

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

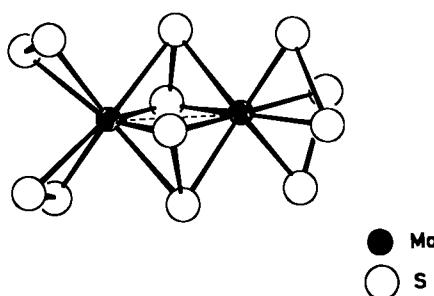


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ in Kristallen von (1).

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

Arbeitsvorschrift

In eine wäßrige ammoniakalische Lösung (verd., 30 ml) von 2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird H_2S bis zur Sättigung eingeleitet (eventuell ausgefallenes $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 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)^[7] 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%)^[8].

Eingegangen am 6. Februar 1978 [Z 928]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 65878-95-7 / $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$: 15060-55-6 / $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$: 12027-67-7 / H_2S : 7783-06-4.

[1] a) A. E. Dernard, 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 [1b], erscheinen analoge Reaktionen in Gegenwart von CN^- ebenfalls interessant; zur Isolierung von $\text{K}_6[(\text{CN})_6\text{MoS-Mo}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vgl. A. Müller, P. Christophiemi, *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: [3b]) 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. Mennemann, R. Matthes, *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. 12d 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 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$, eines zweikernigen Übergangsmetallkomplexes mit Difluorooxoschwefelimidato-Brückenliganden^[**]

Von Bruno Buß, Dieter Altena, Rüdiger Mews und Oskar Glemser^[*]

Erste Untersuchungen der dimeren Spezies $[\text{M}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$ mit $\text{M}=\text{Mn}$, Re und NSOF_2 -Gruppen als Brückenliganden ließen offen, ob die Metallatome über Stickstoff-Schwefel-Sauerstoff-Brücken oder nur über die Stickstoffatome der $\text{F}_2\text{S(O)}=\text{N}$ -Liganden verknüpft sind^[1]. Im letztgenannten Falle sollten diese Komplexe eine Struktur analog der von $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ ^[2] besitzen. Ungeklärt blieben bisher auch die Donorstärke des Liganden und die Auswirkung der Koordination auf die NS-Bindung.

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

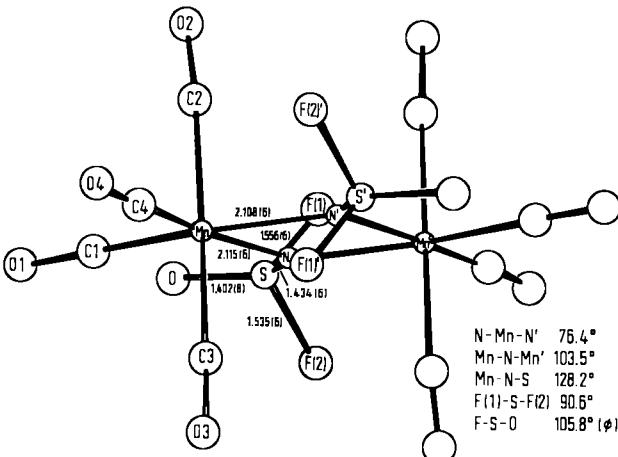


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Mangankomplexes $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$ mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

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 \AA zugrundelegt^[4]). Sowohl der Abstand Mn...Mn' von 3.318(2) \AA 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-

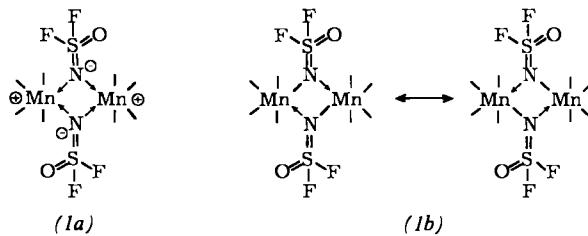
[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. B. Buß, Dr. D. Altena, Priv.-Doz. Dr. R. Mews

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Bindungslängen sind denen in anderen Verbindungen R—NSOF₂^[5] weitgehend ähnlich. Der mit 1.434(6) Å sehr kurze N—S-Abstand entspricht einer Bindungsordnung von ca. 2.5^[6] und zeigt starke d_π-p_π-Bindungen zwischen Schwefel und Stickstoff an; er ist um ca. 0.05 Å kürzer als in CINSOF₂^[5a] und – innerhalb der Fehlergrenzen – gleich lang wie in (CO)₅ReNSOF₂^[5b]. Formal können die NSOF₂-Gruppen in [Mn(CO)₄NSOF₂]₂ als Vierelektronendonoren angesehen werden [vgl. (1a)], in den Verbindungen R—NSOF₂ mit R=Cl und Re(CO)₅ als Zweielektronendonoren. Allerdings deutet bei (CO)₅ReNSOF₂ der erstaunlich große Winkel Re—N—S von 140° auf eine Bindungsbeteiligung des einsamen Stickstoff-Elektronenpaars hin; bei CINSOF₂ hingegen ist das freie Elektronenpaar voll wirksam (Cl—N—S: 114°)^[5a].

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse gibt es zwei Möglichkeiten: In (1a) haben die Manganatome die Oxidationszahl +1, in (1b) die Oxidationszahl 0, wobei die NSOF₂-Gruppen als Vier- bzw. als Dreielektronendonoren aufzufassen sind. Die experimentellen Befunde lassen keine Entscheidung für eine der beiden Alternativen zu.



Die Bindungen der CO-Liganden entsprechen denen in anderen Carbonylkomplexen^[7], doch ist der *trans*-Effekt ($Mn-C_{eq} = 1.807 \text{ \AA}$, $Mn-C_{ax} = 1.899 \text{ \AA}$) relativ stark ausgeprägt.

Eingegangen am 26. September 1977,
in veränderter Form am 6. Februar 1978 [Z 929]

CAS-Registry-Nummern:
[Mn(CO)₄NSOF₂]₂: 65915-49-3.

- [1] R. Mews, O. Glemser, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 823.
 - [2] L. F. Dahl, C. H. Wei, Acta Crystallogr. 16, 611 (1963).
 - [3] 1050 unabhängige Diffraktometerdaten, Strukturlösung in üblicher Weise, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis $R = 7.1\%$; Raumgruppe $P2_1/n$ (Standardaufstellung $P2_1/c-C\bar{5}h$, Nr. 14), $Z = 2$; Gitterkonstanten (20°C): $a = 1002.4(5)$, $b = 1175.1(5)$, $c = 736.8(4)\text{ pm}$, $\beta = 100.96(4)$, $d_{\text{ber}} = 2.08$, $d_{\text{exp}} = 2.10 \text{ g cm}^{-3}$.
 - [4] F. A. Cotton, D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).
 - [5] a) H. Oberhamer, H. Glemser, H. Klüver, Z. Naturforsch. A 29, 901 (1974); b) B. Buß, D. Altena, noch unveröffentlicht.
 - [6] O. Glemser, A. Müller, D. Böhler, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 184 (1968).
 - [7] Vgl. z. B. R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, J. Am. Chem. Soc. 96, 988 (1974); S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, A. Davison, Inorg. Chem. 8, 1928 (1969); zit. Lit.

Einstufige Synthese von Vinylsilanen und Vinylenbis-silanen

Von *Hideyuki Matsumoto, Shigeru Nagashima, Takayuki Kato*
und *Yoichiro Nagai^[*]*

Vinylsilane interessieren als Reagentien in der synthetischen organischen Chemie und der Polymerchemie. Man hat Vinylsilane durch Hydrosilylierung von Alkinen dargestellt, doch entstehen dabei oft auch 1,2-disilylierte Ethane^[1]. Die Kondensation von Hydrosilanen mit Halogenethenen zu Vinylsilanen erfordert drastische Bedingungen^[2], und die Umsetzung von Vinyl-Grignard-Verbindungen mit Chlorsilanen verläuft nur

[*] H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato, Prof. Dr. Y. Nagai
 Department of Chemistry, Gunma University
 Kiryu, Gunma 376 (Japan)

in Lösungsmitteln wie Ether, THF oder HMPA genügend schnell^[3].

Wir haben Vinylsilane und Vinylenbissilane jetzt durch homogenkatalysierte Reaktion aus Disilanen und Mono- bzw. 1,2-Dihalogenethenen synthetisiert. Vinylsilane (3) (Tabelle 1) erhielten wir durch Erhitzen eines Chlor(methyl)disilans (1)^[4] und eines Halogenethens (2) mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)^[5] als Katalysator im verschlossenen Rohr oder in einer offenen Apparatur. Durch Pd⁰-katalysierte Umsetzung von zwei Äquivalenten (1) mit (*E*)-1,2-Dichlor-ethen (4) entstehen Vinylenbissilane (5) (Tabelle 1).

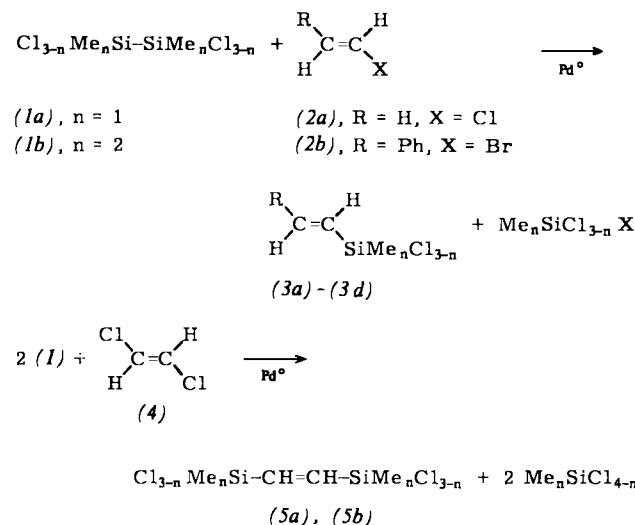


Tabelle 1. Dargestellte Vinylsilane (3) und Vinylenbissilane (5).

Verb.	R	n	X	Ausb. [%] [a]	E : Z
(3a)	H	1	Cl	45	
(3b)	H	2	Cl	56	
(3c)	Ph	1	Br	85 (76)	
(3d)	Ph	2	Br	83 (72)	
(5a)		1		86	9 : 1
(5b)		2		80 (50)	9 : 1

[a] Ausbeuten durch GLC bestimmt; in Klammern isolierte Ausbeuten.

Das erstmals synthetisierte Vinylenbissilan (*5b*) sollte sich zu neuartigen polymeren Siloxanen umsetzen lassen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3c): Eine Mischung von 8.39 g (42 mmol) (1a), 7.35 g (40 mmol) (E)-(2b) und 0.24 g (0.2 mmol) des Pd⁰-Katalysators wurde unter N₂-Schutz eine Stunde unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 40 ml *n*-Pentan, Abfiltrieren des Katalysators, Abziehen niedrigsiedender Bestandteile und anschließender Destillation wurden 6.0 g (E)-(3c) in 99proz. Reinheit erhalten. Das Produkt wurde durch sein ¹H-NMR-, IR- und Massenspektrum identifiziert.

Synthese von (5b): 32 g (340 mmol) (4), 131 g (700 mmol) (1b) und 1.16 g (1.0 mmol) des Pd⁰-Katalysators wurden in ein Gefäß aus rostfreiem Stahl gefüllt. Das Gefäß wurde mit N₂ gespült, verschlossen und 15 Stunden auf 180°C erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 36 g eines 98 % reinen Gemisches (9:1) aus (E)-(5b) und (Z)-(5b) als farblose Flüssigkeit. (E)-(5b): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.56 (s, 12H), 6.77 (s, 2H); IR (unverdünnt): 2950, 1405, 1255, 1000, 840, 815, 790, 650 cm⁻¹; MS (70 eV): m/e = 212 (M⁺). (Z)-(5b): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.56 (s, 12H), 6.82 (s, 2H); IR (unverdünnt): 2950, 1405, 1255, 925, 840, 810, 800, 695, 650 cm⁻¹; MS (70 eV): m/e = 212 (M⁺).

Eingegangen am 1. Februar 1978 [Z 930]