

weiter vom Metall entfernt ist als das terminale S(1). Die S—S-Achse liegt in erster Näherung parallel zur Ringebe-
 ne 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-An-
 ionen in einem Molybdän(III)-Komplex interpretiert wur-
 den^[4]. Im Mangankomplex **6** kann S₂O als seitlich π -ge-
 bundener 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 Ringebe-
 ne 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.

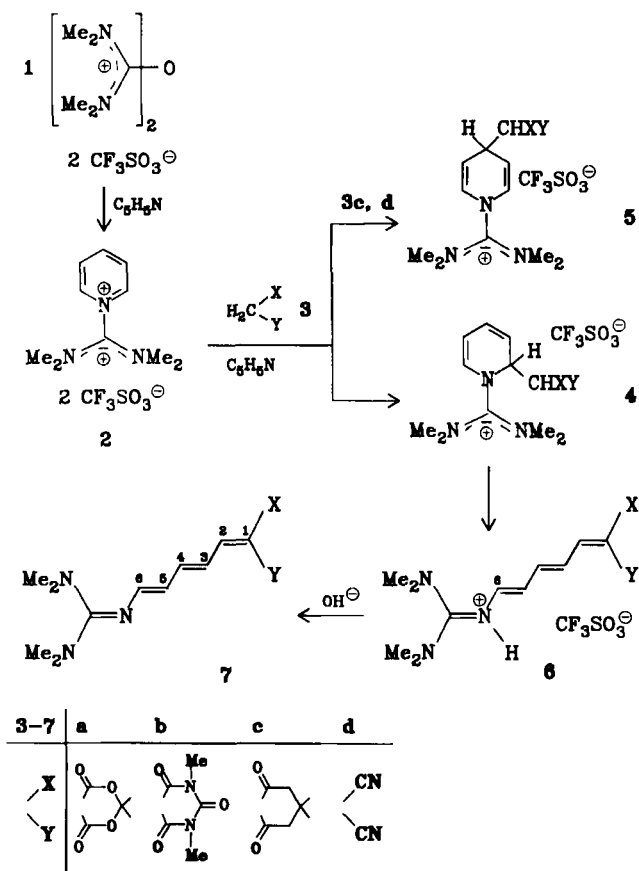
Azahexamethinneutrocyanine aus einem N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz**

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.

Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten von **7a-d** und **6b** [a].

7a: dunkelrote Kristalle mit violetter Oberflächenglanz; Fp = 164°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s, 6 H, CMe), 2.96 (s, 12 H, NMe), 6.10 (t, H-5), 7.33 (t, H-4), 7.48 (t, H-3), 7.53 (d, H-6), 7.94 (d, H-2); J(2,3)=J(3,4)=12.7, J(4,5)=J(5,6)=11.7 Hz; IR: 1703, 1616, 1520 cm⁻¹; UV/VIS [b]: 525 nm (lgε=4.94), 527 (5.07), 521 (5.16), 471 (5.21)

7b: dunkelrote Kristalle mit bläulichem Oberflächenglanz; Fp = 174–175°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s, 12 H, NMe₂), 3.32 (s, 6 H, NMe), 6.12 (dd, H-5, J(5,6)=11.7, J(4,5)=12.7 Hz), 7.34 (dd, H-4, J(3,4)=13, J(4,5)=12.7 Hz), 7.46 (d, H-6, J(5,6)=11.7 Hz), 7.75 (t, H-3, J(2,3)=J(3,4)=13 Hz), 8.00 (d, H-2, J(2,3)=13 Hz); IR: 1703 (m), 1622 cm⁻¹ (br, s); UV/VIS [b]: 541 nm (lgε=5.00), 546 (5.06), 539 (5.15), 535 (4.90)

7c: dunkelrote Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz; Fp = 152°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (s, 6 H, CMe), 2.43 (s, 4 H, CH₂), 2.96 (s, 12 H, NMe₂), 6.15 (t, H-5), 7.34 (m, H-4), 7.41 (d, H-6), 7.64–7.82 (AB-Teil von ABX, H-2 und H-3); J(4,5)=J(5,6)=12.2 Hz; IR: 1612 cm⁻¹ (br, s); UV/VIS [b]: 544 nm (lgε=4.84), 552 (4.94), 546 (5.01), 541 (4.90)

7d: dunkelrote Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz; Fp = 116°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.94 (s, 12 H, NMe₂), 5.99 (t, H-5), 6.41 (dd, H-3), 7.07 (dd, H-4), 7.28 (d, H-2), 7.35 (d, H-6); J(2,3)=12.6, J(3,4)=13, J(4,5)=12.2, J(5,6)=12.2 Hz; IR: 2215/2200 (s, C≡N), 1600 (m), 1495 cm⁻¹ (s); UV/VIS [b]: 506 nm (lgε=4.75), 510 (4.81), 511 (5.00), 506 (4.93)

6b: orangefarbenes Pulver; Fp = 265°C; ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.00 (s, 12 H, NMe₂), 3.25 (s, 6 H, NMe), 6.35 (dd, H-5, J(5,6)=13.5, J(4,5)=12.5 Hz), 6.78 (d, verbreitert durch NH-Kopplung, H-6), 7.25 (t mit Fernkoppl., H-4), 7.86–8.04 (AB-Teil eines ABX-Systems, H-2, H-3), 8.45 (br, NH); IR: 1655, 1530 cm⁻¹ (beide s)

[a] ¹H-NMR: 200 MHz, TMS als Standard. IR: KBr-Preßling. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Angegeben sind die längstwelligsten Absorptionsbanden in Benzol, Chloroform, Aceton und Ethanol (95%). IR: ν; UV/VIS: λ.

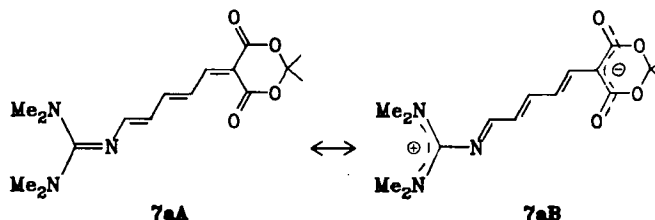
wird zunächst fast ausschließlich **5d** gebildet, das sich aber in etwa 60 h vollständig zu **4d** oder dessen Folgeprodukt **6d** umlagert^[4].

Der ebenfalls mögliche carbanionische Angriff am Formamidinium-Kohlenstoff von **2**, der unter Eliminierung eines Pyridinmoleküls zu einem push-pull-Olefin oder einem *O*-(Formamidinio)enol^[5] führen würde, unterbleibt hier überraschenderweise vollständig.



Abb. 1. ORTEP-Zeichnung (50proz. Wahrscheinlichkeit) eines Moleküls von **7a** im Kristall. Das zweite unabhängige Molekül hat eine dazu etwa spiegelbildliche Konfiguration. Eingezeichnet sind die Torsionswinkel [°] für das abgebildete Molekül (kursiv: entsprechende Werte für das zweite Molekül) und die gemittelten Bindungslängen [Å]. Die mittleren Fehler der Mittelwerte betragen 0.004–0.005 Å. Das NCN-Fragment der Formamidiniumgruppe ist um 42° (im zweiten Molekül um 35°), die CCC-Ebene des heterocyclischen Acceptors um 5° (14°) gegen die durch Kleinstquadratmethoden ermittelte Ebene der Polyenke (NC₃) verdreht.

Der Bindungszustand von Neurocyaninen läßt sich generell durch eine Mesomerie vom Typ **7aA** ↔ **7aB** beschreiben. Die Röntgen-Strukturanalyse von **7a**^[6] (siehe Abb. 1) verdeutlicht, daß in der Kohlenstoffkette nahezu vollständiger Bindungsausgleich stattgefunden hat (Dipolmoment $\mu = 5.66$ D in Dioxan). Aus der Richtung der schwachen Alternanz geht hervor, daß die Grenzstruktur **7aB** mit Ladungstrennung sogar dominiert. Begünstigt



wird diese Bindungssituation im Kristall durch eine relativ große Verdrillung der NCN-Ebene der Formamidiniumgruppe gegen die „Kleinst-Quadrat-Ebene“ der (im zweiten unabhängigen Molekül nicht völlig planaren) NC₃-Polyenke.

In Einklang mit ihrem polymethinartigen Charakter zeigen **7a-d** nur geringfügige Solvatochromie ihrer längstwelligsten Absorptionsbanden, die mit steigender Lösungsmittelpolarität zunächst bathochrom, dann hypsochrom verschoben werden.

Arbeitsvorschrift

Die Lösung von 3.0 mmol **1** [3] und 7.5 mmol Pyridin in 25 mL Acetonitril wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 3.0 mmol der CH-aciden Verbindung **3** versetzt. Nach der Reaktion [**3a**: 3.5 h; **3b**: 30 min (**6b** fällt aus und kann isoliert werden, Ausbeute 96%); **3c**: 2.5 h; **3d**: 60 h] entfernt man das Solvens im Vakuum und nimmt den Rückstand in 100 mL Chloroform auf. Die Lösung wird mit 2 × 10 mL NaOH (10proz.) oder mit wäßrigem Ammoniak (25%) ausgeschüttelt, wobei sie rotviolett wird, mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Tetrahydrofuran um (Ausbeuten: **7a**: 70%; **7b**: 72%; **7c**: 69%; **7d**: 77%); weitere Daten siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 18. Februar 1985 [Z 1177]

- [1] J. Becher, *Synthesis* 1980, 589.
- [2] L. G. S. Brooker, US-Pat. 2000 578 (7. Mai 1935) [*Chem. Abstr.* 29 (1935) 4187] und US-Pat. 2094 580 (5. Okt. 1937) [*Chem. Abstr.* 31 (1937) 8941]. Hierbei wurden jedoch Cyaninfarbstoffe und keine Merocyanine erhalten.
- [3] P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith, J. A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4837.
- [4] Die Einflüsse auf die Konkurrenz von α - und γ -Angriff von Nucleophilen an Pyridinium-Salzen sind noch nicht zu verstehen: S. W. Damji, C. A. Fyfe, D. Smith, F. J. Sharom, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1761, zit. Lit.
- [5] Die ambidenten Anionen von 1,3-Dimethylbarbitursäure **3b** und Dime-don **3c** reagieren mit **1** oder Chlortetramethylformamidinium-chlorid ausschließlich am Enolatsauerstoff: B. Feith, geplante Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- [6] **7a**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.851(1)$, $b = 11.697(2)$, $c = 20.051(3)$ Å, $\alpha = 103.69(1)^\circ$, $\beta = 87.63(1)^\circ$, $\gamma = 101.63(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.218$ g cm⁻³, $Z = 4$ (zwei unabhängige Moleküle). Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte MoK α -Strahlung, 4292 unabhängige Reflexe mit $2.0 < \theta < 22.0^\circ$, Vollmatrix-Verfeinerung mit 2616 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$]; $R = 0.0676$, $R_w = 0.0491$ [$w = k \cdot (\sigma^2 + 0.0009 F_o^2)^{-1}$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erschöpfende *tert*-Butoxycarbonylierung von Peptid-Stickstoffatomen**

Von Leif Grehn und Ulf Ragnarsson*

Wir haben kürzlich eine wirkungsvolle und bequeme Methode für die Herstellung von Boc-Pyrrolen und Boc-Indolen (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) beschrieben, bei der

[*] Dr. U. Ragnarsson, Dr. L. Grehn
Institute of Biochemistry, BMC, University of Uppsala
Box 576, S-75123 Uppsala (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Swedish Board for Technical Development und vom Swedish Natural Science Research Council unterstützt.