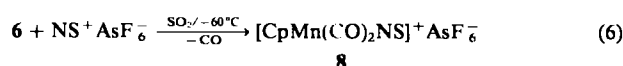
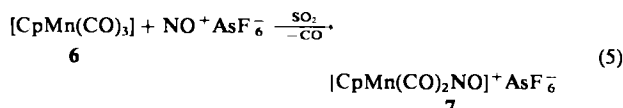


Die Reaktionen (1)–(3) verlaufen quantitativ. Auf den ersten Blick erscheint die Umsetzung von Kationen mit Kationen zu Dikationen widersinnig; mit den Bindungsverhältnissen in SO₂-Komplexen wie **1** oder **4**^[5–8] läßt sich der Reaktionsablauf jedoch durchaus deuten. Den Hauptbeitrag zur Metall-Schwefel-Bindung leistet die π -Rückbindung vom Metall zum Liganden. Da SO₂ nur ein schwacher π -Acceptor ist, sollten stärkere π -Säuren – z. B. NS⁺ oder NO⁺ – diesen Liganden verdrängen. **4** reagiert nicht mit NO⁺AsF₆[–] [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 komplexgebundenes CO substituieren^[3,9,10].



In flüssigem SO₂ 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 [CpCr(CO)₂NO]^[9,12] und [CpCr(CO)₂NS]^[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 [CpM(CO)₂NX]ⁿ⁺-Komplexe (X=O, 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 [CpM(CO)₂NX]ⁿ⁺(AsF₆[–])_n (Nujol- oder Kel-F-Verreibungen) [cm^{–1}].

[CpM(CO) ₂ NX] ⁿ⁺	X=O		X=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 zweiseitenklige Apparatur eingewogen, danach wird an einer Vaku-

umapparatur zu beiden Substanzen gleichzeitig SO₂ (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 SO₂ besonders geeignet zu sein; die Lösungsmittel CH₃CN [6] bzw. CH₂Cl₂ [13] können leicht zu Austausch- bzw. Zersetzungsreaktionen 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. Connelly, *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. Connelly, L. F. Dahl, *Chem. Commun.* 1970, 880; in [9] und [10] ist die Synthese von [CpMn(CO)₂NO]⁺PF₆[–] beschrieben.
- [11] Nitrosyl- und Thionitrosyl-Salze reagieren in flüssigem SO₂ auch bei tiefen Temperaturen z. B. mit den Hexacarbonylen M(CO)₆ (M=Cr, Mo, 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. Greenhough, 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 SO₂, 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 SO₂, 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 Elementaranalyse von **8** zeigt stets einen Formelanteil von C<7; N und S sind immer im Verhältnis 1:1 enthalten. Bei längerem Verweilen in Lösung bei höherer Temperatur eliminiert **8** quantitativ CO unter Bildung eines in flüssigem SO₂ unlöslichen Festkörpers.

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

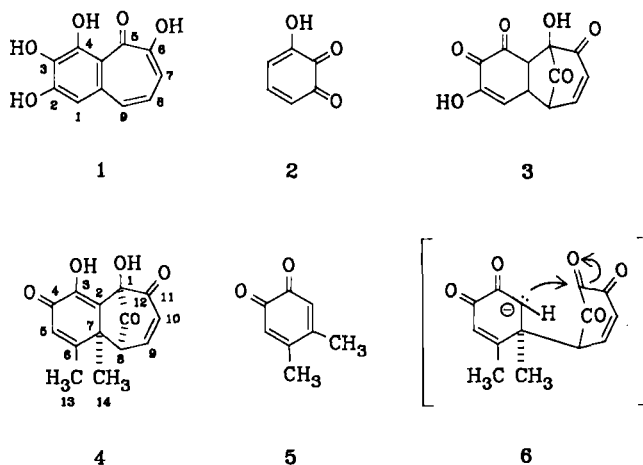
Von Walter Dürckheimer* und Erich F. Paulus

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 8003 20, D-6230 Frankfurt am Main 80

Wasser. Die Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus haben weitgehend spekulativen Charakter. Salfeld^[1] und Horner et al.^[2] postulierten eine aus zwei Molekülen 3-Hydroxy-*o*-benzochinon 2 entstehende Zwischenstufe 3, die bis jetzt nicht isoliert wurde. Ältere Untersuchungen^[3] ergaben, daß Pyrogallol mit den verschiedensten Oxidationsmitteln in Wasser 3-Hydroxy-*o*-benzochinon 2 bildet, das in situ mit sich selbst oder mit einem *o*-Chinon, das mindestens eine unsubstituierte Doppelbindung enthält, rasch zu Dihydroxybenzotropolonen vom Purpurogallintyp weiterreagiert^[2].



Wir konnten nun das Addukt 4 aus 2 und 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon 5 synthetisieren. 4 weist eine weitgehende Strukturanalogie zur postulierten Zwischenstufe 3 auf und stützt somit die früher entwickelten Vorstellungen zum Ablauf der Purpurogallinbildung^[4]. Die Struktur von 4 wurde anhand der Spektren^[5] und durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1). Die relativ kleine Standardabweichung der Bindungslängen und die Güte der Strukturbestimmung lassen den Schluß zu, daß die Bindung C07–C08 (1.568(2) Å) besonders labil ist und daß deren Öffnung zur Weiterreaktion führen könnte.

