

diamagnetische, bei Raumtemperatur stabile Kristalle isolieren und durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung [(3) und (4) in CH_2Cl_2], magnetische Messungen sowie Röntgenpulverdiffraktogramme charakterisieren (zur Umwandlung von (1) in (3) und von (2) in (4) vgl. Arbeitsvorschrift). (1) und (2) sind wie (3) und (4) jeweils isostrukturell. Die magnetischen Eigenschaften und die Schwingungsspektren deuten auf das Vorliegen von monomeren komplexen Anionen (C_{4v} -Symmetrie) mit d^4 -Konfiguration des Zentralatoms (vier Elektronen in zwei $d(e)$ -Orbitalen) hin^[4]. Alle Schwingungsfrequenzen liegen im Erwartungsbereich. Genaue Messungen von $\nu(\text{NO})$ und $\nu(\text{MoN})$ zeigen (Tabelle 1), daß der π -Rückbindungseffekt von NO im Chlorokomplex (1) geringer ist als im Bromokomplex (2), was sich durch die höhere Elektronegativität des Halogenliganden in *trans*-Stellung bei (1) erklären läßt. Aufgrund des *trans*-Effektes der NO-Gruppe bei (1) und (2) ergibt sich $\nu(\text{MoX}_4) > \nu(\text{MoX})_{\text{trans}}$.

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen der neuen Mo^{II} -Komplexe (1)–(4) (IR-Festkörperspektren in Nujol; $[\text{cm}^{-1}]$).

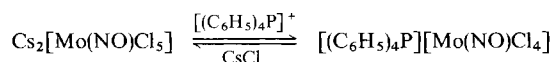
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{MoN})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{MoX}_4)$	$\nu_{\text{s}}(\text{MoX}_4)$	$\nu(\text{MoX})_{\text{trans}}$
(1)	1676 ± 2 (sst)	579 ± 1 (s)	608.5 ± 2 (s)	ca. 320 br (sst)	[a]	262 (m)
(2)	1680 ± 2 (sst)	568 ± 1 (s)	607.5 ± 2 (s)	ca. 235 br (sst)	210 Sch	177 (m)
(3)	1694.5 ± 2 (sst)	616 ± 1 (s)	638 ± 2 (s)	323 br (st)	[a]	—
(4)	1691.5 ± 2 (sst)	615 ± 1 (s)	640 ± 2 (s)	230 br (st)	[a]	—
	A_1	A_1	E	E	A_1	A_1

[a] Überlagert von $\nu_{\text{as}}(\text{MoX}_4)$.

Die Gruppierung MoNO ist so stabil (das π -Akzeptorvermögen eines NO-Liganden reicht zur Stabilisierung des $\text{Mo}-d^4$ -Systems aus!), daß bei Zugabe anderer Liganden, z. B. CN^- oder OH^- , nur ein Austausch von Cl^- und Br^- beobachtet wird. Die Komplexe (1)–(4) können daher sowohl zur Synthese weiterer Mo^{II} -Komplexe herangezogen als auch zum Studium von Liganden-Austauschreaktionen an Mo^{II} -Systemen benutzt werden.

Arbeitsvorschrift:

Eine gesättigte Lösung von 2 g $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[5] in Wasser wird nach Zugabe von 30 ml konz. Salzsäure ca. 2 h an der Luft gekocht, bis die Lösung klar geworden ist. Bei Zusatz von 2 g CsCl in 20 ml konz. Salzsäure erhält man (1) in Form eines orangefarbenen kristallinen Niederschlags, der abfiltriert, mehrfach mit konz. Salzsäure gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet wird. Die Darstellung von (2) (HBr und CsBr), (3) (HCl und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$) und (4) (HBr und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$) gelingt auf analoge Weise. (1) und (3) lassen sich in Salzsäure reversibel ineinander umwandeln (vgl. ^[6]):



Entsprechendes gilt für (2) und (4).

Eingegangen am 9. Dezember 1976 [Z 623]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 61505-69-9 / (2): 61505-70-2 / (3): 61505-72-4 / (4): 61505-74-6 / $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]$: 20861-57-8.

[1] S. A. Cotton, F. A. Hart: The Heavy Transition Elements. Macmillan Press, London 1975; F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972; D. L. Kepert: The Early Transition Elements. Academic Press, London 1972.

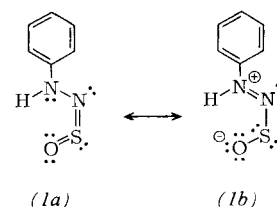
- [2] In mehrkernigen Halogenokomplexen (wie z. B. $[\text{Cl}_4\text{MoMoCl}_4]^{4-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$) wird eine Stabilisierung durch Elektronendelokalisation in Mo-Mo-Bindungen erreicht [1].
- [3] Es wurde lediglich über eine instabile Verbindung „ $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ “ unbekannter Struktur berichtet, die bei der Reduktion von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ entsteht (390°C, H_2 -Strom): J. S. Yoo, E. Griswold, J. Kleinberg, Inorg. Chem. 4, 365 (1965).
- [4] Vgl. H. B. Gray, P. T. Manoharan, J. Pearlman, R. F. Riley, Chem. Commun. 1965, 62.
- [5] W. Hieber, R. Nast, G. Gehring, Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 169 (1948).
- [6] W. P. Griffith, D. Pawson, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1315.

Röntgen-Strukturanalyse von *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazin

Von Alfred Gieren und Bernhard Dederer^[*]

Um nach der Strukturbestimmung von Schwefeldiimiden $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ ^[1] weitere Aufschlüsse über die Natur der $\text{S}=\text{N}$ -

Doppelbindung des vierwertigen Schwefels mit der Koordinationszahl 2 zu erhalten, führten wir auch die – unseres Wissens erste – Röntgenstrukturanalyse einer isoelektronischen Verbindung des Typs $\text{RN}=\text{S}=\text{O}$ aus. Das untersuchte *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazin (1)^[2] kristallisiert aus wasserfreiem



Ethanol in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\alpha$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle (2 Moleküle/asymm. Einheit). Gitterkonstanten: $a = 10.505$, $b = 15.751$, $c = 8.459$ Å, $\beta = 94.49^\circ$; $d_{\text{ber}} = 1.47$, $d_{\text{exp}} = 1.45$ g·cm⁻³. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{Cu}-K_\alpha$ -Strahlung 2642 unabhängige Reflexe (5-Wert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung) vermessen; 300 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma_I$). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (H-Atome mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturparametern) konvergierte beim R-Wert 4.2% (beobachtete Reflexe). Alle Wasserstoffatome wurden bei $R = 8.5\%$ in einer Differenz-Fourier-Synthese aufgefunden.

(1) ist annähernd eben und bildet im kristallinen Zustand ein Dimer mit näherungsweise $2/m$ -Symmetrie: Die beiden Moleküle des Dimers (asymmetrische Einheit) sind über zwei (N)–H...O=S(S)–Wasserstoffbrücken (2.13 Å) verknüpft. Außerdem enthält (1) eine innermolekulare Brücke des gleichen

[*] Dr. habil. A. Gieren, Dipl.-Chem. B. Dederer
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried