

Tabelle 1. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der CS<sub>2</sub>-Komplexe (1)–(5) und verwandter Verbindungen.

Komplex	ν(CO) [a]		IR	ν(CS) [c]	<sup>1</sup> H-NMR [d]	
	[cm <sup>-1</sup> ]		k(CO) [b] [mdyn/Å]		δ(Ring) [ppm]	δ(Me) [ppm]
CpMn(CO) <sub>3</sub>	2018	1931	15.52		4.96	
CpMn(CO) <sub>2</sub> (CS <sub>2</sub> ) (1)	2012	1957	15.87	1215	5.10	
[CpMn(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (CS <sub>2</sub> ) (2)	2021	1969	16.08	1182	4.89	
	1928	1871	(14.57)			
CpMn(CO) <sub>2</sub> (CS)	2003	1947	15.76	1266 [e]		
CpMn(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )	1922	1858	14.43		4.48 [f]	1.44 [g]
CpMn(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CS <sub>2</sub> ) (3)		1914	14.80	1152	4.72 [h]	1.74 [i]
[C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ]Cr(CO) <sub>3</sub>	1944	1864	14.44		—	2.23
[C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ]Cr(CO) <sub>2</sub> (CS <sub>2</sub> ) (4)	1944	1889	14.84	1150	—	2.26
[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> ]Cr(CO) <sub>3</sub>	1955	1878	14.64		5.17	2.21
[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> ]Cr(CO) <sub>2</sub> (CS <sub>2</sub> ) (5)	1956	1901	15.02	1150	5.77	2.26
[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> ]Cr(CO) <sub>2</sub> (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 [D<sub>6</sub>]-Aceton, rel. TMS int.; JEOL C-60 HL, Meßbereich 1080 Hz. [e] In CS<sub>2</sub>-Lösung [3]. [f] <sup>3</sup>J(P,H) 2.2 Hz. [g] <sup>2</sup>J(P,H) 8.9 Hz. [h] <sup>3</sup>J(P,H) 1.9 Hz. [i] <sup>2</sup>J(P,H) 10.1 Hz.

läßt jedoch erkennen, daß die Substitution eines CO-Liganden durch CS<sub>2</sub> stets einen Anstieg der k(C≡O)-Werte bei den verbleibenden CO-Liganden bewirkt. Das bedeutet, daß CS<sub>2</sub> mehr Ladung vom Metall übernimmt als die ursprünglich koordinierte CO-Gruppe. Ein weiteres Kriterium für die – relativ zu CO – höhere Aczeptorkapazität des CS<sub>2</sub>-Liganden geht aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hervor: Bei der Substitution eines CO-Liganden durch CS<sub>2</sub> verschiebt sich das Singulett der aromatischen Ringprotonen zu niedrigerem Feld. Dieser Effekt läßt sich damit erklären, daß CS<sub>2</sub> die Ladungsdichte zwischen Metall und π-gebundenem Ring vermindert. CS<sub>2</sub> ist also ein besserer Acceptorligand als CO und kann in dieser Hinsicht – etwa in der Reihe der CpMn(CO)<sub>2</sub>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 CS<sub>2</sub>-Liganden in (1) bis (5) ist ein starkes Argument dafür, daß CS<sub>2</sub> η<sup>2</sup>-olefinartig über eine C=S-Doppelbindung koordiniert wird (vgl. <sup>[1]</sup>).

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

**Carbondisulfidcarbonyl(η-cyclopentadienyl)trimethylphosphanmangan (3):** Eine Lösung von 1 mmol (0.25 g) CpMn(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sup>[9]</sup> und 2 ml CS<sub>2</sub> 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 mehrstündiges 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 CS<sub>2</sub> 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 / CpMn(CO)<sub>3</sub>: 12079-65-1 / CpMn(CO)<sub>2</sub>(CS): 31741-76-1 / CpMn(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>): 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. Mertschen, 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 Quecksilberdampfampe Q 700 (Quarzlampengesellschaft Hanau) verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

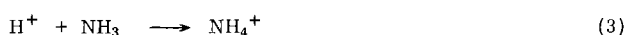
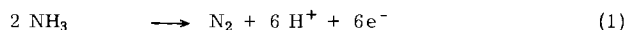
[9] Vgl. W. Strohmeier, F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

## Nachweis des ionischen Strukturaufbaus der Einlagerungsverbindung TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>

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

Einlagerungsverbindungen von Schichtchalkogeniden 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 TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> durch <sup>1</sup>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.

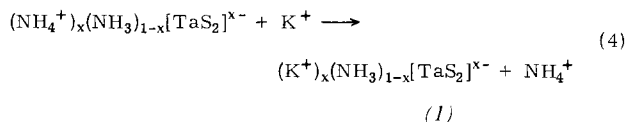
Wir fanden nun, daß bei der Reaktion von Ammoniak mit 2H-TaS<sub>2</sub> (25 °C) die MX<sub>2</sub>-Schichten als Oxidationsmittel wirken und ein Teil des NH<sub>3</sub> zu elementarem Stickstoff oxidiert wird; N<sub>2</sub> konnte sowohl gaschromatographisch als auch massenspektrometrisch (unter Verwendung von <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>) 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. Zagefka  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster



Metallgrenzflächen her bekannt ist, ausgeschlossen werden kann. Werden die bei der  $N_2$ -Bildung formal nach Gl. (1) freiwerdenden Elektronen vom Leitfähigkeitsband der  $TaS_2$ -Schichten aufgenommen [Gl. (2)], so können die gleichzeitig entstehenden Protonen auf  $NH_3$ -Moleküle übertragen werden [Gl. (3)]; die Zusammensetzung der festen Phase entspräche dann  $(NH_4^+)_x(NH_3)_{1-x}[TaS_2]^{x-}$ . In Analogie zu den Reaktionen solvatisierter ternärer Verbindungen<sup>[2]</sup> sollte der Nachweis von  $NH_4^+$ -Ionen durch Austausch in Elektrolytlösungen möglich sein. Bei Ionenaustauschreaktionen des  $TaS_2 \cdot NH_3$  mit KBr in flüssigem Ammoniak ( $-40^\circ C$ ) erhielten wir nach sorgfältigem Waschen mit  $NH_3$  die bromidfreie Kaliumverbindung (1):



Aus der Bestimmung des Kaliumgehaltes dieser Phase, der mit dem im extrahierten Salzanteil gefundenen Stickstoffgehalt ( $NH_4Br$ ) 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  $TaS_2 \cdot NH_3$  ist demnach mit einer Redoxreaktion verknüpft, bei der ein Teil der Gastmoleküle chemisch verändert wird. Die entstehende Verbindung  $(NH_4^+)_x(NH_3)_{1-x}[TaS_2]^{x-}$  ist als Polyelektrolytssystem aufzufassen, das aus  $[TaS_2]^{x-}$ -Schichten mit delokalisierten negativen Ladungen besteht; im Schichtzwischenraum befinden sich gut bewegliche und austauschbare, von  $NH_3$ -Molekülen solvatisierte  $NH_4^+$ -Kationen.

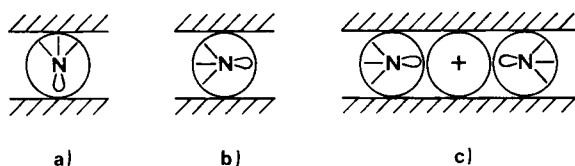


Abb. 1. Modelle zur Anordnung der  $NH_3$ -Moleküle zwischen den Metallsulfid-schichten in  $TaS_2 \cdot NH_3$ : a)  $C_3$ -Achse senkrecht zu den Schichten, b)  $C_3$ -Achse parallel zu den Schichten, c) ionisches Modell.

Dieses ionische Strukturmodell vermag in einfacher Weise die ungewöhnliche Ausrichtung der  $NH_3$ -Moleküle ( $C_3$ -Achse parallel zur Schicht)<sup>[1]</sup> zu erklären. Bei einem Verhältnis von  $NH_4^+/NH_3=1:9$  erhält jedes  $NH_4^+$  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  $NH_4^+$ -Ionen können selbst nicht zu dem beobachteten Anisotropieeffekt der Spingitter-Relaxation beitragen. Auch der röntgenographische Befund<sup>[4]</sup>, daß die Schwerpunkte der N-Atome sich in der Mittelebene zwischen den Schichten befinden, ist mit diesem Modell in Einklang. Die Bindung Wirtsgitter–Gastphase ist daher im wesentlichen aufelektrostatische Wechselwirkung zwischen den solvatisierten  $NH_4^+$ -Ionen und den negativ geladenen Schichten zurückzuführen. Messungen des H/D-Austausches im System  $TaS_2 \cdot ND_3/NH_3$  bei  $25^\circ C$ <sup>[5]</sup> lassen sich nun deuten mit einem raschen Protonentransfer zwischen  $NH_3$  und  $NH_4^+$ -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.  $100^\circ C$  findet – ähnlich wie bei Schichtsilicaten<sup>[7]</sup> – eine irrever-

sible Zersetzung der  $NH_4^+$ -Ionen statt. Der sigmoide Verlauf der Ersteinlagerungskurve und die Temperaturabhängigkeit sind mit vorgelagerten Adsorptions- und Redoxgleichgewichten zu deuten.

$N_2$ -Bildung wurde auch bei der Reaktion von  $NbS_2$  oder  $TaSe_2$  mit  $NH_3$  nachgewiesen. Unsere Beobachtungen lassen zusammen mit früheren Untersuchungen zur Ionenbildung<sup>[2]</sup> darauf schließen, daß Einlagerungsreaktionen von Schichtchalkogeniden grundsätzlich mit Redoxreaktionen und Ionenbildung verknüpft sind. Mit dieser Schlußfolgerung läßt sich auch die  $NH_3$ -analoge Position des Pyridins in  $TaS_2 \cdot (py)_{0.5}$ <sup>[8]</sup> erklären. Der Nachweis der Anwesenheit diskreter Kationen in Einlagerungsverbindungen  $MX_2 \cdot B_y$  ist von wesentlicher Bedeutung für die Interpretation der physikalischen Eigenschaften dieser Phasen, insbesondere der Supraleitungsphänomene.

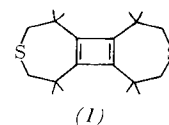
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 635]

- [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 Elektronendichteverteilung 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 Röntgendaten (4615 Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 0.663 \text{ \AA}^{-1}$ ; Mo-K $\alpha$ -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 durchgeführten Arbeiten sind Teil der Reihe „Elektronendichteverteilung 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 durchgeführten Arbeiten sind Teil der Untersuchungen im DFG-Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“), Projekt H.