

Tabelle 2 (Auszug). ¹H-NMR-chemische Verschiebungen [a] von **1a**, **b** und **2a**, **b** [b, c].

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	11-H
1a	8.81	8.79	8.56	9.03	10.45	9.03	8.56	8.79	8.81	9.18	9.18
1b	6.02	5.77	6.83	6.10	8.12	8.19	7.94	8.15	7.90	7.57	7.20
Δ_{1b-1a} [d]	-2.79	-3.02	-1.73	-2.93	-2.33	-0.84	-0.62	-0.64	-0.91	-1.61	-1.98
2a	7.72	8.27	7.83	8.30	9.39	8.30	7.83	8.27	7.72	3.44	3.44
2b	5.95	6.65	5.99	6.19	7.42	7.79	7.57	7.72	7.45	2.7 ± 3.7 [e]	
Δ_{2b-2a}	-1.77	-1.62	-1.84	-2.11	-1.97	-0.51	-0.26	-0.55	-0.27	-0.24 [f]	

[a] δ -Werte, bezogen auf TMS; 90 MHz. [b] In CD_2Cl_2 , das mit HSO_3F gesättigt ist; $T = 243$ K. [c] $(CO)_3Cr$ komplexiert den Ring mit den Protonen 1-H-4-H. [d] $\Delta_{1b-1a} = \delta_{1b} - \delta_{1a}$. [e] Kompliziertes Multipl. [f] Mittelwertdifferenz.

(siehe Δ -Werte in Tabelle 2). Bei **2b** ist der Effekt ähnlich wie bei dem $(CO)_3Cr$ -Komplex des Di(*p*-tolyl)carbenium-Ions^[2a]: Die Signale des komplexierten Arylrings und das 5-H-Signal sind stärker hochfeldverschoben als die Signale der CH_2 -Gruppen und des nicht-komplexierten Arylrings. Die geringere Ladungsdelokalisierung in den nicht komplexierten Ring zeigt sich auch an den alternierenden Δ -Werten ($\Delta_{2b-2a}^9 \approx \Delta_{2b-2a}^7 < \Delta_{2b-2a}^8 \approx \Delta_{2b-2a}^6$; $\Delta_{2b-2a}^5 = \delta_{2b}^5 - \delta_{2a}^5$).

Die Einführung der $(CO)_3Cr$ -Gruppe bringt bei **1b** bemerkenswerterweise eine starke Hochfeldverschiebung der Signale der „Seitenketten“-Protonen 10,11-H mit sich (gleiche Größenordnung wie bei den Signalen von 1-H-5-H). Darüber hinaus sind alle Δ_{1b-1a} -Werte größer als die entsprechenden Δ_{2a-2b} -Werte. Die Δ_{1b-1a} -Werte der Protonen des nicht-komplexierten Arylrings sind nicht alternierend ($\Delta_{1b-1a}^6 \approx \Delta_{1b-1a}^9 < \Delta_{1b-1a}^7 \approx \Delta_{1b-1a}^8$).

Wir nehmen an, daß bei der Komplexierung von **1a** mit $(CO)_3Cr$ der diatropen Charakter des zentralen Rings stark abnimmt; dies verursacht die vergleichsweise starke Hochfeldverschiebung der Signale von 5-H, 10-H und 11-H in **1b**. Die Aromatizität des Dibenzotropylium-Ions **1a** wird also durch Komplexierung mit $(CO)_3Cr$ stark geschwächt; dies erklärt die Abnahme der thermodynamischen Stabilität beim Übergang **1a** → **1b**.

Vergleicht man die Ergebnisse beim aromatischen 5-Dibenzo[*a,d*]cycloheptenyl-Ion **1a** mit denen beim antiaromatischen Anion 5-Dibenzo[*a,d*]cycloheptenid^[10], so zeigt sich, daß die Komplexierung eines Arylrings mit $(CO)_3Cr$ den diatropen bzw. paratropen Ringstrom drastisch erniedrigt; die aromatische Spezies wird destabilisiert, die antiaromatische stabilisiert.

Eingegangen am 4. März,
in veränderter Fassung am 18. Mai 1983 [Z 301]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 734-746

- [1] a) A. Cecon, A. Gobbo, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 311, zit. Lit.; b) P. C. Reeves, *ibid.* 215 (1981) 215; c) J. C. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *ibid.* 4 (1965) 324; d) A. Cecon, *ibid.* 29 (1981) C 19.
[2] a) M. Acampora, A. Cecon, M. Dal Farra, G. Giacometti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 871; b) M. Acampora, A. Cecon, M. Dal Farra, G. Giacometti, G. Rigatti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1977, 483; c) G. A. Olah, S. H. Yu, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1694; d) D. Seyferth, J. S. Merola, C. Scott Eschbach, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4124.
[7] G. A. Olah, G. Liang, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2108.
[10] a) A. Cecon, A. Gambaro, L. Pizzato, A. M. Romanin, A. Venzo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 907.

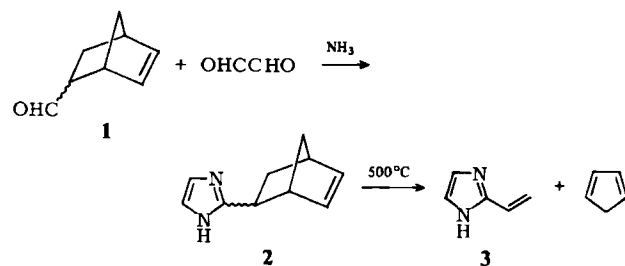
Ein einfacher Weg zu 2-Vinylimidazolen

Von Alan S. Rothenberg*, David L. Dauplaise und Hans P. Panzer

2-Vinylimidazole sind wegen ihrer besonderen Polymerisationseigenschaften, die sich von denen der isomeren 1-

Vinylimidazole deutlich unterscheiden^[1], von Interesse. Bisher waren sie nur mühsam auf einem mehrstufigen Weg über Kondensation von β -Hydroxypropionimidat mit Aminoacetaldehyddimethylacetal und nachfolgende Dehydratisierung des entstehenden 2-(β -Hydroxyethyl)imidazols zugänglich^[2]; eine Variante ist die Umwandlung des Hydroxyethylimidazols in das Bromid mit anschließender HBr-Abspaltung^[3]. Die Ausbeute ist bei beiden Methoden schlecht, so daß bisher die Polymerisationseigenschaften des 2-Vinylimidazols kaum untersucht werden konnten.

Wir berichten hier über einen Syntheseweg, auf dem im Laboratoriumsmaßstab erstmals größere Mengen von 2-Vinylimidazolen erhalten werden können. Dabei wird das Imidazolsystem durch die klassische Kondensation eines Aldehyds mit einer α -Dicarbonylverbindung und Ammoniak aufgebaut^[4,5]. Durch Verwendung von 5-Norbornen-2-carbaldehyd **1**, dem Diels-Alder-Addukt von Acrolein und Cyclopentadien, als Aldehydkomponente wird ein 2-(5-Norbornen-2-yl)imidazol **2** erhalten, das in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion Cyclopentadien und das gewünschte 2-Vinylimidazol ergibt. Zwar können, um substituierte 2-Vinylimidazole herzustellen, verschiedene α -Dicarbonylverbindungen eingesetzt werden, doch funktioniert die Methode bei Glyoxal am besten; die Ausbeute liegt hier bei beiden Stufen bei 90%.



Arbeitsvorschrift

2: 25.5 g (1.5 mol) wasserfreies Ammoniak werden bei $-10^\circ C$ zu einem kräftig gerührten Gemisch von 61 g (0.5 mol) **1** (*endo:exo* = 80:20) und 36.25 g (0.5 mol) 80proz. Glyoxalpulver in 150 mL Methanol getropft. Es wird 4 h bei $-10^\circ C$ gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in 2 L Wasser gegossen; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 74 g (90%) **2**, weißer Feststoff, $F_p = 209-210^\circ C$.

3: Ein 60 cm langes vertikal angeordnetes Pyrolyserohr, von dem 30 cm mit Keramikperlen gefüllt sind, wird bei $500^\circ C$ mit einer 20proz. Lösung von **2** in Methanol kontinuierlich (3 mL/min) von oben beschickt. Der Dampf wird mit einem N_2 -Strom (200 mL/min) durch die Apparatur (von oben nach unten) geführt. Die methanolischen Produkte werden in einem eisgekühlten Sammelgefäß kondensiert. Zur Stabilisierung des Produkts wird *p*-Methoxyph-

[*] Dr. A. S. Rothenberg, Dr. D. L. Dauplaise, Dr. H. P. Panzer
American Cyanamid Company, Chemical Research Division
1937 West Main St., P.O. Box 60, Stamford, CT 06904-0060 (USA)

nol (500 ppm) zugesetzt. Methanol und Cyclopentadien werden am Rotationsverdampfer unterhalb 40 °C abgezogen. Das Imidazol wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert, wobei Aktivkohle zur Entfärbung verwendet wird. 3 entsteht in 85–90% Ausbeute. $F_p = 130\text{--}131\text{ °C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.36$ (ABq, $J_{AB} = 1.4$, $J_{BC} = 11$ Hz, 1H), 5.96 (ABq, $J_{AB'} = 1.4$, $J_{BC} = 18$ Hz, 1H), 6.75 (ABq, $J_{AC} = 11$, $J_{BC} = 18$ Hz, 1H), 7.13 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 116.46$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.62 (C-4,5), 125.83 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 146.51 (C-2).

Eingegangen am 23. März 1983 [Z 319]

- [1] a) H. P. Panzer, A. S. Rothenberg, D. L. Dauplaise, *Abstr. Fourteenth Akron Polym. Conf. on Hydrophilic Polymers: Synth., Characterization, Appl.*, May 19, 20, 1983; b) C. H. Bamford, E. Schofield, *Polymer* 22 (1981) 1227.
 [2] J. K. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3398.
 [3] C. G. Overberger, K. Gerberding, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11 (1973) 465.
 [4] B. Radziszewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 15 (1882) 1493.
 [5] M. Akiyama, Y. Hara, M. Tanabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 288.

$[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$, ein neuartiger Bimetallkomplex mit ungewöhnlicher Elektronenstruktur und einem substituierten Tetrachalkogenometallat als „Ligand“

Von Achim Müller*, Sabyasachi Sarkar, Hartmut Bögge, Rainer Jostes, Alfred Trautwein und Uschi Lauer

Heterometallkomplexe und -cluster, die auch biochemische Bedeutung haben können (z. B. im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des FeMoS-Clusters der Nitrogenase^[1,2]), sind im allgemeinen präparativ auf Routinewegen kaum zugänglich. In besonderen Fällen erweisen sich als ideale Synthesereagentien d^0 -Thiometallate des Typs $\text{MO}_4\text{--}_n\text{S}_n^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $n = 2, 3, 4$), die sich durch einzigartige Ligandeneigenschaften auszeichnen^[2]. Wir konnten nun einen Heterometallkomplex synthetisieren, der formal ein substituiertes Thiometallat, den Chelatliganden $[\text{S}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$ 1, enthält. Substituierte Thiomolybdate wurden bisher nicht isoliert.

Durch Reaktion von MoOS_3^{2-} mit FeCl_2 und Schwefel (S_8) in Dimethylformamid (DMF) entsteht schwarzgrünes $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)] \cdot \text{DMF}$, das wir durch Elementaranalyse, magnetische Messungen, ^{57}Fe -Mössbauer-, IR- und UV/VIS-Spektren, MO-Rechnungen sowie vollständige Kristallstrukturanalyse charakterisierten. Das komplexe Anion $[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$ 2 (Fig. 1) enthält ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Fe-Zentralatom mit zwei Chloro- und dem neuartigen zweizähligen „Perthiomolybdat“-Liganden 1, der sich vom „tetraederförmigen“ MoOS_3^{2-} durch Substitution $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ ableitet. Die Fe-Cl-Abstände entsprechen etwa denen in $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ und $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)\text{FeCl}_2]^{2-}$. Die Gruppe $\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)$ in 2 ist strukturell ähnlich der Baueinheit $\text{MoS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)$ in $[(\text{S}_2)\text{OMo}^{\text{V}}\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{S}_2)]^{2-}$ 3 (Diederwinkel FeS_2Mo 158.5° bzw. MoS_2Mo 148.8°). Der FeMo-Abstand beträgt 275.2(2) pm.

Substitutionen an Thiomolybdaten(vi) sind bisher noch nicht gelungen, weil sowohl Reaktionen mit Nucleophilen (z. B. CN^-) als auch mit Elektrophilen (z. B. Schwefel oder

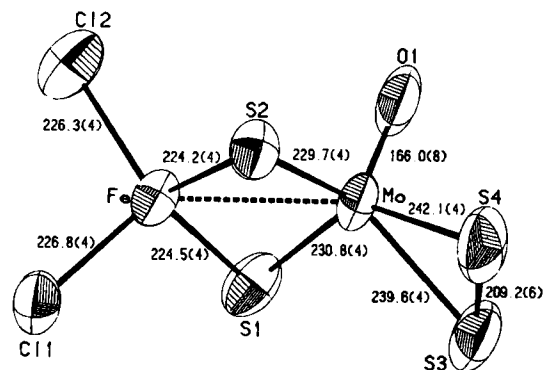
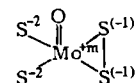


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 2 in Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cl}_2\text{FeS}_2\text{MoO}(\text{S}_2)] \cdot \text{DMF}$. Atomabstände in pm.

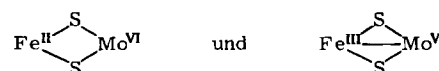
H^+) unter Reduktion von Mo^{VI} verlaufen^[2], wobei sich überwiegend Mo-Mehrkernverbindungen bilden.

Interessante elektronische Eigenschaften von 2 (oder 1) läßt das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum ($IS = 0.40 \pm 0.01$, $QS = 1.75 \pm 0.01$ mm/s; bei Raumtemperatur rel. $\alpha\text{-Fe}$) erkennen, das charakteristisch für Fe^{II} -„high spin“-Komplexe mit tetraedrischer Koordination und *außerordentlich starken Acceptor-Liganden* ist. Ein Vergleich der Isomerieverschiebung mit der von $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{MoS}_4)]^{2-}$ ($IS = 0.48$, $QS = 2.10$ mm/s) ergibt, daß der „Ligand“ 1 eine noch stärker ausgeprägte Elektronendelokalisierung $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ bewirkt als MoS_4^{2-} ^[2]. In 1 liegen die (unbesetzten) MOs mit Mo-4d-Charakter relativ zu den nichtbindenden S-3p-Niveaus energetisch zum Teil noch niedriger als in MoS_4^{2-} . Während die $\text{M}(\text{S}_{\text{br}})_2\text{M}$ -Einheiten in anderen μ_2 -Thiometallkomplexen nahezu eben sind^[2], stellt sich in 2 trotz längerer MoS_{br}-Bindungen wegen relativ starker Fe-Mo-Wechselwirkung ein für $\text{Fe}(\text{S}_{\text{br}})_2\text{Mo}$ -Systeme typischer FeMo-Abstand durch Abwinkelung der FeS_2 - und S_2Mo -Ebenen ein.

Für die Bioanorganische Chemie des Molybdäns erscheint wichtig, daß das „Fragment“ 1



(mit $m = 5$ für 3 und m zwischen 5 und 6 für 2) offenbar mit verschiedenen Elektronenpopulationen existieren kann. Für 2 läßt sich die Elektronenstruktur am besten durch Mischung der „Valenzstrukturen“



wiedergeben (in diesem Sinne entspricht die Bezeichnung „Ligand“ für 1 nur einer formalen Betrachtungsweise). Dies verdeutlicht, daß im Bimetallkomplex 2 bemerkenswerte Bindungsverhältnisse vorliegen. Metall-Metall-Wechselwirkungen wie in 2 sind im Zusammenhang mit der Elektronenstruktur von Heterometallclustern in Proteinen von allgemeinerem Interesse.

Eingegangen am 28. Dezember 1981,

in veränderter Fassung am 18. Mai 1983 [Z 420]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1983, 747–765

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar, Dr. H. Bögge, R. Jostes
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
 Prof. Dr. A. Trautwein, U. Lauer
 Fachbereich für Angewandte Physik der Universität
 D-6600 Saarbrücken

[1] A. Müller, W. E. Newton: *Nitrogen Fixation: The Chemical-Biochemical-Genetic Interface*, Plenum Press, New York 1983.

[2] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.