

durch ^1H , ^1H -Korrelationsspektroskopie (COSY^[7]) sichtbar.

Die Signale A, J, H und B, I, G des ^1H -homoskalar-korrierten 2D-NMR-Spektrums bei 200 MHz^[8] (Abb. 1) können durch direkte Inspektion den $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Eine stereochemische Feininterpretation der $\delta(^1\text{H})$ -Werte (Tabelle 1) ist beim derzeitigen Stand der Kenntnisse jedoch nicht möglich, d. h. die Bezeichnungen A und J sowie B und I der Resonanzen einer CH_2 -Gruppe können vertauscht werden, ebenso wie A, J, H und B, I, G.

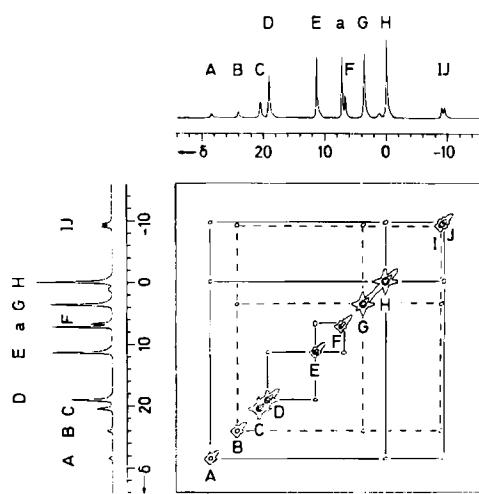


Abb. 1. Homoskalar-korreliertes 2D- ^1H -NMR-Spektrum (COSY 90) einer 0.1 M Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 293 K [8]. Matrixgröße 512×2048 , spektrale Breite in F_1 und F_2 10000 Hz, Meßfrequenz 200.13 MHz, Meßzeit ca. 16 min, Spektrometer: Bruker AM 200. Die Resonanzsignale von **1** sind durch Großbuchstaben gekennzeichnet. a: Benzol.

Die beobachtete Nichtäquivalenz der Methylenprotonen [A, J] und [B, I] ist mit Werten von $\Delta\delta = 38.1$ bzw. 33.2 ungewöhnlich groß. Entsprechende Werte diamagnetischer Verbindungen liegen um den Faktor 100 niedriger^[9]. Die Resonanzen D, E, F können aufgrund ihrer Intensitäten und ihres Kopplungsverhaltens eindeutig der Phenylgruppe zugeordnet werden: F dem Proton in *para*-Stellung, E den *meta*- und D den *ortho*-Protonen. Resonanz C koppelt mit keinem der anderen Signale in Abbildung 1. Daher und aufgrund ihrer relativen Intensität (3 Protonen) wird sie der Methylgruppe am chiralen C-Atom zugeordnet. Dem Wasserstoffatom [K] wird die stark tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 263.1$ zugewiesen. [K] weist von allen Protonen die größte Nähe zum paramagnetischen Zentrum auf.

Die beschriebene Signal-Strukturzuordnung ist unseres Wissens das erste Beispiel einer erfolgreichen 2D-NMR-Korrelation eines paramagnetischen Komplexes. Die 2D-Technik bewährte sich auch bei der Strukturinterpretation der entsprechenden Ni^{II} -Komplexe mit den achiralen Liganden $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}^-$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *cyclo*-Hex, *tBu*)^[10]. Sie ergänzt somit die Palette der zur Strukturuntersuchung paramagnetischer Koordinationsverbindungen geeigneten Methoden. Hierbei wirken sich die extrem kurzen Relaxationszeiten verglichen mit denen diamagnetischer Verbindungen äußerst günstig auf die Meßdauer aus^[11].

Eingegangen am 8. November,
in veränderter Fassung am 14. Dezember 1984 [Z 1063]

- [1] H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.* 82 (1970) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 196.
- [2] W. D. Horrocks, Jr. in G. N. La Mar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm: *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973, S. 127.

- [3] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.

[4] Arbeitsvorschrift (alle Arbeiten unter Argon in entgasten und wasserfreien Lösungsmitteln): 37.7 g (0.16 mol) *R*-(+)-*P,P*-Diethylthiophosphinsäure-*N*- α -methylbenzylamid (aus Diethylthiophosphorylbromid und *R*-(+)- α -Methylbenzylamin in Toluol, $\delta(^3\text{P}) = 73$, $\text{Fp} = 49.5^\circ\text{C}$) in 200 mL Toluol werden mit 100 mL einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühl auf Raumtemperatur und versetzt mit 10 g (0.08 mol) wasserfreiem NiCl_2 . Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird LiCl abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand zunächst aus Ligroin (100–150°C)/Toluol (3 : 1), dann aus Ligroin (100–150°C) kristallisiert. Dunkelgrüne Kristalle, $\text{Fp} = 57$ –60°C, Ausbeute 19.5 g (46%), $[\alpha]_D^{20} = 183.9$ ($c = 0.68$, Toluol).

- [5] D. H. Gerlach, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3457.
- [6] a) R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6104; b) S. S. Eaton, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1446.

[7] COSY=Correlated Spectroscopy: Impulsfolge $[D_1 - \pi/2(x) - t_1 - \pi/2(x) - t_2]$. D_1 entspricht der Zeit, die zur Einstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung erforderlich ist. t_1 ist variabel und wird bestimmt durch Datenzahl und spektrale Breite, t_2 schließlich entspricht der Aufnahmezeit des normalen 1D-NMR-Spektrums. Die Datennmatrix betrug $512(t_1) \times 2048(t_2)$ Punkte. Die FID-Signale wurden in beiden Richtungen mit einer Sinusglackenfunktion multipliziert. Nach der Fouriertransformation betrug die Auflösung in F_1 - und F_2 -Richtung 9.8 Hz bei einer spektralen Breite von jeweils 10000 Hz.

[8] Resonanz K kann im 2D-NMR-Experiment nicht berücksichtigt werden, da eine Aufweitung des Meßbereichs von 10000 auf 60000 Hz zu einem zu hohen Verlust an digitaler Auflösung führt.

- [9] a) W. B. Jennings, *Chem. Rev.* 75 (1975) 307; b) W. Peters, G. Häggle, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 96.

[10] W. Peters, M. Fuchs, W. Kuchen, unveröffentlicht.

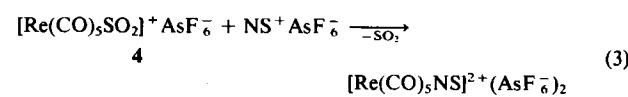
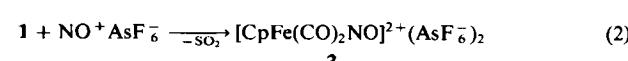
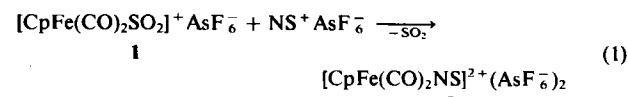
[11] Im Falle der von uns untersuchten paramagnetischen Komplexe kann D_1 (siehe COSY-Impulsfolge) auf Zeiten $\leq 10^{-3}$ gesetzt werden, ohne daß Informationsverluste auftreten. Die Messung entsprechender diamagnetischer Verbindungen erfordert dagegen D_1 -Zeiten zwischen 1 und 5 s.

Kationische Thionitrosyl- und Nitrosyl-Komplexe**

Von Gabriele Hartmann und Rüdiger Mews*

Verglichen mit der nahezu unüberschaubaren Zahl der Nitrosylkomplexe erscheint die Menge der bisher eindeutig charakterisierten Organometall-Thionitrosylkomplexe^[1,2] recht bescheiden. Der Hauptgrund dafür ist im Fehlen einer generellen Synthesemethode zu sehen^[2]. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß analog zum Nitrosyl^[3] das Thionitrosylkation^[4] in Form des stabilen Hexafluoroarsenats oder -antimonats durchaus einen allgemeineren Zugang zu derartigen Komplexen bieten könnte.

Das Komplexbildung des Salzes **1**^[5] reagiert mit NS^+ -bzw. NO^+ -Salzen unter Bildung der Thionitrosyl- bzw. Nitrosylkomplex-Dikationen der Salze **2** bzw. **3**. Analog setzt sich **4**^[6] mit $\text{NS}^+\text{AsF}_6^-$ zu **5** um, nicht jedoch mit $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$.



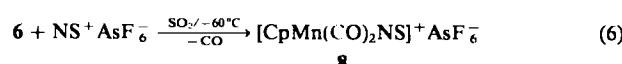
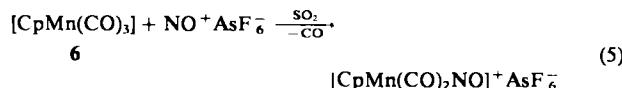
[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. G. Hartmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Reaktionen (1)-(3) verlaufen quantitativ. Auf den ersten Blick erscheint die Umsetzung von Kationen mit Kationen zu Dikationen widersinnig; mit den Bindungsverhältnissen in SO_2 -Komplexen wie 1 oder 4^[5-8] läßt sich der Reaktionsablauf jedoch durchaus deuten. Den Hauptbeitrag zur Metall-Schwefel-Bindung leistet die π -Rückbindung vom Metall zum Liganden. Da SO_2 nur ein schwacher π -Acceptor ist, sollten stärkere π -Säuren - z. B. NS^+ oder NO^+ - diesen Liganden verdrängen. 4 reagiert nicht mit $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$ [Gl. (4)]; das zeigt, daß für derartige Umsetzungen die σ -Donorfähigkeit der Liganden (die von NS^+ ist größer als die von NO^+) von Bedeutung ist.

NO^+ kann auch komplexbundenes CO substituieren^[3, 9, 10].



In flüssigem SO_2 verläuft der Austausch nach Gleichung (5) bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute, während sich 8 nahezu quantitativ bereits bei -60°C bildet. Da 8 jedoch leicht CO eliminiert, gelingt es nicht, die Verbindung in analysenreiner Form zu erhalten^[11]. Über die Ligandeneigenschaften von NS^+ verglichen mit denen von NO^+ konnten aufgrund der vorliegenden Daten^[2] bisher keine eindeutigen Aussagen gemacht werden. Aus dem Vergleich der IR-Spektren von $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{NO}]^{[9, 12]}$ und $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{NS}]^{[13]}$ wurde geschlossen (siehe Tabelle 1), daß der NS^+ -Ligand der bessere π -Acceptor ist, ebenso aus Photoelektronen-Spektren und theoretischen Untersuchungen^[14]. Jedoch ist NS^+ der bessere σ -Donor^[14]. Gehen wir in der Reihe der $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}$ -Komplexe ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$) mit den d⁶-Zentralatomen von M=Chrom(0) über Mangan(I) zu Eisen(II), so nimmt die π -Donorfähigkeit des Zentralatoms stark ab, $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NX})$ verschieben sich stark zu höheren Wellenzahlen. Die IR-Spektren von 2 bzw. 3 zeigen die höchsten Frequenzen $\nu(\text{NS})$ und $\nu(\text{NO})$ für Organometallverbindungen. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen liegen in den Nitrosylkomplex-Kationen von 3 bzw. 7 deutlich höher als in den entsprechenden Thionitrosylkomplex-Kationen von 2 bzw. 8, ein Hinweis auf die größere π -Acidität von NO^+ .

Tabelle 1. Ausgewählte IR-Daten der Komplexe $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}(\text{AsF}_6^-)$ (Nujol- oder Kel-F-Verreibungen) [cm^{-1}].

$[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}$	$\text{X}=\text{O}$		$\text{X}=\text{S}$	
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NS})$	$\nu(\text{CO})$
Chrom(0) [9, 12]	1706	2020/1946	1154	2023/1963 [13]
Mangan(I)	7 1878 sh/1838 vs	2114/2075 8 1284 (2108/2070)		
Eisen(II)	3 1982	2198/2183 2 1388	2178/2165	

Ein Vergleich der IR-Daten (Tabelle 1) bestätigt die Vermutung, daß das Acceptorvermögen von NS^+ verglichen mit dem von NO^+ von der Ladungsdichte im Komplex abhängt^[15].

Arbeitsvorschrift:

In einer Trockenbox werden getrennt exakt äquimolare Mengen (1-2 mmol) der Übergangsmetallkomplexe 1, 4, 6 und der NO^+ - oder NS^+ -Salze in eine zweischenklige Apparatur eingewogen, danach wird an einer Vaku-

umapparatur zu beiden Substanzen gleichzeitig SO_2 (15 mL) bei -196°C kondensiert, und die Lösungen werden bei -60°C vereinigt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 12 h gerührt (für 5: 3 d) und das Lösungsmittel entfernt. 2, 3, 5 und 7 verbleiben fast quantitativ als analysenreine Rückstände [16]. 8 wird bei -60°C synthetisiert und das Lösungsmittel bei -40°C im Vakuum entfernt [17].

Für Umsetzungen mit Nitrosyl- und Thionitrosyl-Salzen scheint SO_2 besonders geeignet zu sein; die Lösungsmittel CH_3CN [6] bzw. CH_2Cl_2 [13] können leicht zu Austausch- bzw. Zersetzungreaktionen führen.

Eingegangen am 21. März 1984,
in veränderter Fassung am 15. Januar 1985 [Z 767]

- [1] M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 365.
- [2] H. W. Roesky, K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 337.
- [3] Zum Beispiel K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 14 (1975) 317; N. G. Connally, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 6 (1972) 47.
- [4] a) O. Glemser, W. Koch, *Angew.-Chem.* 83 (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 127; An. Asoc. Quim. Argent. 59 (1971) 127; b) R. Mews, *Angew. Chem.* 88 (1976) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 691.
- [5] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1234.
- [6] R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640; das Salz 5 wurde bereits auf anderem Wege hergestellt: R. Mews, C. S. Liu, *ibid.* 95 (1983) 156 bzw. 22 (1983) 158.
- [7] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. C. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.
- [8] Vgl. auch P. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. J. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* 46 (1981) 47; C. Burschka, F. E. Baumann, W. A. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 191.
- [9] E. O. Fischer, H. Strametz, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 278.
- [10] N. G. Connally, L. F. Dahl, *Chem. Commun.* 1970, 880; in [9] und [10] ist die Synthese von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+\text{PF}_6^-$ beschrieben.
- [11] Nitrosyl- und Thionitrosyl-Salze reagieren in flüssigem SO_2 auch bei tiefen Temperaturen z. B. mit den Hexacarbonylen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (R. Mews, unveröffentlicht) zu bisher nicht eindeutig charakterisierten Produkten.
- [12] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 598.
- [13] B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2247; T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3548.
- [14] J. L. Hubbard, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1388.
- [15] M. Herberhold, P. D. Smith, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 79.
- [16] Die Elementaranalysen der Verbindungen 2, 3, 5 und 7 stimmten gut mit den berechneten Werten überein. 2: altrosa Festkörper, schwerlöslich in SO_2 , Zers. 172°C ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3130 m, 2178/2165 vs, 2118 sh, 2080 m, 2020 m, 1429 s, 1420 s, 1388 vs, 1362 sh, 1338 sh, 1252/1250 w, 1118 s, 1019 w, 1010 w, 880 s, 700 vs, 604 sh, 570 sh, 545 vs, 528 vs, 453 w, 438 w, 390 vs, 366 w, 320 w cm^{-1} . 3: gelbgrüner Festkörper, Zers. 137°C ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3128 s, 2198 vs, 2183 vs, 2140 sh, 2120 vw, 1982 vs, 1978 sh, 1963 sh, 1429 m, 1418 m, 1110 w, 884 m, 699 vs, 598 s, 568 s, 552 sh, 475 vw, 420 sh, 390 vs cm^{-1} . 5: hellroter Festkörper, schwerlöslich in SO_2 , Zers. 136°C ; IR (Nujol-Verreibung): 2220 vs, 2200 w, 2178 sh, 2160 vs, 2068 m, 2038 sh, 1370 vs, 700 vs, 542 m, 522 m, 488 w, 392 vs, 318 vw cm^{-1} . 7: hellgrüner Festkörper, Zers. 136°C ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 2114 vs, 2075 vs, 1878 sh, 1838 vs, 1430 w, 1420 w, 1120 vw, 1022 vw, 869 m, 700 vs, 680 sh, 658 m, 628 s, 530 w, 395 vs cm^{-1} .
- [17] 8: hellbrauner Festkörper; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3120 w, 2108 vs, 2070 vs, 1430 w, 1284 vs, 865 w, 700 vs, 672 w, 588 w, 568 w, 555 sh, 390 vs cm^{-1} . Die Elementanalyse von 8 zeigt stets einen Formelanteil von $\text{C} < 7$; N und S sind immer im Verhältnis 1:1 enthalten. Bei langerem Verweilen in Lösung bei höherer Temperatur eliminiert 8 quantitativ CO unter Bildung eines in flüssigem SO_2 unlöslichen Festkörpers.

Zum Mechanismus der Purpurogallinbildung: Ein Addukt aus 3-Hydroxy-*o*-benzochinon und 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon

Von Walter Dürckheimer* und Erich F. Paulus
Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Purpurogallin 1, das glykosidisch gebunden in der Natur vorkommt, entsteht bei der Oxidation von Pyrogallol in

[*] Dr. W. Dürckheimer, Dr. E. F. Paulus
Hoechst Aktiengesellschaft, Pharma-Synthese
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80