

tionsmaximum^[7] 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**.

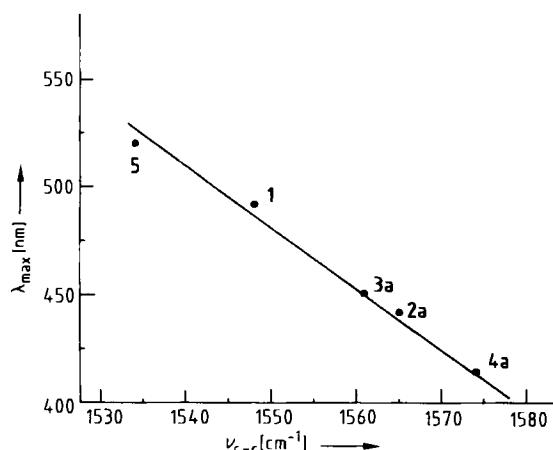


Abb. 1. Beziehung zwischen den C=C-Streckschwingungsfrequenzen und den Absorptionsmaxima bei den Modellverbindungen **1**, **2a**, **3a**, **4a** und **5**.

Die C=N⁺-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 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ unabhängig von λ_{max} ist^[8].

Nach unseren Ergebnissen verringert eine positive Ladung in direkter Nachbarschaft zum Retinalpolyen die Ladung delokalisierung, was die C=C-Schwingungsfrequenz erhöht. Eine *externe* positive Ladung nahe dem Alkyldiammonium-Ion (**5**) erhöht die Ladung delokalisierung 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 Retinalgerüstes, 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 zu stehen kommen.

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

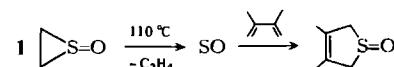
- [1] A. Lewis, J. Spoonhower, R. A. Bogomolni, R. H. Lozier, W. Stoeckenius, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **71** (1974) 4462; B. Aton, A. G. Doukas, R. H. Callender, B. Becher, T. G. Ebrey, *Biochemistry* **16** (1977) 2995; K. J. Rothschild, H. Marrero, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79** (1982) 4045; K. Bagley, G. Dollinger, L. Eisenstein, A. K. Singh, L. Zimanzi, *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.

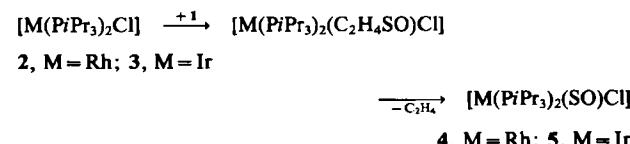
Stabilisierung von Schwefelmonoxid durch Koordination an Übergangsmetalle**

Von *Wolfdieter A. Schenk**, *Johanna Leißner* und *Christian Burschka*

Schwefelmonoxid, SO, ist eines der klassischen, instabilen kleinen Moleküle^[1,2]; wir berichten hier über seine Stabilisierung durch Einbau in Rhodium- und Iridiumkomplexe. Zwar sind Verbindungen mit einer SO-Brücke zwischen zwei^[3] und drei^[4] Metallzentren bekannt, doch sind sie, in Einklang mit ihrer Bildungsweise, eher als oxidierte Sulfidokomplexe anzusehen; die Konstitution zweier Komplexe mit terminalen SO-Liganden^[5,6] ist noch nicht zweifelsfrei geklärt. Komplexstabilisiertes S₂O und S₂O₂ erhält man durch Oxidation von [(diphos)₂IrS₂]⁰ (diphos = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂]^[6,7].



Schwefelmonoxid kann in Lösung durch Thermolyse von Thiiran-S-oxid **1** erzeugt^[8] und z. B. mit 1,3-Dienen abgefangen werden^[9]. Wir haben SO-Komplexe durch Fragmentierung von **1** in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls hergestellt; SO wird bei seiner Entstehung stabilisiert^[5]. Setzt man die in Lösung leicht erhältlichen 14-Elektronen-Komplexe **2** und **3**^[10] bei –70 bzw. 0°C mit **1** um, so erhält man die tiefgrünen kristallinen Produkte **4** bzw. **5** (korrekte Elementaranalyse)^[11]. ³¹P-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.



Nach spektroskopischen Untersuchungen (Tabelle 1) haben die neuen Verbindungen eine quadratisch-planare Struktur mit *trans*-Anordnung der sperrigen Phosphanliganden und gewinkelte 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 (Fehl-ordnung zwischen Cl und S in der Raumgruppe P2₁/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.

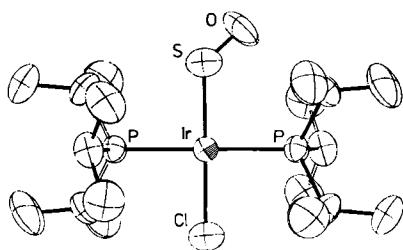


Abb. 1. Struktur des Komplexes 5 im Kristall. Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), $Z=2$, $a=8.128(3)$, $b=9.075(3)$, $c=16.659(4)$ Å, $\beta=93.18(3)$ °, $\rho_{\text{ber}}=1.62$, $\rho_{\text{exp}}=1.615$ mg/mm³, $R_1=0.028$ (0.034), $R_2=0.036$ (0.037) für 1772 (2167) Reflexe ($I_{\text{ob}} \geq 3\sigma(I)$). 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)°] ist um ca. 20° aus der Koordinationsebene herausgedreht. Damit sind 4 und 5 mit den entsprechenden SO_2^- -Komplexen^[12] strukturell eng verwandt.

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

Komplex	IR (Nujol) [cm ⁻¹]	³¹ P-NMR [D_8]Toluol δ	¹ J(Rh-P) [Hz]	MS $m/z (M^+)$
4	1075 s $\nu(\text{SO})$, 455 m $\delta(\text{RhSO})$, 341 m $\nu(\text{RhCl})$, 271 m $\nu(\text{RhS})$	42.4	153	506
5	1071 s $\nu(\text{SO})$, 475 m $\delta(\text{IrSO})$, 337 m $\nu(\text{IrCl})$, 279 m $\nu(\text{IrS})$	28.1		596

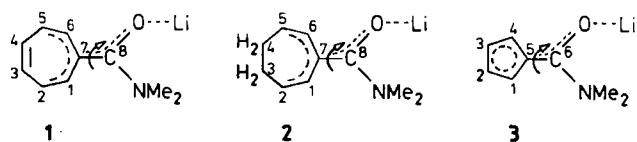
Eingegangen am 24. Mai,
ergänzt am 31. Juli 1984 [Z 849]

- [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°C in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) und isolierten Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{SO})(\mu-\text{X})_2$ beschrieben: K. S. Arulamay, 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. Sowers, *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 Berkem, *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) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ werden in 15 mL Toluol mit 0.4 mL (2.0 mmol) PfP_3 , nach [10] zu 2 umgesetzt. Man kühlt auf -70°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%), $F_p=110^\circ\text{C}$ (Zers.). Analog erhält man den Ir-Komplex 5 bei 0°C in 68% Ausbeute als grünschwarze Kristalle, $F_p=155^\circ\text{C}$ (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“^[1] dieser Verbindungsklasse.



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

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

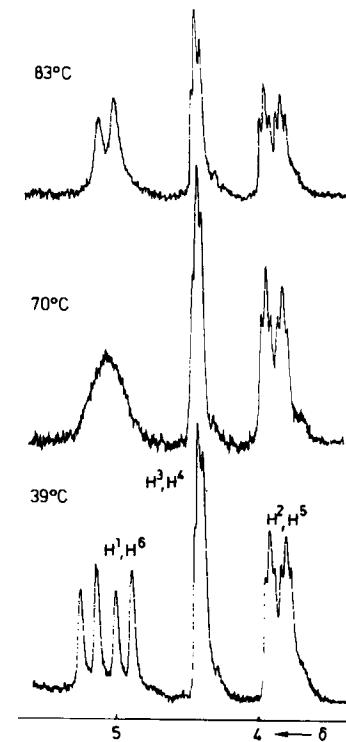


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (100 MHz) von 1 in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ (THF) bei 83, 70 und 39°C.

[*] 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.