

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; $[\text{cm}^{-1}]$).

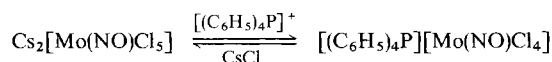
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{MoN})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{MoX}_4)$	$\nu_{\text{s}}(\text{MoX}_4)$	$\nu(\text{MoX})_{\text{trans}}$
(1)	1676 ± 2 (sst)	579 ± 1 (s)	608.5 ± 2 (s)	ca. 320 br (sst)	[a]	262 (m)
(2)	1680 ± 2 (sst)	568 ± 1 (s)	607.5 ± 2 (s)	ca. 235 br (sst)	210 Sch	177 (m)
(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.

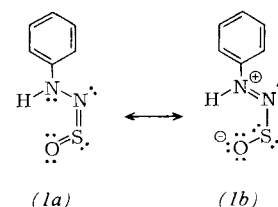
- [2] In mehrkernigen Halogenokomplexen (wie z. B. $[\text{Cl}_4\text{MoMoCl}_4]^{4-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$) wird eine Stabilisierung durch Elektronendelokalisation in Mo-Mo-Bindungen erreicht [1].
 [3] Es wurde lediglich über eine instabile Verbindung „ $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ “ 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/asym. 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

Typs ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.43 Å). Das Wasserstoff- und das Sauerstoffatom wirken daher als doppelter Acceptor bzw. Donor (Abb. 1).

Der $\text{S}=\text{N}$ -Abstand beträgt 1.56 Å, der $\text{S}=\text{O}$ -Abstand 1.47 Å. Beide Bindungen sind somit deutlich länger als die entsprechenden $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ -Abstände in Schwefeldiimiden (ca. 1.53 Å)^[1] und 2,5-Diphenyl-1-phenylimino-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (1.51 Å)^[3] einerseits bzw. der $\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Abstand im Schwefeldioxid (1.43 Å)^[4] andererseits. Der N—N-Abstand

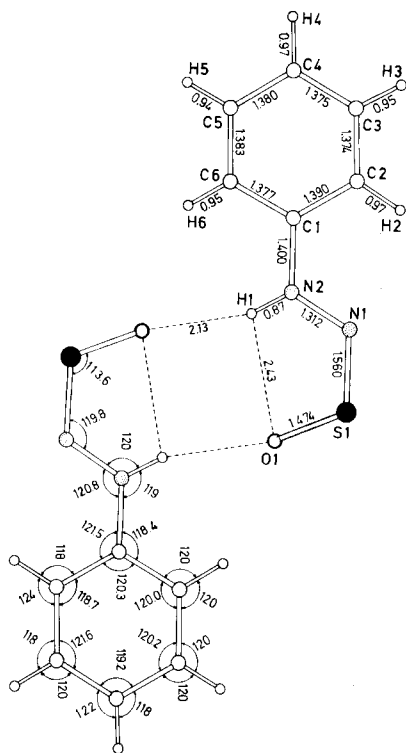


Abb. 1. Struktur des dimeren *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazins. Die Bindungslängen und -winkel sind über beide Moleküle gemittelt. Die Standardabweichungen der nicht gemittelten Werte betragen für die Abstände im Mittel 0.006 Å (außer C—H und N—H: 0.05 Å), für die Winkel 0.4° (außer durch H definierte: 3°).

von 1.31 Å weist auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil ($\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungslänge 1.24 Å^[5]) hin. Beide Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert, wie aus den Bindungswinkeln an N-1 und N-2 sowie der trigonal-planaren Konfiguration an N-2 hervorgeht. Die formale $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung liegt – begünstigt durch die Bildung des H-Chelatrings – in der *cis*-Konfiguration vor.

Aus den Atomabständen und der sp^2 -Hybridisierung von N-2 läßt sich ableiten, daß die mesoionische Resonanzformel (1b) einen erheblichen Anteil am Grundzustand besitzt. Auch die Bildung der Wasserstoffbrücken spricht für (1b), da hierbei die Acidität des NH-Protons und die Basizität des Sulfinylsauerstoffs erhöht werden.

Eingegangen am 6. Dezember 1976 [Z 620]

- [1] A. Gieren, F. Pertlik, *Angew. Chem.* 88, 852 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 782 (1976); A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, E. Janßen, *ibid.* 88, 853 (1976) bzw. 15, 783 (1976).
- [2] D. Klamann, U. Krämer, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* 95, 2694 (1962). – Wir danken Professor G. Kresze und Dipl.-Chem. M. Rössert für die Substanz.
- [3] R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren, B. Dederer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* 22, 904 (1954).
- [5] A. Gieren, *Chem. Ber.* 106, 288 (1973).

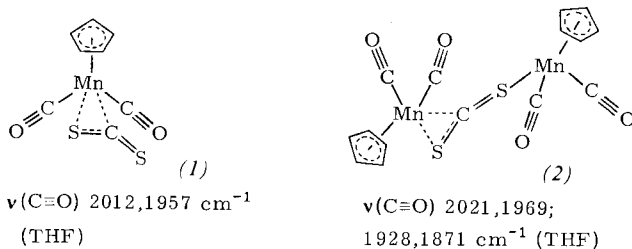
Intramolekulare Beweglichkeit in CS_2 -Komplexen des Mangans^[**]

Von Max Herberhold, Margot Süß-Fink und Cornelius G. Kreiter^[*]

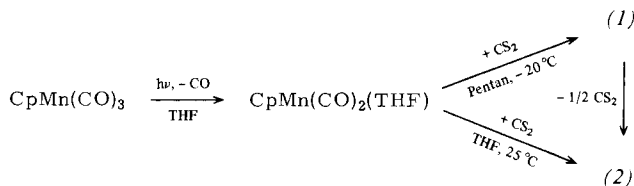
Über die koordinative Bindung von Kohlenstoffdisulfid in Übergangsmetallkomplexen^[1] wird noch viel spekuliert, da nur wenige Molekülstrukturen bekannt sind. Wir machten die überraschende Beobachtung, daß die beiden Cyclopentadienylmangan-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1) und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2) temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen. Daraus ergeben sich die Schlußfolgerungen:

1. Der einkernige Komplex (1) besitzt einen η^2 -koordinierten CS_2 -Liganden, der in Lösung eine gehinderte Bewegung ausführt.

2. Der zweikernige Komplex (2) enthält einen neuen Typ einer CS_2 -Brücke und ist ein fluktuierendes Molekül.



(1) und (2) lassen sich durch Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in Tetrahydrofuranlösung (THF) und nachfolgende Umsetzung des labilen THF-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ mit CS_2 darstellen^[2]:



In Lösung geht (1) unter CS_2 -Abspaltung langsam in (2) über. Die umgekehrte Reaktion konnten wir – entgegen früheren Angaben^[3] – nicht beobachten.

Die Zusammensetzung der Komplexe (1) und (2) ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Ihre Struktur ergibt sich aus NMR- (Tabelle 1) und IR-Spektren, die auf eine starke Acceptorwirkung des CS_2 -Liganden schließen lassen^[4]. Wir nehmen an, daß CS_2 in (1) wie ein Olefin über eine $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung koordiniert ist; bei der Komplexbildung sollte das im freien Zustand lineare Molekül eine Abwinkelung erfahren, wie sie röntgenographisch in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CS}_2)$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) nachgewiesen wurde^[5].

Ein starres Molekül der Struktur (1) muß zwei nichtäquivalente CO-Liganden enthalten; im ^{13}C -NMR-Spektrum wird jedoch bis 220 K nur ein CO-Signal beobachtet. Erst unterhalb ca. 200 K zeigt sich die erwartete Signalaufspaltung, die Struktur (1) bestätigt. Diese reversible Aufspaltung läßt sich mit einer gehinderten Rotation des CS_2 -Liganden um die Koordinationsbindungsachse erklären, die mit sinkender Temperatur langsamer wird ($\Delta G_{190}^\ddagger = 9.5 \pm 0.1$ kcal/mol; für die analoge

[*] Doz. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. M. Süß-Fink, Doz. Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Süß-Fink dankt dem Cusanus-Werk für ein Promotionsstipendium.