

- [2] L. M. Jackman, *Adv. Org. Chem.* 2, 329 (1960).  
 [3] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* 67, 153 (1967).  
 [4] R. G. Harvey, L. Nuzareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2376 (1973).  
 [5] Aus sterischen Gründen geht Fenchon keine Carbanion-Addition ein, sondern nur Reduktion durch Hydrid-Übertragung: M. T. Reetz, C. Weis, *Synthesis* 1977, 135.  
 [6] Diese Umwandlungen konnten bisher nur durch doppelte Anionisierung mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Tetramethylethylendiamin gefolgt von oxidativer Aromatisierung in präparativ brauchbaren Ausbeuten verwirklicht werden [4].  
 [7] F. Eibach, geplante Dissertation, Universität Marburg 1978.  
 [8] R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 110, 281 (1976).

## Aluminium-tris(dihydrogenphosphat)<sup>[\*\*]</sup>

Von Rüdiger Kniep und Michael Steffen<sup>[\*]</sup>

Das System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  enthält mehrere ternäre (eigentlich quasiternäre) Orthophosphate, die nach ihrem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis als saure ( $<1$ ), neutrale ( $=1$ ) oder basische ( $>1$ ) Aluminiumphosphathydrate (APH) bezeichnet werden. Basische und neutrale APH kommen als Minerale vor; die wäßrigen Lösungen saurer Phasen finden vielfache Verwendung als anorganische Bindemittel<sup>[1]</sup>. Während die Mannigfaltigkeit kristalliner basischer und neutraler APH bereits weitgehend durch Kristallstrukturanalysen<sup>[2]</sup> gesichert ist, blieb die Identifizierung der kristallinen sauren Phasen vor allem auf Systemuntersuchungen bei variabler Temperatur<sup>[3]</sup> beschränkt.  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  ist das wohl am längsten bekannte<sup>[4]</sup> saure APH und nun auch die erste Phase aus dieser Gruppe von Verbindungen, deren Kristallstruktur bestimmt wurde.

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  kristallisiert in ditrigonalen Prismen (bis zu cm-Länge) durch Einengen viskoser Lösungen (Bildung von Aggregationspolymeren<sup>[5]</sup>) von Aluminium in konzentrierter Phosphorsäure ( $\text{Al:P}=1:5$ ) bei 50°C. Die Kristalle sind stark hygroscopisch und schmelzen bei 243°C (DTA-Messung). Für

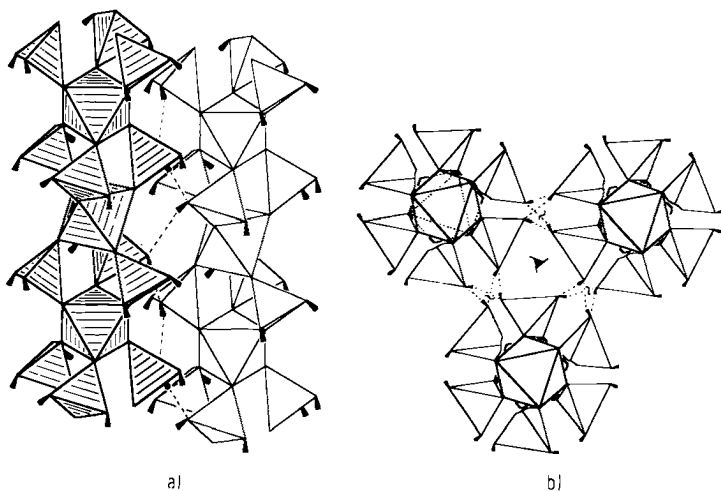


Abb. 1. a) Zwei Bauelemente  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$  in Polyederdarstellung mit intermolekularen Wasserstoffbrücken (gestrichelt); ein Bauelement ist durch Schraffur hervorgehoben. – b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , Blickrichtung entlang einer dreizähligen Schraubenachse (Wasserstoffbrücken gestrichelt).

Wichtigste (gemittelte) Abstände [Å] und Winkel [°]:

Al—O	1.884 (2)	O—Al—O	89.8 (1)
P—O	1.535 (2)	O—P—O	109.3 (1)
P—OH	1.579 (3)	HO—P—O	107.5 (1)
O—H	0.83 (5)	HO—P—OH	105.9 (1)
H...OH	1.92 (5)	O—H...OH	163 (4)

[\*] Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. M. Steffen  
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen unterstützt.

die röntgenographische Untersuchung wurden sie in Glaskapillaren eingeschlossen.

Die Struktur<sup>[6]</sup> besteht aus isolierten  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken mit  $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Tetraedern zu „Säulen“  $\frac{1}{2}[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_n$  parallel der kristallographischen *c*-Achse gestapelt sind (Abb. 1a). Diese „Säulen“ sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (vgl. auch Abb. 1b); jede OH-Gruppe fungiert dabei gleichzeitig als Protonendonator und -acceptor.

Es erscheint besonders interessant, daß die Schweratome für sich eine fast zentrosymmetrische Struktur aufbauen; allein durch die Ausrichtung der Protonen (vgl. Abb. 1a: alle Protonen weisen nach „unten“) wird die Struktur signifikant azentrisch.

Unter Benützung der Guinier-Simon-Technik läßt sich an  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  bei 60°C eine Phasenumwandlung nachweisen; aufgrund der nur geringen Änderung des Röntgenpulverdiagramms ist zu vermuten, daß diese Umwandlung durch Protonenumordnung bestimmt wird. Da die Struktur azentrisch ist und überdies eine polare Achse enthält, sollte Ferroelektrizität möglich sein.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 920]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ : 13530-50-2.

- [1] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* 6, 173 (1977).  
 [2] P. B. Moore, T. Araki, *Am. Mineral.* 59, 974 (1974); R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, *Acta Crystallogr. B* 33, 263 (1977); zit. Lit.  
 [3] J. C. Brosheer, F. A. Lenfesty, J. F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5951 (1954); R. F. Jameson, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* 1954, 4013; H. Guerin, R. Martin, *C. R. Acad. Sci.* 234, 1799 (1952).  
 [4] E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 194, 196 (1878).  
 [5] C. F. Callis, J. R. Van Wazer, P. G. Arvan, *Chem. Rev.* 54, 777 (1954).  
 [6] 969 symmetrieunabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ , Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub>), davon 937 signifikant ( $F_0 > 3\sigma_F$ ); Strukturanalyse mit dem Programmsystem Syntex E-XTL:  $R=2.9\%$ ; rhomboedrisch ( $R3c$ ),  $a=13.727(5)$ ,  $c=9.152(1)$  Å,  $Z=6$ ,  $d_{\text{ber}}=2.12$ ,  $d_{\text{exp}}=2.10$  g cm<sup>-3</sup>. Protonenlagen konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden.

## $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ , ein neuartiger Komplex mit nur $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden und einer Mo—Mo-Bindung

Von Achim Müller, Wulf-Otto Nolte und Bernt Krebs<sup>[\*]</sup>

Molybdän-Schwefel-Verbindungen kommen in Redox-Enzymen vor, an deren Wirkung Elektronenübergänge  $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}}$  beteiligt sind<sup>[1]</sup>; nur unter speziellen Bedingungen werden niedrigere Oxidationsstufen des Molybdäns erreicht. Unter diesem Aspekt sind Reaktionen von Interesse, bei denen  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  nur von  $\text{S}^{2-}$  (oder  $\text{S}_2^{2-}$ ) zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$  reduziert wird<sup>[2]</sup> (weitergehende Reduktion ist auch hier nicht zu erwarten).

Rotschwarzes  $(\text{NH}_4)_2[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) läßt sich durch Reduktion von Molybdat(VI) (oder Thiomolybdaten) mit Polysulfid-Ionen in wäßriger Lösung darstellen und konnte durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, sein ESCA- und IR-Spektrum sowie durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. (1) ist diamagnetisch und weist Absorptionsbanden des Anions bei 530 [m;  $\nu(\text{S—S})$ ], 340 und 360 cm<sup>-1</sup> [s;  $\nu(\text{MoS})$ ] auf. Die Lage der  $\nu(\text{MoS})$ -Banden zeigt die Abwesenheit terminaler Mo—S-Bindungen mit  $\pi$ -Bindungsanteilen<sup>[3a]</sup>, wie sie bisher im Falle von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  gefunden worden sind<sup>[3b]</sup>. Die Verbindung

[\*] Prof. Dr. A. Müller [†], Dipl.-Chem. W.-O. Nolte  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld  
 Prof. Dr. B. Krebs  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[†] Korrespondenzautor.

ist stabil und löst sich mäßig in Wasser (wobei sie sich jedoch nach kurzer Zeit zersetzt)<sup>[4]</sup>.

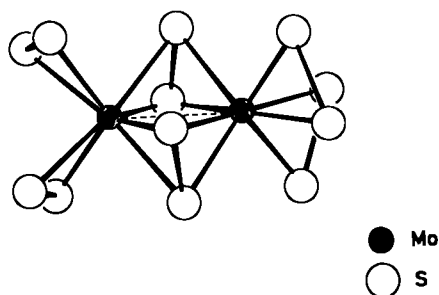


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions  $[(S_2)_2Mo(S_2)_2Mo(S_2)_2]^{2-}$  in Kristallen von (1).

(1) kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe  $Pnna-D_{2h}^6$ ) mit  $a = 21.613$ ,  $b = 13.127$ ,  $c = 12.576$  Å;  $Z = 12$ . Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige dimere Anionen  $[(S_2)_2Mo(S_2)_2Mo(S_2)_2]^{2-}$  (vgl. Abb. 1). Beide  $Mo^V$ -Zentren sind verzerrt-dodekaedrisch von acht Schwefelatom (vier Disulfidgruppen) umgeben. Die „side-on“-Bindung aller  $S_2^{2-}$ -Liganden an die Zentralatome ist leicht asymmetrisch mit zwei etwas verschiedenen Mo—S-Abständen  $[2.382(4) \dots 2.454(4) \text{ und } 2.463(4) \dots 2.507(4) \text{ Å}]$ . Die S—S-Bindungslängen entsprechen mit  $2.035(6) \dots 2.063(6) \text{ Å}$  einer normalen Einfachbindung. Die Mo—Mo-Abstände in den Ionen betragen  $2.826(2) \text{ und } 2.828(2) \text{ Å}$ , was im Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften für das Vorliegen einer zentralen Mo—Mo-Bindung spricht<sup>[5]</sup>. Damit ergibt sich für Molybdän die ungewöhnliche Koordinationszahl 9. Eine ähnliche Bindung von Disulfidgruppen an ein  $Mo^V$ -Zentrum mit der Koordinationszahl 7 wurde in  $[MoO(S_2)_2(COS-COO)]^{2-}$  beobachtet<sup>[6]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

In eine wäßrige ammoniakalische Lösung (verd., 30 ml) von 2 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  wird  $H_2S$  bis zur Sättigung eingeleitet (eventuell ausgefallenes  $(NH_4)_2MoS_4$  wird durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht). Diese rote Lösung gibt man zu einer gesättigten Ammoniumpolysulfid-Lösung. Aus dem im abgeschlossenen Gefäß aufzubewahrenden Reaktionsgemisch scheidet sich langsam ein Niederschlag (Kristallbrei mit herauswachsenden langen Nadeln)<sup>[7]</sup> ab. Die Substanz wird mit Ethanol, Ether sowie Schwefelkohlenstoff mehrmals gewaschen und über  $P_4O_{10}$  bei Normaldruck getrocknet (Ausbeute ca. 80%; Anteil Nadeln 5–10 %)<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 6. Februar 1978 [Z 928]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 65878-95-7 /  $(NH_4)_2MoS_4$ : 15060-55-6 /  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ : 12027-67-7 /  $H_2S$ : 7783-06-4.

- [1] a) A. E. Dennard, R. J. P. Williams, *Transition Met. Chem.* 2, 115 (1966); R. C. Bray, L. S. Meriwether, *Nature* 212, 467 (1966); b) M. N. Hughes: *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*. Wiley, New York 1974.
- [2] Da in den Mo-Enzymen wahrscheinlich auch  $CN^-$  (als Inhibitor) an das Metall gebunden ist [1 b], erscheinen analoge Reaktionen in Gegenwart von  $CN^-$  ebenfalls interessant; zur Isolierung von  $K_4[(CN)_6MoS_2Mo(CN)_6] \cdot 4H_2O$  vgl. A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem.* 81, 752 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 753 (1969).
- [3] a) K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 14, 115 (1974); b) E. Diemann, A. Müller, *ibid.* 10, 79 (1973).
- [4] Schon in der Literatur des vorigen Jahrhunderts finden sich Angaben (Übersicht: [3 b]) über Molybdänverbindungen mit höherem Schwefelgehalt, für die Wertigkeitsstufen des Molybdäns  $> 6$  angenommen wurden. Die experimentellen Befunde sind z. T. nicht reproduzierbar.
- [5] Vgl. D. L. Stevenson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3721 (1967).

- [6] K. Memmman, R. Mattes, *Angew. Chem.* 89, 269 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 260 (1977).
- [7] Man erhält einen großen Anteil langer Nadeln, wenn das Reaktionsgefäß ca. 12 d erschütterungsfrei bleibt. Der Kristallbrei ist chemisch mit den Nadeln identisch, jedoch nach dem angegebenen Verfahren schwieriger zu reinigen.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (15. 3. 1978): (1) konnte inzwischen auf verschiedenen Wegen – z. B. aus  $Mo^V$ -haltigen Lösungen durch Umsetzung mit Polysulfid – erhalten werden, wodurch seine große Bildungstendenz deutlich wird.

### Molekülstruktur von $[Mn(CO)_4NSOF_2]_2$ , eines zweikernigen Übergangsmetallkomplexes mit Difluorooxoschwefelimidato-Brückenliganden<sup>[\*\*]</sup>

Von Bruno Buß, Dieter Altena, Rüdiger Mews und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

Erste Untersuchungen der dimeren Spezies  $[M(CO)_4NSOF_2]_2$  mit  $M = Mn, Re$  und  $NSOF_2$ -Gruppen als Brückenliganden ließen offen, ob die Metallatome über Stickstoff-Schwefel-Sauerstoff-Brücken oder nur über die Stickstoffatome der  $F_2S(O)=N$ -Liganden verknüpft sind<sup>[1]</sup>. Im letztgenannten Falle sollten diese Komplexe eine Struktur analog der von  $[Mn(CO)_4Br]_2$ <sup>[2]</sup> besitzen. Ungeklärt blieben bisher auch die Donorstärke des Liganden und die Auswirkung der Koordination auf die NS-Bindung.

Wie eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> des Mangankomplexes jetzt ergab, sind im isolierten Molekül zwei oktaedrische Einheiten über eine gemeinsame Kante verknüpft (vgl. Abb. 1).

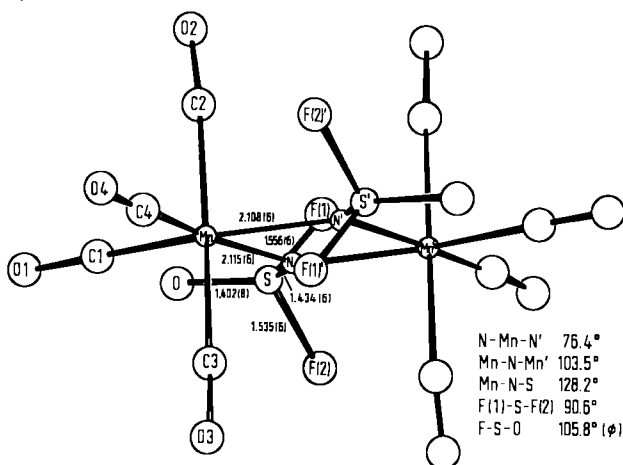


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Mangankomplexes  $[Mn(CO)_4NSOF_2]_2$  mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Der zentrale Teil des Moleküls mit den Mn-, N- und S-Atomen ist fast, der  $Mn_2N_2$ -Vierring exakt planar, was zeigt, daß die Stickstoffatome kein stereochemisch wirksames freies Elektronenpaar aufweisen. Alle Mn—N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und etwas länger, als einer Einfachbindung entspricht (wenn man einen Kovalenzradius für  $Mn^0$  von 1.39 Å zugrundelegt<sup>[4]</sup>). Sowohl der Abstand  $Mn \dots Mn'$  von 3.318(2) Å als auch die Winkel im zentralen Teil des Moleküls lassen erkennen, daß keine direkte Metall-Metall-Bindung vorliegt; der kleine Winkel  $N—Mn—N'$  (76°) spricht sogar für eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den beiden Mn-Atomen.

Die als Brücke fungierende  $NSOF_2$ -Gruppe besitzt eine stark verzerrte tetraedrische Symmetrie. Die S—O- und S—F-

[\*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. B. Buß, Dr. D. Altena, Priv.-Doz. Dr. R. Mews  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.