hohlwein, R. Schöllhorn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 863.

## Gemessene und berechnete Elektronendichtevertteilung in den Bindungen eines rechteckigen Cyclobutadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann Irngartinger, Hans-Lothar Hase, Karl-Wilhelm Schulte und Armin Schweig<sup>[\*]</sup>

Nach den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie<sup>[1a]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[1b]</sup> besitzt das Cyclobutadienderivat (1)<sup>[1c]</sup> eine rechteckige Vierringstruktur und einen elektronischen Singulett-Grundzustand. Um die Verteilung der Bindungselektronen für diese Struktur und diesen Zustand zu untersuchen, haben wir die Differenzelektronendichte<sup>[2]</sup>



für (1) aus den experimentell ermittelten Röntgendiffraktionsdaten (4615 Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 0.663 \text{ \AA}^{-1}$ ; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung) bestimmt<sup>[3]</sup> und theoretisch die statischen (in „Doppel- $\zeta$ “<sup>[4]</sup>-ab initio<sup>[5]</sup>-Qualität) und dynamischen (nach einer neu entwickelten Methode<sup>[6]</sup>) Differenzelektronendichten für Cyclobutadien<sup>[7]</sup> be-

[\*] Doz. Dr. H. Irngartinger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg  
Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase, Dipl.-Chem. K.-W. Schulte  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die in Heidelberg durchgeföhrten Arbeiten sind Teil der Reihe „Elektronendichtevertteilung in chemischen Bindungen“, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: H. Irngartinger, H.-U. Jäger, Angew. Chem. 88, 615 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 562 (1976). Die in Marburg durchgeföhrten Arbeiten sind Teil der Untersuchungen im DFG-Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“), Projekt H.