

[H₂Os₁₀(CO)₂₄C]¹¹², einem Metallcluster mit gerader Elektronenzahl, auftreten. Dies könnte die Ursache des Fehlens von ¹H- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Signalen sein; auch von Platin-Kristalliten können keine NMR-Signale erhalten werden^[13].

Eingegangen am 21. März 1985 [Z 1234]

- [1] A. Ceriotti, F. Demartin, B. T. Heaton, G. Longoni, M. Manassero, G. Piro, G. Piva, M. Sansoni, unveröffentlicht.
- [2] G. Longoni, P. Chini, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3029.
- [3] G. Longoni, A. Cavalieri, P. Chini, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3025.
- [4] IR (ν CO): **1a** (Aceton): 2030 (s), 1890 (ms), 1875 (sh); **1b** (Aceton): 2010 (s), 1875 (ms), 1858 (sh); **1c** (Acetonitril): 2000 (s), 1860 (ms), 1845 (sh); **1d** (Acetonitril): 1990 (s), 1845 (ms), 1830 (sh) cm^{-1} .
- [5] [AsPh₄]₄**1b**: $P_{21/n}$, $a = 19.043(6)$, $b = 18.778(7)$, $c = 29.855(12)$ Å, $\beta = 96.32(4)$ °, $V = 10611(18)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.13$, $R_w = 0.19$ für 1924 Reflexe (Korrektur für Absorption und Zerfall) mit $I \geq 3\sigma(I)$, $F(000) = 5988$.
- [6] [AsPh₄]₂[NBu₄]₂**1c**: $M = 6241.2$, $P_{21/c}$, $a = 30.927(5)$, $b = 31.881(7)$, $c = 19.045(3)$ Å, $\beta = 91.09(2)$ °, $V = 18775(10)$ Å³, $\rho_{\text{bcr.}} = 2.208$ g cm⁻³ für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 86.4$ cm⁻¹, $F(000) = 12064$. Direkte Methoden, durch kleinste-Quadrat-Verfahren (Block-Matrix) verfeinert mit 5578 unabhängigen Reflexen und Korrektur für Absorption und Zerfall, Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.045$, $R_w = 0.060$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [7] L. F. Dahl, D. M. Washecheck, unveröffentlicht; siehe [8].
- [8] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
- [9] W. M. H. Sachtleber, R. A. Van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977) 69.
- [10] L. J. de Jongh, persönliche Mitteilung.
- [11] R. F. Marzke, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 19 (1979) 43, zit. Lit.
- [12] R. E. Benfield, P. P. Edwards, A. M. Stacy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 10 (1982) 525.
- [13] R. F. Marzke, W. S. Glaunsinger, M. Bayard, *Solid State Commun.* 18 (1976) 1025.

(NEt₄)₂[Cl₃Mo(μ-S₂)(μ-Cl)₂MoCl₃], eine paramagnetische Molybdän(IV)-Verbindung mit Metall-Metall-Bindung

Von Ulrich Müller*, Paul Klingelhöfer, Claus Friebel und
Jürgen Pebler*

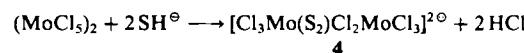
Verbindungen, in denen zwei Atome eines Nebengruppenelements über Schwefel- oder Halogenatome verknüpft sind und zusätzlich Metall-Metall-Bindungen bestehen, sind in größerer Zahl bekannt^[1]. Die Metall-Metall-Bindung erkennt man außer an ihrer Länge am Diamagnetismus oder an einem nur sehr schwachen Paramagnetismus. Paramagnetische Spezies treten dann auf, wenn eine ungerade Elektronenzahl vorhanden ist, z. B. in **1-3**, in denen die Metallatome verschiedene Oxidationszahlen haben.



Mit der Titelverbindung haben wir jetzt eine paramagnetische Verbindung mit gerader Elektronenzahl erhalten, in der eine Mo-Mo-Einfachbindung vorhanden ist, zugleich aber jedes Molybdänatom noch über ein ungepaartes Elektron verfügt.

* Prof. Dr. U. Müller, Dipl.-Chem. P. Klingelhöfer, Doz. Dr. C. Friebel, Doz. Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Gibt man eine Suspension von Molybdänpentachlorid in CH₂Cl₂ zu einer bei 77 K eingefrorenen, äquimolaren Lösung von NEt₄SH in CH₂Cl₂, und läßt man das Gemisch austauen, so setzt unter HCl-Entwicklung folgende Reaktion ein:



Nach ca. 15 h Rühren wird ein unlösliches, graugrünes, noch nicht identifiziertes Produkt abfiltriert; nach Zusatz von CCl₄ kristallisiert aus dem Filtrat bei 278 K das Tetraethylammonium-Salz von **4** (Ausbeute 27%).

Anders als es die Zusammensetzung NEt₄MoSCl₄ zunächst suggeriert, liegt kein Sulfidokomplex mit fünfwertigem Molybdän vor. Wie auch bei anderen Thiomolybdaten^[5], wird der Sulfidoligand zum Disulfid oxidiert und das Molybdän zu Mo^{IV} reduziert. Die Anwesenheit eines Disulfids in **4** folgt aus dem IR-Spektrum ($\nu(\text{SS}) = 609$ cm⁻¹) und aus der kristallographischen Strukturbestimmung (Abb. 1)^[6]. Die Disulfidgruppe verknüpft die beiden Molybdänatome, die außerdem von zwei Chloratomen verbrückt sind. Faßt man die Disulfidgruppe als einen Liganden auf, so besteht **4** aus zwei flächenverknüpften Oktaedern; die Bindungswinkel Mo-Cl-Mo (68.0°) und Mo-S-Mo (69.2°) liegen nur wenig unter dem Idealwert (70.5°) für reguläre flächenverknüpfte Oktaeder.

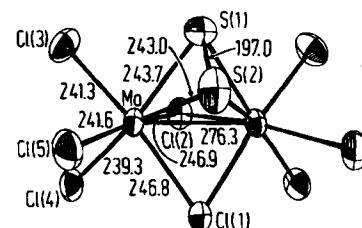


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall von (NEt₄)₂[Cl₃Mo(μ-S₂)(μ-Cl)₂MoCl₃] mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K). Abstände [pm]; Standardabweichungen: Mo-Mo 0.2, Mo-Cl 0.3, Mo-S 0.4, S-S 0.7 pm. Das Ion befindet sich auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch die Atome S(1), S(2), Cl(1) und Cl(2) verläuft.

Der Mo-Mo-Abstand von 276.3 pm spricht für eine Mo-Mo-Bindung. Obwohl pro Molybdänatom zwei d-Elektronen zur Verfügung stehen, kann es sich jedoch nur um eine Einfachbindung handeln: Nach den magnetischen Suszeptibilitäten und dem Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektrum verfügt jedes Mo-Atom noch über ein ungepaartes Elektron.

Die magnetische Suszeptibilität folgt zwischen **4** und 160 K näherungsweise dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Anpassung der Meßdaten ergibt ein magnetisches Moment von 1.40 μ_B pro Mo-Atom und eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta \approx 0$ K. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten für Molybdän entspricht das magnetische Moment einem lokalisierten 4d¹-Elektron. Dies steht im Einklang mit dem ESR-Spektrum, das am Pulver und am orientierten Einkristall bei 9.5 und 35 GHz zwischen 130 und 298 K gemessen wurde. Obwohl in **4** somit zwei ungepaarte Elektronen vorhanden sind, liegt kein Triplet-Zustand mit erkennbarer Nullfeldaufspaltung vor. Die geringe Anisotropie des ESR-Pulver-Spektrums deutet allerdings auf eine Kopplung zweier molekularer *g*-Tensoren hin, deren axiale Komponenten parallel zu den Mo-S₂-Richtungen orientiert sein sollten. In Richtung der kristallographischen *b*-Achse, zu der alle Mo-Mo-Vektoren par-

allel ausgerichtet sind, werden die beiden molekularen g_{\parallel} -Komponenten demgemäß unter einem Winkel von etwa 55° gesehen:

$$q_b \approx \frac{1}{2}q_{||} \pm \frac{3}{2}q_{\perp} = \bar{q}$$

Der beobachtete Parameter $g_{\parallel} = 1.94_6$ stimmt mit den Literaturwerten für isolierte oktaedrische Mo^{V} -Komplexe wie $[\text{MoCl}_6]^{\ominus}$ ($\bar{g} = 1.95_0$) und $[\text{MoOCl}_5]^{2\ominus}$ ($\bar{g} = 1.94_5$)¹⁷ auf fallend überein. Dieser Befund bestätigt die Annahme der Mo–Mo-Einfachbindung zwischen den beiden Mo^{IV} -Zentren in 4, die den Paramagnetismus auf den zweier d^1 -Systeme reduziert.

Eingegangen am 19. April 1985 [Z 1270]

CAS-Registry-Nummern:

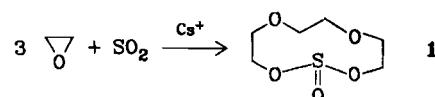
4-(NEt₄)₂: 97374-19-1 / MoCl₅: 10241-05-1 / Mo: 7439-98-7 / NEt₄SH: 10408-33-0.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [2] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Böggel, E. Diemann, J. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 389.
- [3] J. F. Richardson, D. Collison, F. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2479.
- [4] W. H. Delphin, R. A. D. Wentworth, M. S. Matson, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2552.
- [5] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [6] Einkristall-Röntgen-Strukturbestimmung, Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 1703 Reflexe, $R = 0.061$. Pnma, $Z = 8$, $a = 1425.6(1)$, $b = 1129.9(4)$, $c = 2004.7(3)$ pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. Low, *Phys. Lett. A* 24 (1967) 46; R. D. Dowsing, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 655.

Reaktion von Ethylenoxid mit Schwefeldioxid in Gegenwart von Calcium-Ionen: Synthese von 1,3,6,9,2λ⁴-Tetraoxathia-2-cycloundecanon

Von *Herbert W. Roesky** und *Hans Georg Schmidt*

Cyclische Homologe von Ethylenoxid haben infolge ihrer außergewöhnlich guten komplexierenden Eigenschaften für Alkalimetall-Ionen und andere Kationen großes Interesse gefunden^[1]. Durch den Einbau weiterer Heteroatome lassen sich ihre Eigenschaften ändern. Reaktionen von Ethylenoxid und Schwefeldioxid in Gegenwart von Katalysatoren sind bekannt^[2]. Dabei entsteht Ethylen-sulfit. Wir fanden jetzt, daß die Umsetzung von Ethylen-oxid, Schwefeldioxid und Caesiumsalzen^[3] bei Raumtemperatur zu höhergliedrigen Ringverbindungen führt, von denen die Titelverbindung **1** in 20% Ausbeute als weißer Feststoff anfällt^[4].



Im Feldionenmassenspektrum wird M^+ von **1** (m/z 196) als einziger Peak beobachtet. **1** polymerisiert bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben langsam (innerhalb von Wochen). Einkristalle geringer Qualität wurden aus

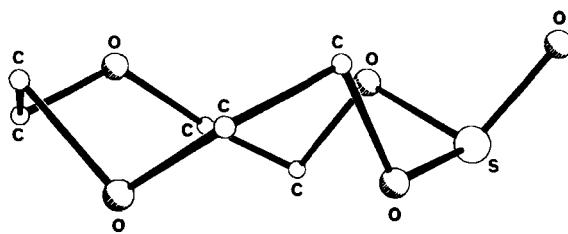


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall.

Ethylenoxid gewonnen und röntgenographisch untersucht^[5]. Von 1 existieren zwei unabhängige Konformere (Abb. 1). Wegen Fehlordnung und/oder hoher Thermalbewegungen war keine endgültige Verfeinerung möglich^[6].

Eingegangen am 4. April,
ergänzt am 13. Mai 1985 [Z 1250]

[1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017; J. Dale G. Borgen, K. Daasvatn, *Acta Chem. Scand.* B 28 (1974) 378.

[2] Übersicht: G. Dittus in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6/3, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, S. 482; Farbwerke Hoechst AG, Brit. Pat. 753872, 1. Aug. 1956; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 5821; Chemische Werke Hüls AG, Brit. Pat. 783561, 25. Sept. 1957; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 5455; G. M. Gibson, C. R. Heald, D. J. Hartley, Brotherton and Co. Ltd., Brit. Pat. 844104, 10. Aug. 1960; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 11308; W. A. Rogers, Jr., J. E. Weekst, R. M. Smith, Dow Chemical Co., U.S.-Pat. 3022315, 20. Febr. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 5802; A. J. Shipman, ICI Ltd., Brit. Pat. 898630, 14. Jun. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 13697; H. Distler, G. Dittus, BASF AG, DBP 1217970, 2. Jun. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 7189; H. Distler, BASF AG, DBP 1223397, 25. Aug. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 20008.

[3] F. Vöggle, F. Ley, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3000.

[4] Zu zwei Ansätzen von je 1.5 g (4.65 mmol) CsAsF_6 werden in einem Schlenk-Apparatur 25 g (570 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und 10 mL SO_2 im Vakuum kondensiert. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 48 h. Die flüchtigen Produkte SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und Dioxan werden bei 20 mbar abgezogen. Für die anschließende Destillation im Vakuum werden beide Ansätze zusammengegeben. Man erhält drei Fraktionen: 1. $K_p = 38^\circ\text{C}/0.05$ mbar, $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, Ausbeute 1.9 g (1.5%); 2. $K_p = 38-65^\circ\text{C}$, Gemisch aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ und Produkte der Reaktion von SO_2 mit zwei und drei Ethylenoxid-Molekülen, 0.8 g; 3. $K_p = 95^\circ\text{C}/0.01$ mbar, I, Ausbeute 15 g (20.2%); $F_p = 41^\circ\text{C}$. - IR (Nujol): $\nu = 1300, 1248, 1204, 1150, 1130, 1105, 1080, 1015, 905, 870 \text{ cm}^{-1}$ und weitere Banden.

[5] $\text{P}_2/\text{c}, \quad a = 11.873(4), \quad b = 18.219(6), \quad c = 8.981(3) \text{ \AA}; \quad \beta = 112.11(2)^\circ; \rho_{\text{ber.}} = 1.448 \text{ g/cm}^3$ mit $M = 196.22$ und $Z = 8$; $T = -40^\circ\text{C}$, $2\theta < 40^\circ$, direkte Methoden.

[6] G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, persönliche Mitteilung.

Dreiphasen-Synthese von Oligonucleotiden***

Von Hartmut Seliger* und Kailash Chand Gupta

Aus dem käuflichen Merrifield-Harz 1 wurde mit *N*-Ethylaminomethylgruppen substituiertes Polystyrol 3 her-

[*] Prof. Dr. H. Seliger, Dr. K. C. Gupta
Sektion Polymere der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Trägersynthesen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. K. C. G. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. - 10. Mitteilung: [16].

[16].