

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. Küsthärdt, *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 ν (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 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) (ν (CO)), 1056 (m) (ν (SO)), 546 (m) (ν (SS)) cm⁻¹. - FD-MS: m/z 326 (M⁺). - EI-MS: m/z 326 (4%, M⁺), 310 (6%, Cp^{*}Mn(CO)₂S₂⁺), 270 (36%, Cp^{*}Mn(S₂O)⁺), 254 (16%, Cp^{*}MnS₂⁺), 238 (3%, Cp^{*}MnSO⁺), 222 (37%, Cp^{*}MnS⁺), 206 (17%, Cp^{*}MnO⁺), 190 (4%, Cp^{*}Mn⁺), 119 (100%, C₉H₁₁⁺). - 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. Debaerdemaecker, 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.

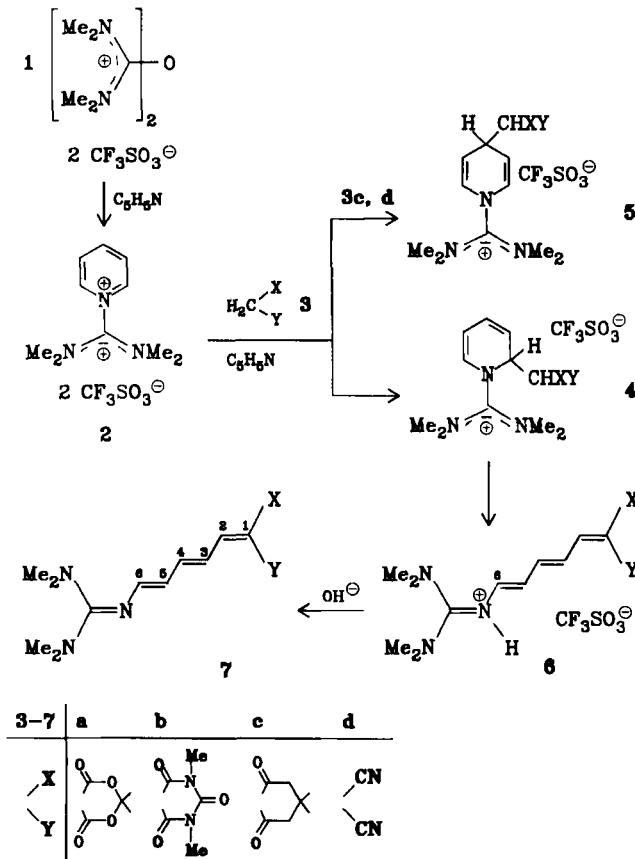
Azahexamethinneutrocyanine aus einem N-(Tetramethylformamidinio)pyridinium-Salz**

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 $J_{H,H}$, die sich – soweit erkennbar – um weniger als 1.5 Hz unterscheiden (siehe Tabelle 1).

Die Produkte der γ -Addition am Pyridinumring, 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 violettem Oberflächenglanz, $F_p = 164^\circ C$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.70$ (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: λ_{max} 1703, 1616, 1520 cm^{-1} ; UV/VIS [b]: 525 nm ($lg \epsilon = 4.94$), 527 (5.07), 521 (5.16), 471 (5.21)

7b: dunkelrote Kristalle mit blauviolettem Oberflächenglanz; $F_p = 174\text{--}175^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.95$ (s, 12 H, NMe_2), 3.32 (s, 6 H, NMe), 6.12 (dd, $H\text{-}5$, $J(5,6) = 11.7$, $J(4,5) = 12.7$ Hz), 7.34 (dd, $H\text{-}4$, $J(3,4) = 13$, $J(4,5) = 12.7$ Hz), 7.46 (d, $H\text{-}6$, $J(5,6) = 11.7$ Hz), 7.75 (t, $H\text{-}3$, $J(2,3) = J(3,4) = 13$ Hz), 8.00 (d, $H\text{-}2$, $J(2,3) = 13$ Hz); $\text{IR: } 1703\text{ (m), } 1622\text{ cm}^{-1}$ (br, s); $\text{UV/VIS [b]: } 541\text{ nm (lg}e = 5.00\text{), } 546\text{ (5.06), } 539\text{ (5.15), } 535\text{ (4.90)}$

7c: dunkelrote Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz; $F_p = 152^\circ C$; $^1H\text{-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.05$ (s, 6 H, CMe), 2.43 (s, 4 H, CH_2), 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; $IR: 1612\text{ cm}^{-1}$ (br, s); UV/VIS [b]: 544 nm ($\lg\epsilon = 4.84$), 552 (4.94), 546 (5.01), 5.41 (4.90)

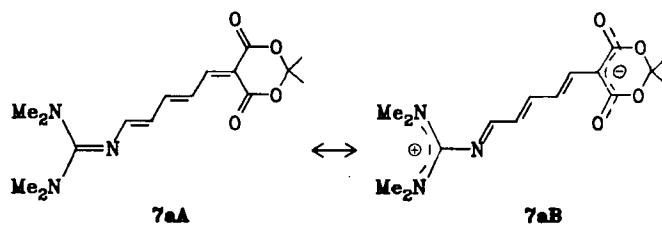
7d: dunkelrote Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz; $F_p = 116^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.94$ (s, 12 H, NMe_2), 5.99 (t, H-5), 6.41 (dd, H-3), 7.07 (dd, H-4), 7.28 (d, H-2), 7.35 (d, H-6); $J(2,3) = 12.6$, $J(3,4) = 13$, $J(4,5) = 12.2$, $J(5,6) = 12.2$ Hz; IR: 2215/2200 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1600 (m), 1495 cm^{-1} (s); UV/VIS [b]: 506 nm (lg = 4.75), 510 (4.81), 511 (5.00), 506 (4.93)

6b: orangefarbenes Pulver; $F_p = 265^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.00$ (s, 12 H, NMe_2), 3.25 (s, 6 H, NMe), 6.35 (dd, $H\text{-}5$, $J(5,6) = 13.5$, $J(4,5) = 12.5$ Hz), 6.78 (d, verbreitert durch NH -Kopplung, $H\text{-6}$), 7.25 (t mit Fernkoppli., $H\text{-4}$), 7.86–8.04 (AB-Teil eines ABX-Systems, $H\text{-2}$, $H\text{-3}$), 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 längstwelligen 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.



wird diese Bindungssituation im Kristall durch eine relativ große Verdrillung der NCN-Ebene der Formamidiniumgruppe gegen die „Kleinste-Quadrat-Ebene“ der (im zweiten unabhängigen Molekül nicht völlig planaren) NC₂-Polyenkette.

In Einklang mit ihrem polymethinartigen Charakter zeigen **7a-d** nur geringfügige Solvatochromie ihrer längstwelligen 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 geführt 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. 2000578 (7. Mai 1935) [Chem. Abstr. 29 (1935) 4187] und US-Pat. 2094580 (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 Dimeidon **3c** reagieren mit 1 oder Chlortetramethylformamidinium-chlorid ausschließlich am Enolatsauerstoff: B. Feith, geplante Dissertation, Universität Kaiserslautern.
 - [6] **7a**: Triklin, Raumgruppe $\tilde{P}1$, $a = 7.851(1)$, $b = 11.697(2)$, $c = 20.051(3)$ Å, $\alpha = 103.69(1)$, $\beta = 87.63(1)$, $\gamma = 101.63(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$ (zwei unabhängige Moleküle). Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, 4292 unabhängige Reflexe mit $2.0 < \theta < 22.0^\circ$, Vollmatrix-Verfeinerung mit 2616 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$]; $R = 0.0676$, $R_w = 0.0491$ [$w = k \cdot (\sigma^2 + 0.0009 F_0^2)^{-1}$]. 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 Zeitschriftentitans angefordert werden.

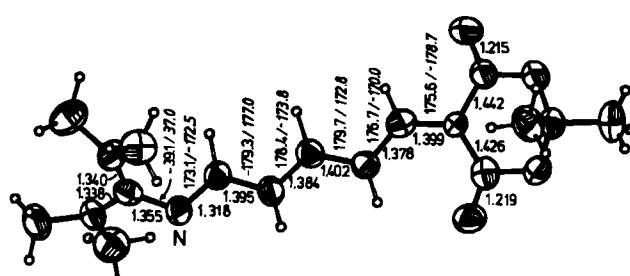


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung (50proz. Wahrscheinlichkeit) eines Moleküls von 7a im Kristall. Das zweite unabhängige Molekül hat eine dazu etwa spiegelbildliche Konfiguration. Eingezeichnet sind die Torsionswinkel [$^{\circ}$] für das abgebildete Molekül (kursiv: entsprechende Werte für das zweite Molekül) und die gemittelten Bindungslängen [\AA]. Die mittleren Fehler der Mittelwerte betragen 0.004–0.005 \AA . 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 Polenkette (NC_6) verdreht.

Der Bindungszustand von Neutrocyaninen läßt sich generell durch eine Mesomerie vom Typ $7aA \leftrightarrow 7aB$ 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

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-751 23 Uppsala (Schweden)

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