

tionsmaximum<sup>[7]</sup> von 5 ist gegenüber dem von 1 bathochrom, die Frequenz der C=C-Schwingung zu geringeren Wellenzahlen verschoben – in Einklang mit den Befunden an 2–4.

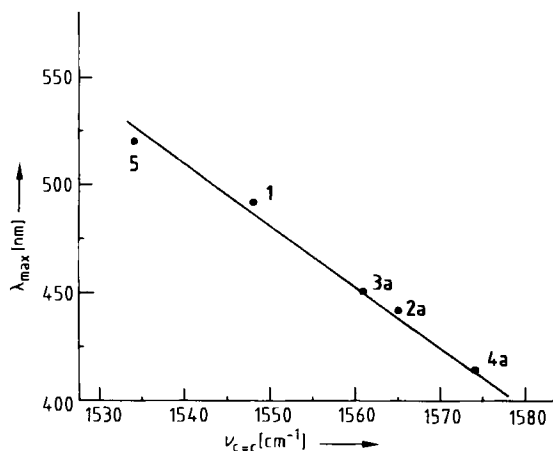


Abb. 1. Beziehung zwischen den C=C-Streckschwingungsfrequenzen und den Absorptionsmaxima bei den Modellverbindungen 1, 2a, 3a, 4a und 5.

Die C=N<sup>+</sup>-Streckschwingungsfrequenz wird durch Protonierung der Dimethylaminogruppen in Nachbarschaft zum Polyengerüst in 2–5 nicht signifikant geändert (Tabelle 1). Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß in Sehpigmenten  $\nu_{C-N}$  unabhängig von  $\lambda_{max}$  ist<sup>[8]</sup>.

Nach unseren Ergebnissen verringert eine positive Ladung in direkter Nachbarschaft zum Retinalpolyen die Ladungsdelokalisierung, was die C=C-Schwingungsfrequenz erhöht. Eine externe positive Ladung nahe dem Alkylidenammonium-Ion (5) erhöht die Ladungsdelokalisierung und die Bindungsalternanz, was zu einer Frequenzerniedrigung der C=C-Streckschwingung führt. Eine externe positive Ladung beeinflusst also nicht nur den angeregten Zustand, sondern auch den Grundzustand.

Nach dem für Bacteriorhodopsin entwickelten Modell der externen Punktladung befindet sich eine negative Ladung nahe dem Cyclohexenteil des Retinalgerüsts, so daß eine Wechselwirkung zwischen Punktladung und Chromophor stattfinden kann. Die von uns untersuchten Modellverbindungen sollten wegen der externen positiven Ladung gegensätzliche Effekte zeigen. Unsere Befunde sind in Einklang mit dem Modell der externen Punktladung und stützen die Annahme, daß die Unterschiede in den C=C-Streckschwingungsfrequenzen von Bacteriorhodopsin und Sehpigmenten einschließlich der photochemischen Zwischenprodukte durch „through space“-Wechselwirkungen von Chromophor und externen negativen Ladungen zustande kommen.

Eingegangen am 4. Mai,  
in veränderter Fassung am 28. Juni 1984 [Z 820]

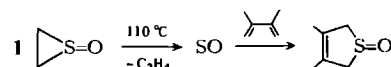
- [1] A. Lewis, J. Spoonhower, R. A. Bogomolni, R. H. Lozier, W. Stoeckenius, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 4462; B. Aton, A. G. Doukas, R. H. Callender, B. Becher, T. G. Ebrey, *Biochemistry* 16 (1977) 2995; K. J. Rothschild, H. Marrero, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 4045; K. Bagley, G. Dollinger, L. Eisenstein, A. K. Singh, L. Zimanyi, *ibid.* 79 (1982) 4972.  
[2] M. A. Marcus, A. Lewis, *Biochemistry* 17 (1978) 4722; R. Callender, B. Honig, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 6 (1977) 33.  
[3] L. Rimai, D. Gill, J. L. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1353; L. Rimai, M. E. Heyde, D. Gill, *ibid.* 95 (1973) 4493; M. Heyde, D. Gill, R. Kilponen, L. Rimai, *ibid.* 93 (1971) 6776.

- [4] B. Honig, U. Dinur, K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. A. Gawinowicz, M. G. Motto, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7084; K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. Arnaboldi, K. Tsujimoto, B. Honig, *ibid.* 102 (1980) 7915.  
[5] M. Sheves, T. Baasov, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1745.  
[6] M. Sheves, T. Baasov, N. Friedman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 77.  
[7] I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Shimokawa, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4759; I. Tabushi, K. Shimokawa, *ibid.* 102 (1980) 5400.  
[8] P. E. Blatz, J. H. Mohler, *Biochemistry* 14 (1975) 2304; H. Kakitani, T. Kakitani, H. Rodman, B. Honig, R. Callender, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3620.

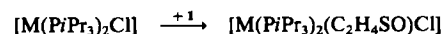
## Stabilisierung von Schwefelmonoxid durch Koordination an Übergangsmetalle\*\*

Von Wolf Dieter A. Schenk\*, Johanna Leißner und Christian Burschka

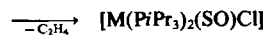
Schwefelmonoxid, SO, ist eines der klassischen, instabilen kleinen Moleküle<sup>[1,2]</sup>; wir berichten hier über seine Stabilisierung durch Einbau in Rhodium- und Iridiumkomplexe. Zwar sind Verbindungen mit einer SO-Brücke zwischen zwei<sup>[3]</sup> und drei<sup>[4]</sup> Metallzentren bekannt, doch sind sie, in Einklang mit ihrer Bildungsweise, eher als oxidierte Sulfidokomplexe anzusehen; die Konstitution zweier Komplexe mit terminalen SO-Liganden<sup>[5,6]</sup> ist noch nicht zweifelsfrei geklärt. Komplexstabilisiertes S<sub>2</sub>O und S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält man durch Oxidation von [(diphos)<sub>2</sub>IrS<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (diphos = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sup>[6,7]</sup>.



Schwefelmonoxid kann in Lösung durch Thermolyse von Thiiran-S-oxid 1 erzeugt<sup>[8]</sup> und z. B. mit 1,3-Dienen abgefangen werden<sup>[9]</sup>. Wir haben SO-Komplexe durch Fragmentierung von 1 in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls hergestellt; SO wird bei seiner Entstehung stabilisiert<sup>[5]</sup>. Setzt man die in Lösung leicht erhältlichen 14-Elektronen-Komplexe 2 und 3<sup>[10]</sup> bei –70 bzw. 0°C mit 1 um, so erhält man die tiefgrünen kristallinen Produkte 4 bzw. 5 (korrekte Elementaranalyse)<sup>[11]</sup>. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch konnten wir bei tiefer Temperatur instabile Zwischenprodukte nachweisen, bei denen es sich vermutlich um Addukte von 1 an die koordinativ ungesättigten Komplexe 2 und 3 handelt.



2, M = Rh; 3, M = Ir



4, M = Rh; 5, M = Ir

Nach spektroskopischen Untersuchungen (Tabelle 1) haben die neuen Verbindungen eine quadratisch-planare Struktur mit *trans*-Anordnung der sperrigen Phosphanliganden und gewinkelter M–S=O-Einheit. Bestätigt wird diese Vorstellung durch die Röntgen-Strukturanalyse des Iridium-Komplexes 5 (Abb. 1). Das Metallatom befindet sich in exakt planarer, nahezu quadratischer Umgebung [Abstand Ir–P 237.1(2), Ir–Cl und Ir–S 223.6(3) pm (Fehlordnung zwischen Cl und S in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c)].

\* Prof. Dr. W. A. Schenk, Dipl.-Chem. J. Leißner, Dr. C. Burschka  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\* Diese Arbeit wurde von den Firmen Ciba-Geigy AG und Degussa AG sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

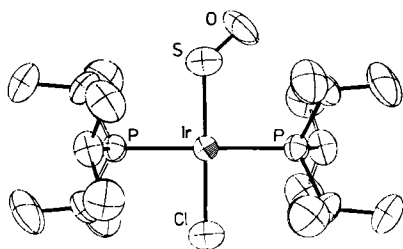


Abb. 1. Struktur des Komplexes 5 im Kristall. Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z=2$ ,  $a=8.128(3)$ ,  $b=9.075(3)$ ,  $c=16.659(4)$  Å,  $\beta=93.18(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.62$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.615$  mg/mm<sup>3</sup>,  $R_1=0.028$  (0.034),  $R_2=0.036$  (0.037) für 1772 (2167) Reflexe ( $I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51005, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die SO-Gruppe [Abstand S-O 132(2) pm, Winkel Ir-S-O 130(1) $^\circ$ ] ist um ca. 20 $^\circ$  aus der Koordinationsebene herausgedreht. Damit sind 4 und 5 mit den entsprechenden SO<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[12]</sup> strukturell eng verwandt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der SO-Komplexe 4 und 5.

Komplex	IR (Nujol) [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta$	<sup>31</sup> P-NMR [D <sub>8</sub> ]Toluol <sup>1</sup> J(Rh-P) [Hz]	MS $m/z$ ( $M^0$ )
4	1075 s $\nu$ (SO), 455 m $\delta$ (RhSO), 341 m $\nu$ (RhCl), 271 m $\nu$ (RhS)	42.4	153	506
5	1071 s $\nu$ (SO), 475 m $\delta$ (IrSO), 337 m $\nu$ (IrCl), 279 m $\nu$ (IrS)	28.1		596

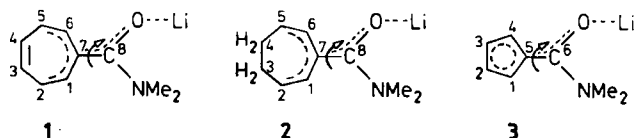
Eingegangen am 24. Mai,  
ergänzt am 31. Juli 1984 [Z 849]

- [1] P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 211 (1933) 150; P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402.
- [2] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer, Berlin 1980, S. 40 ff.
- [3] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3147.
- [4] L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 92 (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 226; A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) 337; I. P. Lorenz, J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 403.
- [5] Agarwala et al. erzeugten SO aus Epithiostilben-S-oxid bei 30 $^\circ$ C in Gegenwart von [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X] (X = Cl, Br) und isolierten Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO)(μ-X)]<sub>2</sub> beschrieben: K. S. Arulsamy, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L51.
- [6] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaeker, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3008.
- [7] G. Schmid, G. Ritter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 645.
- [8] G. E. Hartzell, J. N. Paige, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2616.
- [9] R. M. Dodson, R. F. Sauers, *Chem. Commun.* 1967, 1189.
- [10] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828; H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 93; H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Bekerom, *ibid.* 134 (1977) 237; R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *ibid.* 164 (1979) 353.
- [11] 250 mg (0.5 mmol) [(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> werden in 15 mL Toluol mit 0.4 mL (2.0 mmol) PiPr<sub>3</sub> nach [10] zu 2 umgesetzt. Man kühlt auf -70 $^\circ$ C, setzt 0.06 mL (1.0 mmol) 1 zu und läßt bei dieser Temperatur stehen. Nach drei Tagen scheidet sich 4 in Form tiefgrüner Kristalle ab, die mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 300 mg (59%), Fp = 110 $^\circ$ C (Zers.). Analog erhält man den Ir-Komplex 5 bei 0 $^\circ$ C in 68% Ausbeute als grünschwarze Kristalle, Fp = 155 $^\circ$ C (Zers.).
- [12] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chim. Acta* 47 (1981) 131.

## Leichte Rotation um die exocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in Lithium-α-aminoenolaten: ein Vergleich\*\*

Von Gernot Boche\*, Ferdinand Bosold und Robert Eiben

In den α-Aminoenolaten („Amidenolaten“) 1, 2 und 3 fanden wir erstmals eine leichte Rotation um die exocyclische CC-, Doppelbindung<sup>\*(1)</sup> dieser Verbindungsklasse.



Die 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Lithium-dimethyl-amino(cycloheptatrienyliden)methanolat 1 sind temperaturabhängig (Abb. 1)<sup>[2]</sup>. Bei 39 $^\circ$ C sind die Signale von H<sup>1</sup> und H<sup>6</sup> ( $\delta=5.17$  und 4.93; eine Zuordnung wurde nicht vorgenommen) getrennt, während sie aufgrund der schnellen Rotation um die C<sup>7</sup>C<sup>8</sup>-Bindung bei 70 $^\circ$ C koaleszieren und bei 83 $^\circ$ C zu einem Dublett aufspalten. Für die Rotationsbarriere in 1 errechnet sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie zu  $\Delta G^\ddagger(70^\circ\text{C})=17.5\pm 0.5$  kcal/mol. Ähnlich wurde die Barriere für die Rotation um C<sup>7</sup>C<sup>8</sup> im dihydroanalogen 2 ermittelt ( $\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C})=14.0\pm 0.5$  kcal/mol). Die Rotation um C<sup>5</sup>C<sup>6</sup> in 3 konnte dagegen selbst bei -106 $^\circ$ C nicht eingefroren werden, d.h.  $\Delta G^\ddagger(-106^\circ\text{C}) < 8$  kcal/mol<sup>[3,4]</sup>.

In 2 ist die negative Ladung im gekreuzt konjugierten Pentadienid-Teil stabilisiert, in 3 im Cyclopentadienid-

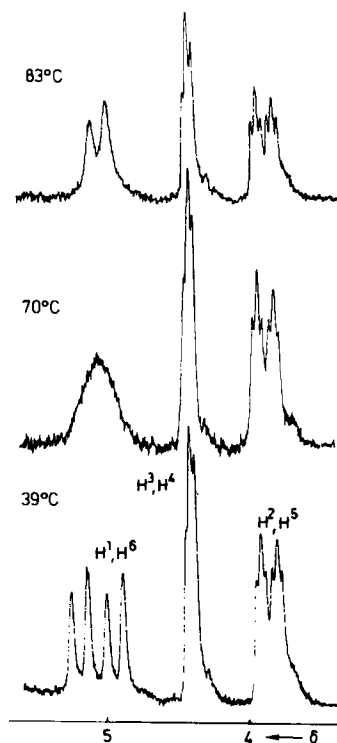


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz) von 1 in [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran (THF) bei 83, 70 und 39 $^\circ$ C.

\* Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dipl.-Chem. R. Eiben  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.