

$[\text{H}_2\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}\text{C}]^{12+}$, einem Metallcluster mit gerader Elektronenzahl, auftreten. Dies könnte die Ursache des Fehlens von ^1H - und ^{195}Pt -NMR-Signalen sein; auch von Platin-Kristalliten können keine NMR-Signale erhalten werden^[13].

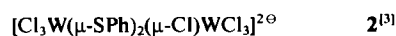
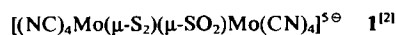
Eingegangen am 21. März 1985 [Z 1234]

- [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 ($\nu(\text{CO})$): **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] $[\text{AsPh}_4]_4\text{1b}$: $P2_1/n$, $a = 19.043(6)$, $b = 18.778(7)$, $c = 29.855(12)$ Å, $\beta = 96.32(4)^\circ$, $V = 10611(18)$ 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] $[\text{AsPh}_4]_2[\text{NBu}_4]_3\text{1c}$: $M = 6241.2$, $P2_1/c$, $a = 30.927(5)$, $b = 31.881(7)$, $c = 19.045(3)$ Å, $\beta = 91.09(2)^\circ$, $V = 18775(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.208$ g cm^{-3} für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 86.4$ cm^{-1} , $F(000) = 12064$. Direkte Methoden, durch kleinste-Quadrate-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. Sachtler, 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.

$(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_3\text{Mo}(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-Cl})_2\text{MoCl}_3]$, eine paramagnetische Molybdän(IV)-Verbindung mit Metall-Metall-Bindung

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

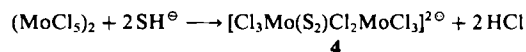
Verbindungen, in denen zwei Atome eines Nebengruppenelements über Schwefel- oder Halogenatome verknüpft sind und zusätzlich Metall-Metall-Bindungen bestehen, sind in größerer Zahl bekannt^[1]. Die Metall-Metall-Bindung erkennt man außer an ihrer Länge am Diamagnetismus oder an einem nur sehr schwachen 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. Friebe, Doz. Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Gibt man eine Suspension von Molybdänpentachlorid in CH_2Cl_2 zu einer bei 77 K eingefrorenen, äquimolaren Lösung von NEt_4SH in CH_2Cl_2 , und läßt man das Gemisch auftauen, 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 CCl_4 kristallisiert aus dem Filtrat bei 278 K das Tetraethylammonium-Salz von **4** (Ausbeute 27%).

Anders als es die Zusammensetzung $\text{NEt}_4\text{MoSCl}_4$ 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.

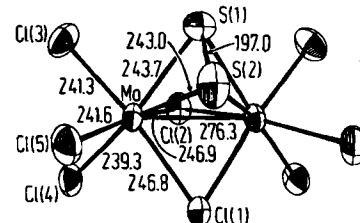


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cl}_3\text{Mo}(\text{S}_2)\text{Cl}_2\text{MoCl}_3]$ mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K). Abstände [pm]; Standardabweichungen: Mo-Mo 0.2, Mo-Cl 0.3, Mo-S 0.4, S-S 0.7 pm. Das Ion befindet 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 $1.40 \mu_B$ 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 $4d^1$ -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 Triplett-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-S_2 -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:

$$g_{\parallel} \approx \frac{1}{3} g_{\parallel} \pm \frac{2}{3} g_{\perp} = \bar{g}$$

Der beobachtete Parameter $g_{\parallel} = 1.94_6$ stimmt mit den Literaturwerten für isolierte oktaedrische Mo^V -Komplexe wie $[\text{MoCl}_6]^\ominus$ ($\bar{g} = 1.95_6$) und $[\text{MoOCl}_5]^{2\ominus}$ ($\bar{g} = 1.94_5$)^[7] auffallend 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:

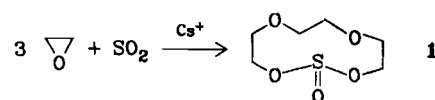
4·(NEt_4)₂: 97374-19-1 / MoCl_5 : 10241-05-1 / Mo : 7439-98-7 / NEt_4SH : 10408-33-0.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [2] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Bögge, 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. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [6] Einkristall-Röntgen-Strukturbestimmung, Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -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 Cäsium-Ionen: Synthese von 1,3,6,9,22 λ -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 Ethylenoxid, Schwefeldioxid und Cäsiumsalzen^[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

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

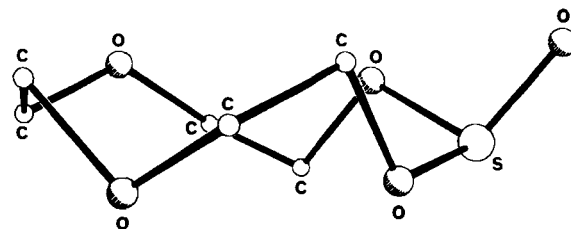


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

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. 844 104, 10. Aug. 1960; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 11 308; W. A. Rogers, Jr., J. E. Woelst, R. M. Smith, Dow Chemical Co., U.S.-Pat. 3 022 315, 20. Febr. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 5802; A. J. Shipman, ICI Ltd., Brit. Pat. 898 630, 14. Jun. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 13 697; H. Distler, G. Dittus, BASF AG, DBP 1 217 970, 2. Jun. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 7189; H. Distler, BASF AG, DBP 1 223 397, 25. Aug. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 20008.
- [3] F. Vögtle, F. Ley, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3000.
- [4] Zu zwei Ansätzen von je 1.5 g (4.65 mmol) CsAsF_6 werden in einer 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 rührt 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. $K_p = 38\text{--}65^\circ\text{C}$, 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, **1**, Ausbeute 15 g (20.2%); $F_p = 41^\circ\text{C}$. – IR (Nujol): $\nu = 1300, 1248, 1204, 1150, 1130, 1105, 1080, 1015, 905, 870$ cm^{-1} und weitere Banden.
- [5] P_2/c , $a = 11.873(4)$, $b = 18.219(6)$, $c = 8.981(3)$ Å; $\beta = 112.11(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.448$ 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

Bei der Synthese von Oligonucleotiden über Phosphorigsäureester^[1] haben sich für die Festphasenmethode^[2] vor allem die durch Tetrazol aktivierbaren Nucleosidphosphorigsäureester-dimethylamide^[3] als hochreaktive Zwischenstufen bewährt. Da diese jedoch relativ instabil sind, haben wir polymere Reagentien vom Nucleosidphosphorigsäureester-amid-Typ untersucht. Wir beschreiben hier deren Herstellung und Anwendung in der Oligonucleotidsynthese.

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].