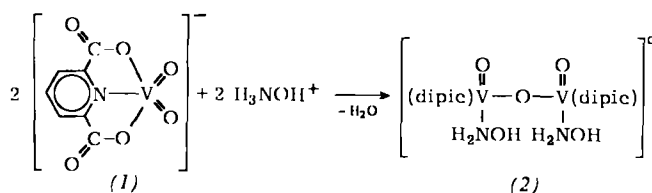


Dipicolinato(hydroxylamido-*O,N*)(nitrosyl)aqua- vanadat – ein Nitrosylkomplex des Vanadiums mit „side on“ koordiniertem Hydroxylamin^[**]

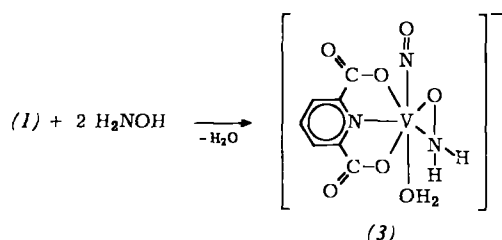
Von Karl Wiegardt, Udo Quilitzsch, Bernhard Nuber und Johannes Weiss^[*]

Vanadium(v) wird in alkalischer oder saurer wäßriger Lösung durch Hydroxylamin reduziert; je nach Reaktionsbedingungen können dabei N₂, N₂O und NO (sowie NH₃) entstehen^[1]. In saurer Lösung wurde die Existenz eines Vanadium(v)-Hydroxylamin-1:1-Komplexes spektroskopisch nachgewiesen^[2], der aber nicht isoliert wurde.

Das fünffach koordinierte *cis*-Dioxo(dipicolinato)vanadat(v)-Ion (1)^[3] reagiert mit Hydroxylammoniumchlorid in schwach saurer wäßriger Lösung (25°C) unter Bildung eines farblosen Neutralkomplexes (2), der aufgrund seiner analytischen und IR-spektroskopischen Daten als μ -Oxo-bis[oxo(dipicolinato)(hydroxylamin-*N*)vanadium(v)] formuliert werden kann.



In alkalischer Lösung reagiert (1) quantitativ mit Hydroxylamin (1:2) ohne Gasentwicklung (!) unter Bildung tieferer Lösungen, aus denen nach Zugabe von KCl oder CsCl rote Kalium- bzw. Caesiumsalze kristallisieren, die an der Luft haltbar sind. Das IR-Spektrum dieser Salze zeigt neben den charakteristischen Banden des Dipicolinat-Liganden (dipic)^[3] eine starke Bande bei 1530 cm⁻¹, die wir einer $\nu(\text{N}=\text{O})$ -Schwingung zuordnen.



Die Struktur des Anions (3) wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1). Cs[V(dipic)(H₂NO)(NO)(H₂O)]·2H₂O kristallisiert rhombisch, Raumgruppe D_{2h}¹-Pcmb mit *a*=839.4(3), *b*=884.3(2), *c*=1936.1(6) pm, *Z*=8. Die Verfeinerung mit den Strukturaktoren von 1260 beobachteten, unabhängigen Reflexen [*I*>2.58 σ (*I*)] mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zum ungewichteten *R*-Wert 5.9%. Wegen der geringen Qualität des Kristalls (Blättchen) konnten die Positionen der H-Atome nicht ermittelt werden.

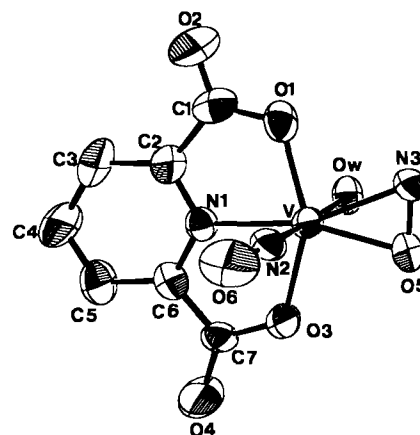
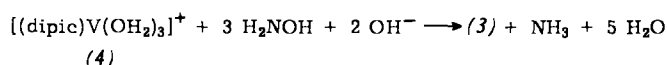


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions (3) in Cs[V(dipic)(H₂NO)(NO)(H₂O)]·2H₂O (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

V—N1	211.0(14)	V—O1	207.9(17)	N2—O6	119.6(23)
V—N2	169.3(17)	V—O3	210.5(14)	N3—O5	141.7(26)
V—N3	205.4(17)	V—O5	201.5(12)	V—Ow	217.2(16)
V—N2—O6	175.7(16)		N2—V—Ow	178.0(8)	
N3—V—O5	40.7(7)		O1—V—O3	148.4(5)	
V—N3—O5	68.1(8)		V—O5—N3	71.1(9)	

Das zentrale Vanadiumatom in (3) hat formal die Koordinationszahl 7 (Abb. 1); es ist verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben vom dreizähligen Dipicolinat- und einem zweizähligen Hydroxylamid-Liganden (sicherlich H₂N—O[⊖]^[5]) sowie – in den axialen Positionen – von einem Nitrosyl- und einem Aqua-Liganden. Die Nitrosylgruppe ist annähernd linear koordiniert, die V—N2-Bindungslänge relativ klein. Analoge Verhältnisse wurden beim [V(CN)₆NO]⁴⁻-Ion gefunden^[4]. Der H₂NO-Ligand ist „side on“ über das O- und das N-Atom koordiniert, der N3—O5-Abstand entspricht einer gewöhnlichen N—O-Einfachbindung.

Der glatte Reaktionsablauf in alkalischem Medium sowie das Fehlen gasförmiger Reaktionsprodukte deuten auf eine intramolekulare Übertragung zweier Elektronen von *N*-koordiniertem Hydroxylamin zu V^V (es entsteht formal V^{III} und NO[⊖]). Dies wird durch folgendes Experiment gestützt: Die Reaktion des V^{III}-Komplexes (4) mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung ergibt ebenfalls (3):



Daneben entsteht aber NH₃, denn der NO[⊖]-Ligand muß nun durch Disproportionierung des Hydroxylamins zu Ammoniak und Hyposulphatiger Säure gebildet werden.

Arbeitsvorschrift

(2)·H₂O: Zur Lösung von 8 g Cs[V(O)₂(dipic)]·H₂O^[3] in 100 ml Wasser (25°C) gibt man portionsweise 2.8 g [H₃NOH]Cl. Es fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der abgetrennt und mit Alkohol und Ether gewaschen wird (5.1 g). – Im IR- und Raman-Spektrum findet man eine intensive $\nu(\text{V}=\text{O})$ -Bande bei 980 cm⁻¹.

K(3)·3H₂O: Zur Lösung von 2.4 g K[V(O)₂(dipic)]^[3] in 30 ml Wasser gibt man eine Lösung von 1.2 g [H₃NOH]Cl in 10 ml Wasser, der 2.4 g KOH zugesetzt wurden. Das Gemisch färbt sich beim Erwärmen (40°C) dunkelrot. Nach 15 h bei 2°C werden orangefarbene Kristalle abgetrennt und mit Alkohol und Ether gewaschen (3 g). – Das Caesium-Salz kann durch Fällung aus einer wäßrigen Lösung des Kalium-Salzes mit festem CsCl als rote Kristalle erhalten werden.

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt [*], Dipl.-Chem. U. Quilitzsch
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 3

[**] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. H. Hartkamp, Gesamthochschule Wuppertal, danken wir für Diskussionsbeiträge.

(4) $\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Zur wäßrigen Suspension (30 ml) von 3.5 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure und 3.1 g Vanadiumtrichlorid gibt man 15 ml konz. HCl und erhitzt auf 50°C. Die violette Suspension verfärbt sich unter vollständiger Lösung nach dunkelgrün. Bei Abkühlung auf 5°C scheiden sich gelbe Kristalle ab, die mit Alkohol und Ether gewaschen werden (5 g).

Alle Komplexe geben korrekte Elementaranalysen [V, C, H, N (K, Cs, Cl)].

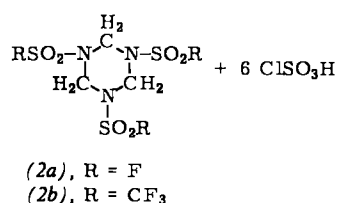
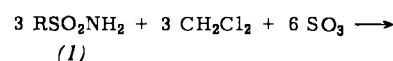
Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 936]

- [1] A. Kurtenacker, F. Wengefeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 140, 301 (1924).
- [2] G. Bengtson, Acta Chem. Scand. 27, 2554 (1973).
- [3] K. Wiegardt, Inorg. Chem. 17, 57 (1978); B. Nuber, J. Weiss, K. Wiegardt, Z. Naturforsch., im Druck.
- [4] A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, Chem. Ber. 105, 2410 (1972); M. G. B. Drew, C. F. Pygall, Acta Crystallogr. B 33, 2838 (1977).
- [5] Analoge Bindungsverhältnisse wurden durch Neutronenbeugung an einem Hydroxylamido(O,N)-Komplex von Uran(VI) gefunden: H. W. Aldrin, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 33, 2997 (1977); B 34, 88 (1978).

Methylenchlorid als Reagens für Cyclisierungen mit SO_3 als HCl-Fänger^[**]

Von Herbert W. Roesky, Minoru Aramaki und Lothar Schönfelder^[*]

Methylenchlorid wird gewöhnlich wegen seines inerten Verhaltens als Lösungsmittel und nicht als Reaktionspartner verwendet. Unseres Wissens konnte bisher bei Raumtemperatur keine Reaktion mit Amidinen oder Aminen unter Chlorwasserstoffabspaltung beobachtet werden. Wir haben jetzt gefunden, daß solche Umsetzungen in Gegenwart von Schwefeltrioxid als HCl-Fänger leicht möglich sind. Läßt man Fluorsulfonamid (1a) oder Trifluormethansulfonamid (1b) „in CH_2Cl_2 mit SO_3 “ reagieren, so entsteht das entsprechende 1,3,5-Tris(sulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexan (2) und Chlorsulfonsäure.



Die Produkte (2a) und (2b) sind kristalline weiße Festkörper, $\text{Fp} = 217$ bzw. 211°C . Die Sechsringstruktur der Moleküle kommt in den spektroskopischen Daten zum Ausdruck. Im Massenspektrum von (2a) erscheint das Molekülion bei $m/e = 333$ (3%) neben 222 (FSO_2NCH_2)₂ 20%, 111 FSO_2NCH_2 20%, 113 $\text{FSO}_2\text{NHCH}_3$ 100%. ^{19}F -NMR: $\delta = -54.8$, Quintett; ^1H -NMR: $\delta = 5.5$, Quartett, $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz. Das Massenspektrum von (2b) zeigt bei $m/e = 483$ ebenfalls ein Trimer mit der relativen Intensität 2%. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird lediglich ein Signal beobachtet, $\delta = 77.6$ rel. CFCl_3 ext.^[1]

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Aramaki [⁺], cand. chem. L. Schönfelder
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[⁺] Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio (Japan).

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

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 0.1 mol (1) in 0.25 mol Methylenchlorid werden 0.3 mol SO_3 getropft, wobei sich in schwach exothermer Reaktion ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h Rühren werden überschüssiges CH_2Cl_2 und SO_3 abgezogen, und der Feststoff wird durch Filtration isoliert. Zur Reinigung läßt sich (2a) aus einer Mischung von CH_3CN und CCl_4 , (2b) aus CH_3CN umkristallisieren; Ausbeute: 75 bzw. 42%.

Eingegangen am 6. März 1978 [Z 948]

- [1] Vgl. H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, Angew. Chem. 90, 73 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 58 (1978); H. W. Roesky, M. Aramaki, ibid. 90, 127 (1978) bzw. 17, 129 (1978).

Ternäre Rheniumsulfide mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Clustern

Von Manfred Spangenberg und Welf Bronger^[*]

Versuche zur Synthese ternärer Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}_y\text{S}_z$ mit A = Alkalimetall und M = Übergangsmetall gelangen uns mit den M-Elementen:

Mn Fe Co Ni Cu
Pd Ag
Pt

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ergaben in allen Fällen Kollektivstrukturen, in denen die in Ketten oder Schichten angeordneten Übergangsmetallatome durch ihre Schwefelumgebungen von den Alkalimetallatomen separiert sind^[1]. Experimente zur Darstellung analoger Verbindungen mit den übrigen Platinmetallen und mit Gold schlugen fehl. Erfolg hatten wir jedoch bei der Synthese entsprechender Rheniumverbindungen.

Bei 800°C reagieren Alkalimetallcarbonate mit elementarem Rhenium in einer H_2S -Atmosphäre. Nach ca. 20 h erhält man gut ausgebildete, metallisch glänzende, blauschwarze (im Durchlicht rot erscheinende) Kristalle der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$, $\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$ und $\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$.

Die Strukturaufklärung an Einkristallen der Caesium- und der Kaliumverbindung zeigte, daß hier die Übergangsmetallatome nicht, wie bisher beobachtet, in Schichten oder Ketten über die koordinierten Schwefelatome ein- oder zweidimensional verknüpft sind, sondern daß $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster als Baueinheiten auftreten. Dabei bilden die sechs Rheniumatome jeweils ein nahezu reguläres Oktaeder mit Re—Re-Abständen von 2.61(1) Å. Die acht Schwefelatome sind über den Oktaederflächen angeordnet. Weitere S-Atome oder S_2 -Gruppen verknüpfen die $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Einheiten über die Re-Atome. Die Alkalimetallatome sind in die Lücken dieser Gerüststrukturen eingelagert.

Tabelle 1. Abmessungen der monoklinen Elementarzellen ternärer Rheniumsulfide. Die Gitterkonstanten a, b, c bzw. β sind in Å-Einheiten bzw. Grad angegeben (Standardabweichung 0.01 Å bzw. 0.1°).

	a	b	c	β	Raumgruppe
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$	13.72	17.68	10.13	100.8	$\text{P2}_1/\text{n}$
$\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$	16.53	9.69	11.85	91.07	$\text{C2}/\text{c}$
$\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$	16.10	9.52	11.61	91.03	$\text{C2}/\text{c}$

[*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. M. Spangenberg
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen