

men) und Behandlung mit methanolischer LiN₃-Lösung lieferte wie beschrieben [4] das gewünschte Pentazol.

- [13] Das Signal des markierten ¹⁵N≡¹⁴N erscheint als scharfe Linie bei δ = -70.1, in guter Übereinstimmung mit [7]. Es wird echt-gelöstem N₂ zugeordnet und wegen der geringen Konzentration nur mit markierter Substanz beobachtet. Die breite N₂-Absorption mit Zentrum bei δ = -73 in Abbildung 1 und Abbildung 2b rührt vermutlich von gasförmigem N₂ in Mikrobälchen und der damit verbundenen lokalen Feldinhomogenität her.
- [14] J. Dorie, B. Mechin, G. Martin, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 229. Die publizierten chemischen Verschiebungen wurden auf CH₃¹⁵NO₂ als ext. Standard umgerechnet.
- [15] Die ¹⁵N-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AM-400-w.b.-Spektrometer bei 40.56 MHz in 20 mm-Probenröhrchen mit Cr(acac)₃ als Relaxationsreagens gemessen (AT = 0.8 s, α = 23°, ohne ¹H-Entkopplung).

Dischwefelmonoxid als Komplexligand – Herstellung und Molekülstruktur von (η⁵-C₅Me₅)Mn(CO)₂(S₂O)]⁺

Von Max Herberhold*, Bertram Schmidkonz, Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Freies Dischwefelmonoxid, S₂O, ist in der Gasphase unterhalb 1 Torr einige Tage beständig; es zersetzt sich zu SO₂ und Polyschwefeloxiden^[1]. Wie das isovalenzelektronische SO₂ ist es gewinkelt^[1].



Als Komplexligand kann S₂O bei der Oxidation von S₂-Liganden entstehen. Aus den bisher bekannten drei S₂O-Komplexen lassen sich jedoch nur unzureichende Schlüsse über die koordinativen Eigenschaften von S₂O ableiten, weil für die einkernigen Komplexe 1^[2] und 2^[3] keine Strukturuntersuchungen vorliegen, der röntgenographisch gesicherte Zweikernkomplex 3^[4] aber S₂O-Brücken enthält.

[(dppe)₂Ir(S₂O)]Cl 1, dppe: Bis(diphenylphosphino)ethan

[Cp₂Nb(S₂O)]Cl 2, Cp: η⁵-Cyclopentadienyl

[Mo(S₂O)(S₂C-NEt₂)₂]₂ 3

Wir haben durch Umsetzung des Tetrahydrofuran(THF)-stabilisierten Komplexfragments [Cp^{*}Mn(CO)₂] (Cp^{*} = η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl), das bei der Photolyse von 4 in THF entsteht^[5], mit Schwefel im Überschuß einen braunen Dischwefelkomplex 5 hergestellt und ihn durch Luftoxidation in rotes 6 umgewandelt^[6]. Der einkernige Neutralkomplex 6 ist eine geeignete Modellverbindung, die Aussagen über den Liganden S₂O ermöglicht.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen IR- und NMR-Daten der Komplexe 4–6 zusammengestellt. Nach den Kraftkonstanten k(CO) der Carbonylschwingungen, die sich aus den ν(CO)-Frequenzen errechnen lassen, nimmt

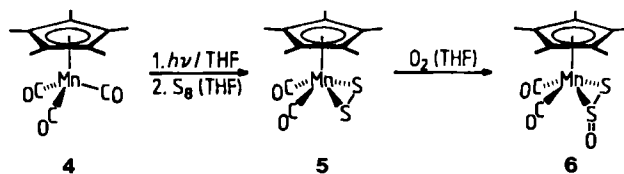


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 4–6.

	4	5	6
IR			
ν(CO) [cm ⁻¹] [a]	2002 s 1917 vs	1993 vs 1946 vs	2000 vs 1952 vs
k(CO) [N·cm ⁻¹] [b]	15.28	15.67	15.77
¹ H-NMR [c]			
δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	1.85	1.76	1.71
¹³ C-NMR [c]			
δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	10.2	9.8	9.3
δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	95.4	102.0	100.9

[a] In THF. [b] Berechnet nach F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4432. [c] In CDCl₃, 0°C.

die Rückbindung vom Metall zu den CO-Liganden ab, wenn eine CO-Gruppe in 4 durch S₂ oder S₂O ersetzt wird. Bei S₂ ist der Acceptorcharakter höher als bei CO; dies hatte sich schon bei einer früheren Untersuchung an [CpRe(CO)₂S₂]^[7] ergeben. Offensichtlich kann S₂ mehr Ladung aus dem Komplexfragment [Cp^{*}Mn(CO)₂] abziehen als Kohlenmonoxid. Ein weiterer, wenn auch geringerer Anstieg in der Acceptorkapazität tritt auf, wenn der Ligand S₂ zu S₂O oxidiert wird.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 6 (Abb. 1) ist der Ligand Dischwefelmonoxid über beide Schwefelatome an das Metall koordiniert. Die Mn–S-Bindungen sind lang und etwas unterschiedlich, wobei das den Sauerstoff tragende, zentrale Atom S(2) pyramidale Umgebung hat und

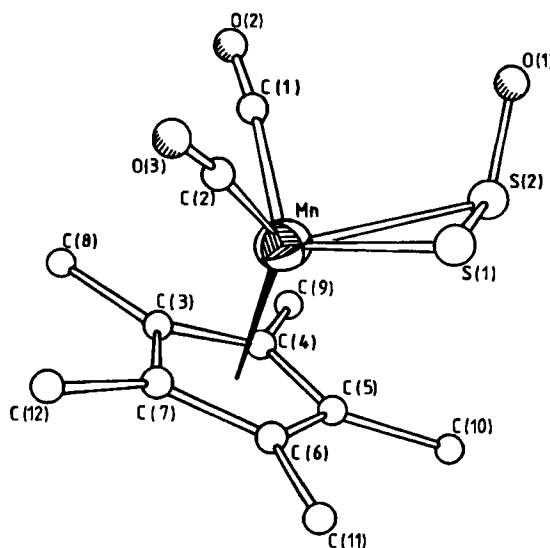


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. Pb₂C₂, Z = 4, a = 843.1(4), b = 1229.9(4), c = 1394.3(1.1) pm; R_{int} = 0.139, R_{aniso} = 0.056, R_w = 0.048. – Ausgewählte Strukturdaten ([pm] bzw. [°]): Mn–S(1) 232.8(5), Mn–S(2) 240.0(5), S(1)–S(2) 201.3(8), S(2)–O(1) 152.1(13); S(1)–Mn–S(2) 50.4(2), Mn–S(1)–S(2) 66.7(2), Mn–S(2)–S(1) 63.0(2), Mn–S(2)–O(1) 114.6(5), S(1)–S(2)–O(1) 117.4(6). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51386, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. B. Schmidkonz
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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

weiter vom Metall entfernt ist als das terminale S(1). Die S—S-Achse liegt in erster Näherung parallel zur Ringebene des Cp*-Liganden. Das Sauerstoffatom des S₂O-Liganden ist vom Cp*-Ring abgewandt; der Diederwinkel S₂O/C₅Me₅ beträgt 54.3°. Im Vergleich zum freien S₂O sind im Komplex **6** sowohl die koordinierte S—S-Bindung als auch die S—O-Bindung aufgeweitet, während der Winkel SSO unverändert bleibt. Der S—S-Abstand (201.3(8) pm) ist in **6** allerdings noch deutlich kürzer als bei den S₂O-Brücken in **3** (Mittelwert 210.0(5) pm), die versuchsweise als S₂O-Anionen in einem Molybdän(III)-Komplex interpretiert wurden^[4]. Im Mangankomplex **6** kann S₂O als seitlich π -gebundener Ligand aufgefaßt werden.



Schema 1. Links: Ausschnitt aus **6**, rechts: Ausschnitt aus [CpMn(CO)₂(SO₂)] **7** [8].

Dagegen ist der Ligand SO₂ in **7** nur über das zentrale Schwefelatom gebunden. Aufgrund der trigonal-planaren Schwefelumgebung und des kurzen Mn—S-Abstandes müssen für die Mn—S-Bindung Mehrfachbindungsanteile angenommen werden^[8,9]. Die SO₂-Ebene steht senkrecht zur Ringebene des Cp-Liganden. Die S—O-Abstände sind gegenüber dem freien SO₂ etwas verkürzt, und der Winkel OSO ist verkleinert^[8].

Eingegangen am 8. März,
in veränderter Fassung am 3. April 1985 [Z 1209]

- [1] a) P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402; b) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), Springer, Berlin 1980, S. 40ff.
- [2] G. Schmid, G. Ritter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 645.
- [3] J. E. Hoots, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3130.
- [4] J. Dirand-Colin, M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Less Common Met.* 54 (1977) 91.
- [5] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C57; b) J. D. Korp, I. Bernal, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* 117 (1984) 434; c) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55, Ref. 11.
- [6] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 600 mg (2.2 mmol) **4** in 150 mL wasserfreiem, N₂-gesättigtem THF wird so lange mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q700 Original Hanau) bestrahlt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **4** verschwunden sind (ca. 3 h). Nach Zugabe von 200 mg (6.3 mmol) Schwefel wird 1 h gerührt, wobei die ursprünglich weinrote Lösung schmutzig grün wird. Dann wird 30 min lang Luft durch die Lösung geleitet und weitere 5–8 h an Luft gerührt. Die nun braunrote Lösung wird zur Trockne gebracht und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Silicagel (CCR 60 Grace, 20 \times 1.5 cm) getrennt. Zunächst wird mit Pentan ausgewaschen, anschließend werden schwefelhaltige Komplexe (einschließlich **5**) als grünbraune Zone mit CH₂Cl₂ und **6** als rote Zone mit THF eluiert. Kristallisation aus THF/Diethylether bei –78°C ergibt 150 mg (21%) rote Kristalle von **6**, die sich bei 140–145°C zersetzen. – IR (KBr) 1995 (vs), 1950 (vs) ($\nu(\text{CO})$), 1056 (m) ($\nu(\text{SO})$), 546 (m) ($\nu(\text{SS})$) cm^{–1}. – FD-MS: m/z 326 (M^+). – EI-MS: m/z 326 (4%, M^+), 310 (6%, Cp*Mn(CO)₂S⁺), 270 (36%, Cp*Mn(S₂O)⁺), 254 (16%, Cp*MnS⁺), 238 (3%, Cp*MnSO⁺), 222 (37%, Cp*MnS⁺), 206 (17%, Cp*MnO⁺), 190 (4%, Cp*Mn⁺), 119 (100%, C₅H₅⁺). – Korrekte Elementaranalyse (C, H, O, S, Mn).
- [7] a) M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1000; b) M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker, K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1199.
- [8] C. Barbeau, R. J. Dubey, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3684.
- [9] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 228.

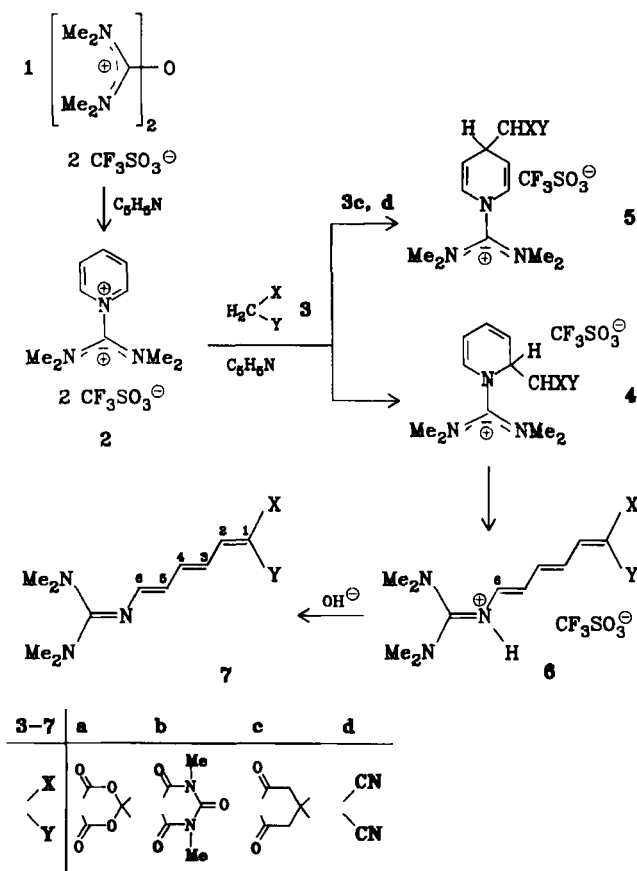
Azahexamethinneutrocyanine aus einem N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz**

Von Gerhard Maas* und Bernhard Feith

Nucleophile Ringöffnungen von quartären Pyridiniumsalzen, die sich an eine α -Addition des Nucleophils anschließen, haben immer dann Aussicht auf Erfolg, wenn sich am N-Atom des Heterocyclus ein stark elektronenziehender Substituent befindet^[1]. Kationsubstituierte Pyridiniumsalze scheinen – mit Ausnahme eines (2-Pyridinio)pyridinium-Salzes^[2] – bisher nicht für solche Umwandlungen benutzt worden zu sein.

Wie wir nun fanden, wird das aus dem „Dikationether“-Salz **1**^[3] und Pyridin leicht zugängliche N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz **2** von den Anionen aktiver Methylenverbindungen **3** ebenfalls am α -C-Atom angegriffen, wobei sich der Ring des Primärprodukts **4** wie üblich spontan zu **6** öffnet. Für das isolierte **6b** wurde die N-Protonierung durch eine schwache vicinale Kopplung mit H-6 belegt. Mit Basen lassen sich die tieffarbigen Azaneutrocyanine **7a–d** freisetzen. Deren all-*trans*-Konfiguration wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **7a** ausgewiesen (siehe Abb. 1) und folgt auch aus den Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H,H}}$, die sich – soweit erkennbar – um weniger als 1.5 Hz unterscheiden (siehe Tabelle 1).

Die Produkte der γ -Addition am Pyridiniumring, **5c** und **5d**, konnten NMR-spektroskopisch in den Reaktionslösungen nachgewiesen werden. Unter kinetischer Kontrolle



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. B. Feith
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Dikationether, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 8. Mitteilung: G. Maas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, im Druck.