

men) und Behandlung mit methanolischer LiN<sub>3</sub>-Lösung lieferte wie beschrieben [4] das gewünschte Pentazol.

- [13] Das Signal des markierten <sup>15</sup>N≡<sup>14</sup>N erscheint als scharfe Linie bei δ = -70.1, in guter Übereinstimmung mit [7]. Es wird echt-gelöstem N<sub>2</sub> zugeordnet und wegen der geringen Konzentration nur mit markierter Substanz beobachtet. Die breite N<sub>2</sub>-Absorption mit Zentrum bei δ = -73 in Abbildung 1 und Abbildung 2b rührt vermutlich von gasförmigem N<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub><sup>15</sup>NO<sub>2</sub> als ext. Standard umgerechnet.
- [15] Die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AM-400-w.b.-Spektrometer bei 40.56 MHz in 20 mm-Probenröhrchen mit Cr(acac)<sub>3</sub> als Relaxationsreagens gemessen (AT = 0.8 s, α = 23°, ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung).

## Dischwefelmonoxid als Komplexligand – Herstellung und Molekülstruktur von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O)]\*\*

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

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Freies Dischwefelmonoxid, S<sub>2</sub>O, ist in der Gasphase unterhalb 1 Torr einige Tage beständig; es zersetzt sich zu SO<sub>2</sub> und Polyschwefeloxiden<sup>[1]</sup>. Wie das isovalenzelektronische SO<sub>2</sub> ist es gewinkelt<sup>[1]</sup>.



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

[(dppe)<sub>2</sub>Ir(S<sub>2</sub>O)]Cl 1, dppe: Bis(diphenylphosphino)ethan

[Cp<sub>2</sub>Nb(S<sub>2</sub>O)]Cl 2, Cp: η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl

[Mo(S<sub>2</sub>O)(S<sub>2</sub>C-NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 3

Wir haben durch Umsetzung des Tetrahydrofuran(THF)-stabilisierten Komplexfragments [Cp\*<sup>\*</sup>Mn(CO)<sub>2</sub>] (Cp\* = η<sup>5</sup>-Pentamethylcyclopentadienyl), das bei der Photolyse von 4 in THF entsteht<sup>[5]</sup>, mit Schwefel im Überschub einen braunen Dischwefelkomplex 5 hergestellt und ihn durch Luftoxidation in rotes 6 umgewandelt<sup>[6]</sup>. Der einkernige Neutralkomplex 6 ist eine geeignete Modellverbindung, die Aussagen über den Liganden S<sub>2</sub>O 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

[\*] 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.

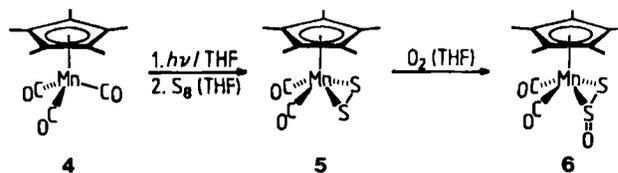


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 4–6.

	4	5	6
IR			
ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ] [a]	2002 s 1917 vs	1993 vs 1946 vs	2000 vs 1952 vs
<i>k</i> (CO) [N·cm <sup>-1</sup> ] [b]	15.28	15.67	15.77
<sup>1</sup> H-NMR [c]			
δ(C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	1.85	1.76	1.71
<sup>13</sup> C-NMR [c]			
δ(C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	10.2	9.8	9.3
δ(C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	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 CDCl<sub>3</sub>, 0°C.

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

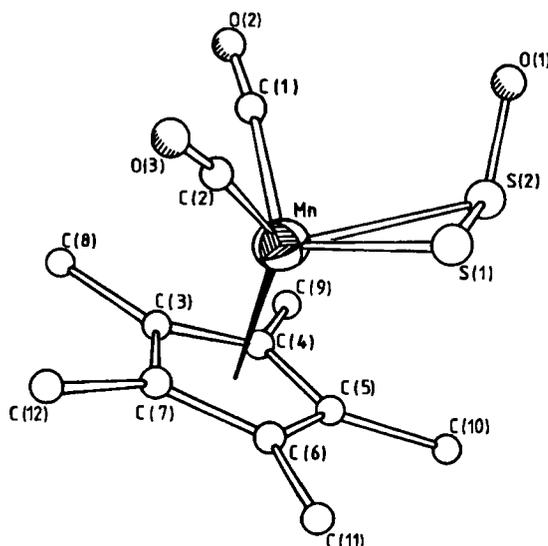


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. Pbn2<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sup>v</sup>, Z = 4, a = 843.1(4), b = 1229.9(4), c = 1394.3(1.1) pm; R<sub>iso</sub> = 0.139, R<sub>anis</sub> = 0.056, R<sub>w</sub> = 0.048. – Ausgewählte Strukturdaten (fpm bzw. [°]): Mn–S(1) 232.8(5), Mn–S(2) 240.0(5), S(1)–S(2) 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.

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 S<sub>2</sub>O-Liganden ist vom Cp\*-Ring abgewandt; der Diederwinkel S<sub>2</sub>O/C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> beträgt 54.3°. Im Vergleich zum freien S<sub>2</sub>O 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 S<sub>2</sub>O-Brücken in **3** (Mittelwert 210.0(5) pm), die versuchsweise als S<sub>2</sub>O-Anionen in einem Molybdän(III)-Komplex interpretiert wurden<sup>[4]</sup>. Im Mangankomplex **6** kann S<sub>2</sub>O als seitlich  $\pi$ -gebundener Ligand aufgefaßt werden.



Schema 1. Links: Ausschnitt aus **6**, rechts: Ausschnitt aus [CpMn(CO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)] **7** [8].

Dagegen ist der Ligand SO<sub>2</sub> 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<sup>[8,9]</sup>. Die SO<sub>2</sub>-Ebene steht senkrecht zur Ringebene des Cp-Liganden. Die S–O-Abstände sind gegenüber dem freien SO<sub>2</sub> etwas verkürzt, und der Winkel OSO ist verkleinert<sup>[8]</sup>.

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. 40 ff.
- [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, N<sub>2</sub>-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 × 1.5 cm) getrennt. Zunächst wird mit Pentan ausgewaschen, anschließend werden schwefelhaltige Komplexe (einschließlich **5**) als grünbraune Zone mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. – FD-MS: *m/z* 326 (*M*<sup>+</sup>). – EI-MS: *m/z* 326 (4%, *M*<sup>+</sup>), 310 (6%, Cp\*Mn(CO)<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 270 (36%, Cp\*Mn(S<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>), 254 (16%, Cp\*MnS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 238 (3%, Cp\*MnSO<sup>+</sup>), 222 (37%, Cp\*MnS<sup>+</sup>), 206 (17%, Cp\*MnO<sup>+</sup>), 190 (4%, Cp\*Mn<sup>+</sup>), 119 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). – 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.

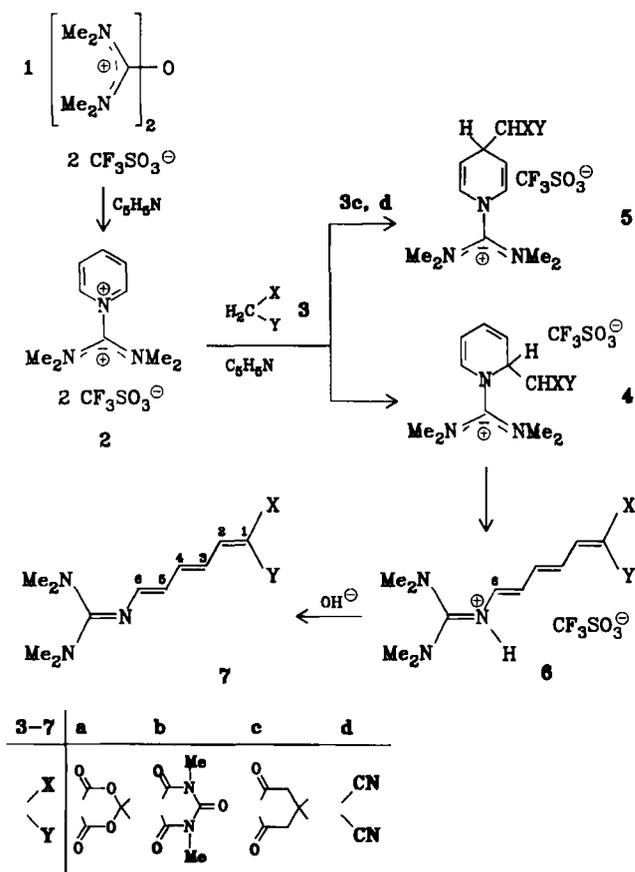
## Azahexamethinneurocyanine aus einem N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz\*\*

Von Gerhard Maas\* und Bernhard Feith

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

Wie wir nun fanden, wird das aus dem „Dikationether“-Salz **1**<sup>[3]</sup> und Pyridin leicht zugängliche N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz **2** von den Anionen aktiver Methylenverbindungen **3** ebenfalls am  $\alpha$ -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 Azaneurocyanine **7a–d** freisetzen. Deren all-*trans*-Konfiguration wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **7a** ausgewiesen (siehe Abb. 1) und folgt auch aus den Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>, die sich – soweit erkennbar – um weniger als 1.5 Hz unterscheiden (siehe Tabelle 1).

Die Produkte der  $\gamma$ -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.