

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

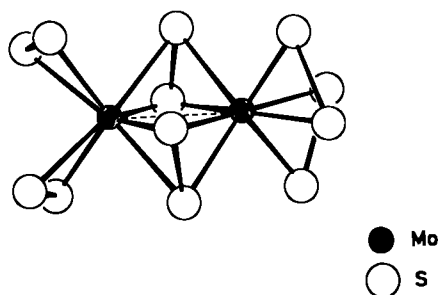


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions $[(S_2)_2Mo(S_2)_2Mo(S_2)_2]^{2-}$ in Kristallen von (1).

(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^[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 $[MoO(S_2)_2(COS-COO)]^{2-}$ beobachtet^[6].

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)^[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 / $(NH_4)_2MoS_4$: 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^[**]

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

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^[1]. Im letztgenannten Falle sollten diese Komplexe eine Struktur analog der von $[Mn(CO)_4Br]_2$ ^[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).

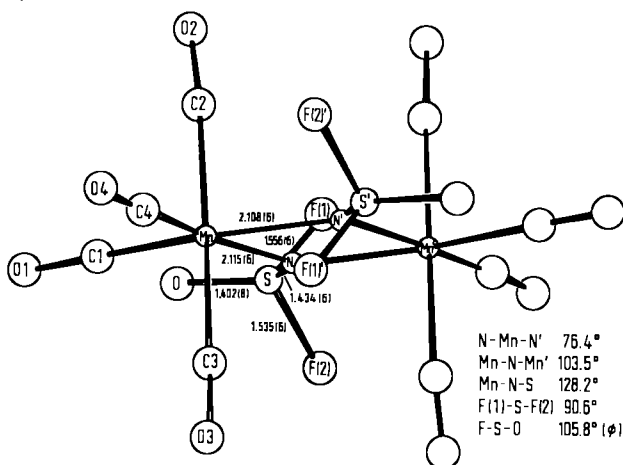


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Mangankomplexes $[Mn(CO)_4NSOF_2]_2$ mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$.

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 Å zugrundelegt^[4]). Sowohl der Abstand $Mn \dots Mn'$ von $3.318(2) \text{ Å}$ 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.

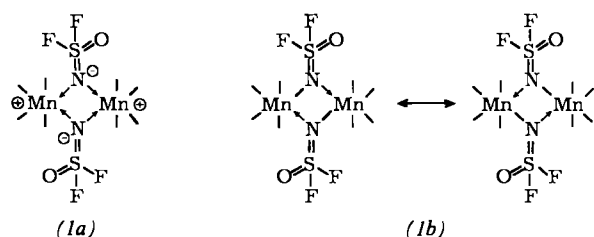
Die als Brücke fungierende $NSOF_2$ -Gruppe besitzt eine stark verzerrte tetraedrische Symmetrie. Die S—O- und S—F-

[*] 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.

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 ClNSOF₂^[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-Elektronenpaares hin; bei ClNSOF₂ 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 Å, Mn—C_{ax}=1.899 Å) 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 P2₁/n (Standardaufstellung P2₁/c-C₂_h, Nr. 14), Z=2; Gitterkonstanten (20°C): a=1002.4(5), b=1175.1(5), c=736.8(4) pm, β=100.96(4)°, d_{ber}=2.08, d_{exp}=2.10 g cm⁻³.
- [4] F. A. Cotton, D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).
- [5] a) H. Oberhammer, O. 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 Vinylenbissilanen

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

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-Dichlorethen (4) entstehen Vinylenbissilane (5) (Tabelle 1).

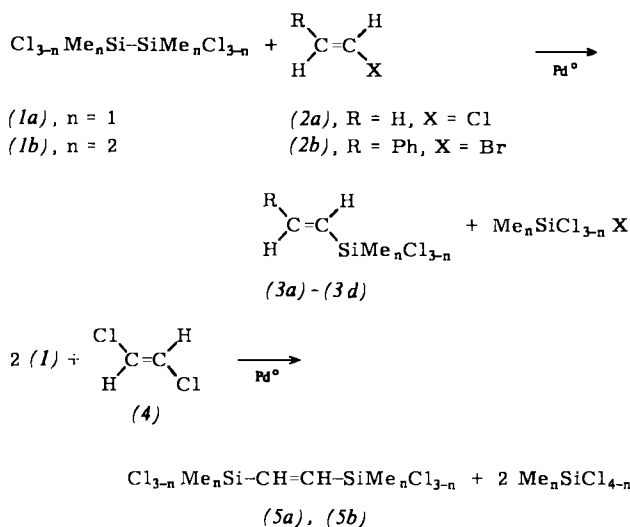


Tabelle 1. Dargestellte Vinylsilane (3) und Vinylenbissilane (5).

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 Gemischs (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]

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