

Neben (8) isolierten wir bei der Umsetzung der *cis*-Immonium-Salze (5*h*) und (5*i*) die 1,3-Oxathiolan-2-one *cis*-(12*h*) bzw. *cis*-(12*i*), entstanden durch Hydrolyse von (5).

Beim Erwärmen eliminieren die Salze (5) Iodwasserstoff zu *S*-Vinyl-*N,N*-dimethylthiocarbamaten (9), die als Thioenol-ester z. B. mit Trifluoressigsäure^[7] zu Carbonylverbindungen verseifbar sind. Im Endeffekt erlaubt die Reaktions-Sequenz also die Homologisierung von Aldehyden oder Ketonen zum nächsthöheren Aldehyd (10) [mit (1*a*)] oder Arylketon (11) [mit (1*b*)].

Arbeitsvorschriften

2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4): Zu 44 mmol Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/*n*-Hexan (60 ml, ca. 2:1) tropft man bei -78°C 40 mmol des *N*-Alkylimino-dithiokohlensäureesters (1*a*) oder (1*b*) und fügt nach 1 h Rühren 40 mmol (2) hinzu. Nach 1 h neutralisiert man das auf -30°C erwärmte Gemisch mit 5.3 g Eisessig, zieht das Solvens im Wasserstrahl-Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit Ether (100 ml) und Wasser (50 ml) auf, wäscht mit Wasser und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Das nach Entfernen des Ethers zurückbleibende Gemisch von (3) und (4) erhitzt man zur vollständigen Cyclisierung 2–6 h in Benzol (50 ml) unter Rückfluß. Kristallisation (Ether/Cyclohexan) und Chromatographie der Mutterlauge über Kieselgel (neutral), z. B. mit Ether/*n*-Pentan (2:1), R_F ca. 0.4, ergibt (4) (IR: 1650–1670 cm^{-1}).

Thiirane (8): 10 mmol (4) und 20 mmol Methyljodid werden in 10 ml Nitromethan unter Lichtausschluß 12 h bei $0-5^{\circ}\text{C}$ und dann 2–6 h bei 20°C [DC-Kontrolle auf (4)] gerührt. Man zieht das Solvens im Vakuum ab (Bad-Temperatur max. 40°C), fügt zum *N,N*-Dimethyl-*N*-(1,3-oxathiolan-2-yliden)-ammonium-jodid (5) 10 ml einer 1 M Natriumethanolat-Lösung in Ethanol, rührt 8 h bei 20°C und dann noch 30 min bei 40°C . Nach Abziehen des Solvens und Filtration über 100 g Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether (10:1) isoliert man (8), R_F 0.8–0.9.

S-Vinyl-*N,N*-dimethylthiocarbamate (9): Eine Lösung von (5) in Nitromethan erhitzt man 4 h auf 80°C , entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand über Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether (1:5). R_F von (9) ca. 0.6; IR: 1655 ($\text{C}=\text{O}$), 1630–1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Eingegangen am 7. April 1977 [Z 713]

CAS-Registry-Nummern:

(1*a*): 18805-25-9 / (1*b*): 56971-42-7 / (2*a*): 111-71-7 / (2*b*): 100-50-5 / (2*c*): 106-23-0 / (2*d*): 67-64-1 / (2*e*): 75-97-8 / (2*f*): 98-86-2 / (2*g*): 93-08-3 / (2*h*): 630-19-3 / (2*i*): 100-52-7 / (4*a*): 62533-81-7 / (4*b*): 62533-82-8 / (4*c*): 62533-83-9 / (4*d*): 62533-64-6 / (4*e*): 62533-65-7 / (4*f*): 62533-66-8 / (4*g*): 62533-67-9 / *cis*-(4*h*): 62533-68-0 / *trans*-(4*h*): 62533-69-1 / (4*i*): 62533-70-4 / *cis*-(4*k*): 62533-71-5 / *trans*-(4*k*): 62533-72-6 / (4*l*): 62533-73-7 / (5*h*): 62533-74-8 / (5*i*): 62533-75-9 / (6): 687-48-9 / (8*a*): 5633-78-3 / (8*b*): 62533-76-0 / (8*c*): 62533-79-1 / (8*g*): 62533-78-2 / *cis*-(8*h*): 62533-79-3 / *trans*-(8*h*): 62533-80-6 / (8*i*): 62533-54-4 / *cis*-(8*k*): 3372-81-4 / *trans*-(8*k*): 57694-36-7 / (8*l*): 62533-55-5 / (9*d*): 62533-56-6 / (9*e*): 62533-57-7 / (9*f*): 62533-58-8 / (9*l*): 62533-59-9 / *cis*-(12*h*): 62533-60-2 / (12*i*): 62533-61-3.

[1] D. Hoppe, Angew. Chem. 87, 449 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 424 (1975).

[2] Übersicht: M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

[3] Im Verlauf unserer Arbeiten wurden derartige Verfahren bekannt: A. I. Meyers, M. E. Ford, Tetrahedron Lett. 1975, 2861; J. Org. Chem. 41, 1735 (1976); C. R. Johnson, A. Nakanishi, N. Nakanishi, K. Tanaka, Tetrahedron Lett. 1975, 2865; vgl. auch: K. Hirai, Y. Kishida, Heterocycles 2, 185 (1974).

[4] Synthese und ^1H -NMR-Spektren von 2-(*N*-Carbamoylimino)-1,3-oxathiolan-4-carbonsäureestern: T. Hayashi, M. Akano, T. Yokono, J. Uzawa, S. Kambe, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 578 (1972), sowie frühere Arbeiten dieser Autoren.

[5] Die beobachtete Retention ist als Summe zweier Inversionsschritte an C-5 zu verstehen. Im Gegensatz dazu reagieren Alkalimetall-*N*-(1,3-oxa-

thiolan-2-yliden)imide (4), Alkalimetall statt CH_3 , die intermediär bei der Schwefelung von Oxirane mit Alkalimetallthiocyanaten auftreten, unter Inversion an C-5; vgl. C. C. Price, P. F. Kirk, J. Am. Chem. Soc. 75, 2396 (1953).

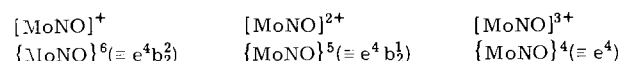
[6] E. Haloui, D. Canet, J. Mol. Struct. 24, 85 (1975).

[7] P. Blatcher, J. I. Grayson, S. Warren, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 547; Verweise auf andere Methoden siehe dort.

Halogenonitrosylmolybdate – Isolierung des ersten klassischen Mo^{I} -Komplexes

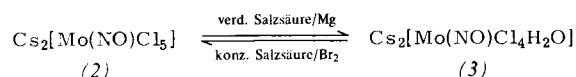
Von Sabyasachi Sarkar und Achim Müller[*]

Über klassische Komplexe von Molybdän in niedrigen Wertigkeitsstufen (Mo^0 , Mo^{I} , Mo^{II}) ist wenig bekannt^[1], ein entsprechender Mo^{I} -Komplex konnte bisher – trotz mehrerer Versuche zur Oxidation von $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{4-}$ – nicht isoliert werden. Uns gelang kürzlich die Darstellung von Salzen mit den Anionen $[\text{Mo}(\text{NO})\text{X}_4]^-$ (1) und $[\text{Mo}(\text{NO})\text{X}_5]^{2-}$ (2) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[2], also einkernigen Koordinationsverbindungen mit einfachen Liganden, die Mo in der formalen Oxidationsstufe II enthalten (Nitrosylgruppe als $\text{NO}^{+[\text{I}]}$, {MNO}⁴⁻-Konfiguration^[3]). Wir versuchten daher, das fehlende Glied zwischen $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ (formal $\text{Mo}^{0[\text{I}]}$) mit der Gruppierung $[\text{MoNO}]^+$ und (1) sowie (2) mit $[\text{MoNO}]^{3+}$ zu synthetisieren, um für die Reihe^[4]



die Elektronendichteverteilung über die drei Zentren $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ systematisch studieren zu können.

Die Mo^{I} -Verbindung^[5] $\text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}]$ (3) mit $[\text{MoNO}]^{2+}$ ist in Form stabiler grüner Kristalle nach einer neuen Methode zur Reduktion von Nitrosylkomplexen^[6] erhältlich:



(Reduktion bei gleichzeitiger Substitution aufgrund des starken *trans*-Effektes von NO). Aus (3) läßt sich durch Oxidation die Ausgangsverbindung (2) zurückgewinnen. (3) wurde durch Elementaranalyse, Thermogravimetrie, magnetische Messungen sowie durch Photoelektronen(XPS)-, ESR-, VIS-,

Tabelle 1. Charakteristische Daten des Mo^{I} -Komplexes (3).

Magnetismus	$\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_B$ (293 K)
Elektronenübergang [a]	$E(b_2 \rightarrow e^*(\text{NO})) \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$
ESR [d]	[b] $g_{\perp} = 1.99$ (2.02), $g_{\parallel} = 1.90$ (1.97) [c] $g_{\text{Lös}} = 1.95$ (2.00), $A(^{95,97}\text{Mo}) = 23 \text{ G}$
TG	(3) $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{135-150^{\circ}\text{C/Vak}}$ $\{ \text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4] \}$

[a] Festkörper-Reflexionsspektrum. [b] Pulver bei Raumtemperatur. [c] Lösung in Salzsäure bei Raumtemperatur (Ausschluß einer Ligandenaustauschreaktion nicht eindeutig möglich). [d] Werte der nur in Lösung nachgewiesenen Mo^{I} -Spezies $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ in Klammern [7a].

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar [**]
Institut für Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

Tabelle 2. IR-Festkörperspektren (Nujol, KBr) von (3) [cm^{-1}].

(3)	(3) deutertiert	(2)	Rasse {(ON)MoOCl ₄ } Gerüst C _{4v}	Zuordnung
3470 st 3385 st [a]	2591 st 2493 st [a]			$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{OD})$
1624 sst	1624 sst	1676 sst	A ₁	$\nu(\text{NO})$
1603 st (1573 Sch)	1186 m			$\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{D}_2\text{O})$
550 s [c]	550 s	579 s	A ₁	$\nu(\text{MoN})$
625 s [c]	625 s	608.5 s	E	$\delta(\text{MoNO})$
381 ss	≈ 360 Sch		A ₁	$\nu(\text{Mo—OH}_2)$, $\nu(\text{Mo—OD}_2)$
304 st, br	304 st, br	320 sst, br	E [b]	$\nu_{\text{as}}(\text{MoCl}_4)$

[a] Zusätzlich sehr schwache Banden bei 3190 bzw. 2364 cm^{-1} . [b] $\nu_{\text{s}}(\text{MoCl}_4)$ von $\nu_{\text{as}}(\text{MoCl}_4)$ überlagert. [c] Prinzipiell umgekehrte Zuordnung möglich.

und IR-Spektren charakterisiert. Die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Daten bestätigen das Vorliegen einer neuartigen Spezies mit C_{4v}-Symmetrie und dem Grundzustand e^4b_1 . Die Elektronendichte in der Gruppierung $[\text{MoNO}]^{n+}$ ist bei der reduzierten Verbindung (3) erwartungsgemäß größer als bei (2). Die ESR-Daten zeigen im Vergleich mit denen der einzigen bisher bekannten, jedoch lediglich in Lösung nachgewiesenen Mo^I-Spezies^[7a] eine größere Differenz $|g_{\perp} - g_{\parallel}|$ sowie größeren g_{av} -Wert bei (3) (vgl. ^[7]).

Durch Kenntnis der Verbindungen der Reihe $[\text{Mo}(\text{NO})]^{n+}$, $n=1-3$, wird unser Verständnis von Nitrosylkomplexen und besonders von Koordinationsverbindungen des niederwertigen Molybdäns vertieft. Durch ihre Redox- und Ligandenaustauschreaktionen läßt sich systematisch eine „klassische“ Komplexchemie von Mo⁰, Mo^I und Mo^{II} entwickeln, wobei die Stabilisierung der Komplexe durch NO bewirkt wird.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1 g (2) in verdünnter, sauerstofffreier Salzsäure (20 ml, 3 N) gibt man in der Kälte 0.14 g Mg-Pulver. Nach Zusatz von Methanol (10 ml) scheiden sich langsam grüne Kristalle von (3) ab. Ausbeute ca. 50 %.

Eingegangen am 13. April 1977 [Z 716]

CAS-Registry-Nummern:

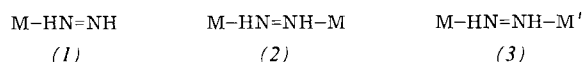
(2): 61505-69-9 / (3): 62669-50-5.

- [1] A. G. Sharpe: The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. Academic Press, London 1976; 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] S. Sarkar, A. Müller, Angew. Chem. 89, 189 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977).
- [3] Diese Schreibweise berücksichtigt die starke Metall-NO-Wechselwirkung bei solchen Komplexen (geringere d-Elektronendelokalisation in die anderen Mo-Ligand-Bindungen): {MNO} im Störfeld der restlichen Liganden! Vgl. auch J. H. Enemark, R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev. 13, 339 (1974).
- [4] Äquivalente Schreibweisen (bei C_{4v}-Symmetrie).
- [5] Die Bezeichnung Mo^I ist gerechtfertigt, wenn bei der hier vorliegenden Konfiguration $e(xz, yz, \pi^*-\text{NO})^4b_2(xy)^1$ in e der d-Charakter überwiegt.
- [6] Bisher sind nur Reduktionsreaktionen (unter Erhaltung der Struktur des Komplexes) bekannt, bei denen die NO-Gruppe verändert wird. Vgl. K. G. Caulton, Coord. Chem. Rev. 14, 317 (1975).
- [7] a) R. G. Hayes, J. Chem. Phys. 47, 1692 (1967); b) B. A. Goodman, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1968, 1973.

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn—N}_2\text{H}_2\text{—Cr}(\text{CO})_5]$, ein Komplex mit brückenbildendem Diazen und zwei verschiedenen Koordinationszentren^[1]

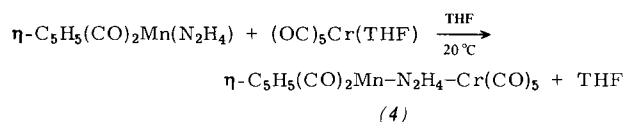
Von Dieter Sellmann und Klaus Jödden^[*]

Drei Typen von Diazen(Diimin)-Übergangsmetall-Komplexen werden als Zwischenstufen der N₂-Reduktion bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung diskutiert: Einkern- (1), homonucleare Zweikern- (2) und heteronucleare Zweikern-Komplexe (3)^[2].



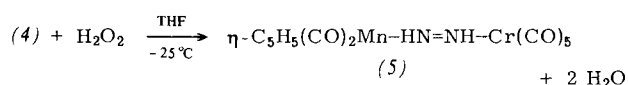
Bisher konnte die Diazen-Struktur des N₂H₂-Liganden jedoch nur in Komplexen des Typs (2) zweifelsfrei nachgewiesen werden^[1, 3].

Es gelang uns nunmehr, den ersten Komplex des Typs (3) zu synthetisieren, in dem das Molekül HN=NH als Brückenligand an zwei verschiedene Metallzentren gebunden ist. Die Umsetzung nach



ergibt den heteronuclearen Hydrazin-Komplex (4), der sich bei -78°C aus Tetrahydrofuran (THF) analysenrein in orangegelben Kristallen abscheidet [IR (KBr) in cm^{-1} : 3332 st, 3310 m, 3283 st (ν_{NH}), 1570 m (δ_{NH}); ν_{CO} (THF) 2068 s, 1935 st, 1898 st, 1849 st. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]-Aceton, -30°C , rel. TMS in ppm): 4.56 (s, $\delta\text{C}_5\text{H}_5(5)$), 4.80 (br, $\delta\text{NH}_2(2)$), 5.50 (br, $\delta\text{NH}_2(2)$). — UV (THF, 20°C): λ_{max} 410, 240 nm; ϵ_{max} 3700, 31100 l/mol·cm. — $Z_p=88^\circ\text{C}$].

Der Hydrazin-Komplex (4) läßt sich in THF-Lösung mit Luftsauerstoff, besser jedoch (60 % Ausbeute) mit Wasserstoffperoxid zum heteronuclearen Diazen-Komplex (5) oxidieren:



[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. K. Jödden
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn