

atom in annähernd trigonal-bipyramidaler Anordnung umgeben ist (Abb. 1 oben). Zwei der Aryloxid-Sauerstoffatome, eines in äquatorialer und eines in axialer Position, koordinieren das Natriumatom und ergeben eine $[\text{Ti}(\mu\text{-OR})_2\text{Na}]$ -Einheit ähnlich wie in 1^[3]. Jedoch kann im σ -Gerüst dieser Einheit das hohe Elektronendefizit des zweifach koordinierten Natrium-Ions nicht kompensiert werden. Die Verbindung überwindet dieses Problem durch die Bildung von Phenoxid-Brücken zwischen Paaren von Na/Ti-Einheiten, allerdings nicht über Sauerstoffbrücken, sondern durch eine π -Wechselwirkung zwischen dem Natrium-Ion der einen Einheit und dem aromatischen Ring einer der Phenoxid-Gruppen in der zweiten Einheit (Abb. 1 unten). Die Abstände zwischen dem Natrium-Ion und den

- [1] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 217.
- [2] a) W. N. Setzer, P. von Ragus Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) G. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974), Kap. 3.
- [3] L. D. Durfee, S. L. Latesky, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, K. Folting, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4569.
- [4] Elementaranalyse für $\text{NaTiC}_3\text{H}_4\text{NO}_4$: Ber.: C 70.03; H 6.52; N 2.21. Gef.: C 70.31; H 6.21; N 2.51%.
- [5] Kristallstrukturdaten: Raumgruppe $C2/c$; $a = 29.636(6)$ Å; $b = 12.579(3)$ Å; $c = 17.849(3)$ Å; $\beta = 93.99(2)^\circ$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$; 2389 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R = 0.051$, $R_w = 0.059$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53302, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Heist, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 79; b) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *ibid.* 175 (1979) 21.
- [7] A. Flaminio, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 454.

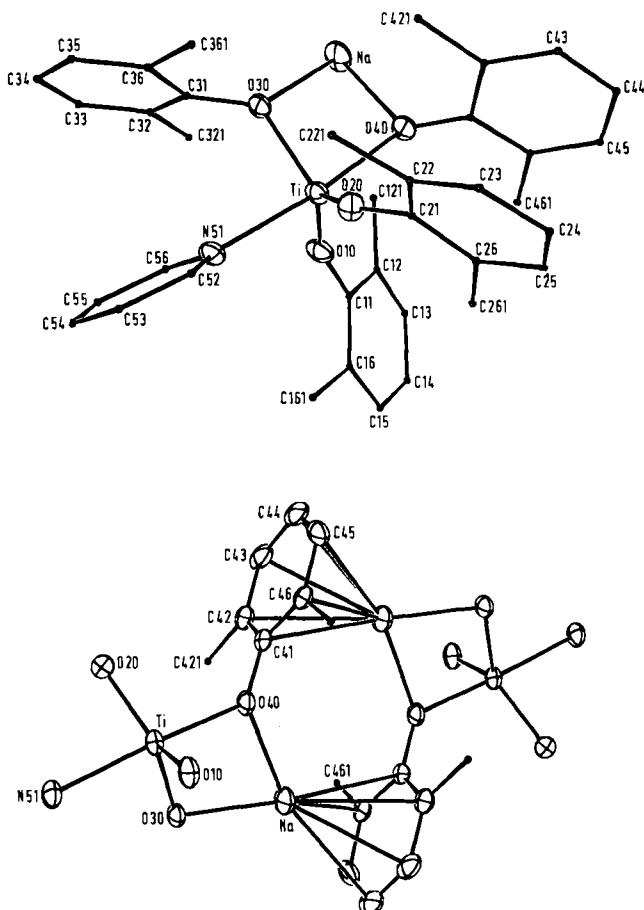


Abb. 1. Oben: Struktur von 2 im Kristall (ORTEP); Blick auf das zentrale σ -Bindungsgerüst mit der verwendeten Numerierung; Abstände [pm]: Ti-O 10187.1(4), Ti-O20 190.4(4), Ti-O30 198.3(4), Ti-O40 208.0(3), Ti-N51 225.6(4). – Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2 (ORTEP); Blick auf die Phenoxid-Brücken, die die dimere Einheit zusammenhalten. Abstände [pm]: Na-O30 222.5(4), -O40 227.0(4), -C41 287.0(5), -C42 288.2(6), -C43 286.5(6), -C44 284.1(6), -C45 279.0(6), -C46 279.1(6).

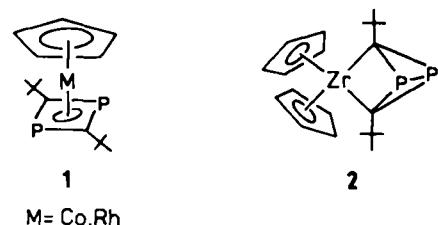
Kohlenstoffatomen im π -gebundenen Ring sind alle ähnlich; mit 2.79–2.88 Å sind sie geringfügig größer als die Abstände zwischen Natrium- und Kohlenstoffatomen in carbanionischen Ringsystemen wie dem Cyclopentadienyl-natrium^[1,6]. Die Fähigkeit von Phenoxid-Liganden, Natriumatome in dieser Weise zu binden, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Schwierigkeiten früherer Arbeiten, die ungewöhnliche Stöchiometrie bei der Alkalimetall-Reduktion von Titanphenoxiden zu erklären^[7].

Eingegangen am 18. Mai 1988 [Z 2765]

Ein 1,4-Diphospha-2-rhoda-cyclopentadien – ein isolierbares Zwischenprodukt der metallinduzierten Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen**

Von Paul Binger*, Bruno Biedenbach, Richard Mynott, Carl Krüger, Peter Betz und Manfred Regitz

Cyclodimerisierungen von *tert*-Butylphosphaacetylen 3 in der Koordinationssphäre eines Metallatoms sind erst seit kurzem bekannt. In Abhängigkeit vom Metall entstehen hierbei die 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexe 1^[1,2] ($M = \text{Co, Rh}$) oder der 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butandiyl-Komplex 2^[3]. Als Zwischenprodukte dieser Reaktionen werden 1,4-Diphospha-2-metalla-cyclopentadiene vermutet, die durch oxidative Kupplung zweier Phosphaalkine am Metall entstehen sollten^[1b]. Eine solche Spezies konnte nun erstmals isoliert und charakterisiert werden. Es konnte auch nachgewiesen werden, daß sich diese Spezies in Lösung in einen entsprechenden 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex umwandelt.



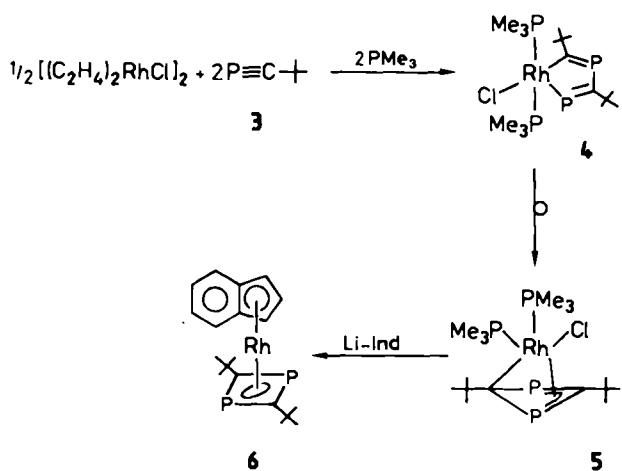
M= Co, Rh

Setzt man $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ bei 0°C mit Trimethylphosphan und *tert*-Butylphosphaacetylen 3 im Molverhältnis 1 : 4 : 4 um, so erhält man ein Gemisch der beiden Rhodiumkomplexe 4 und 5 im Verhältnis 1 : 2 (^{31}P -NMR), die durch Extraktion mit Pentan und Ether getrennt werden können. Intermediär entsteht bei dieser Eintopfreaktion wahrscheinlich der bekannte Rhodiumkomplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$ ^[4], der aber nicht isoliert wurde.

Die Kristallstrukturanalysen der beiden neuen Rhodiumkomplexe zeigen, daß es sich bei 4 um ein Chloro-

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. B. Biedenbach, Dr. R. Mynott, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. P. Betz
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr
Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.



bis(trimethylphosphan)-1,4-diphospha-2-rhoda-cyclopentadien-Derivat handelt, während **5** das entsprechende 1,3-Diphosphacyclobutadien-Derivat ist^[5]. Die Struktur von **4** (Abb. 1 oben) wird am besten als verzerrtes Oktaeder beschrieben, dessen Basis durch die Atome P1, C5, Cl und

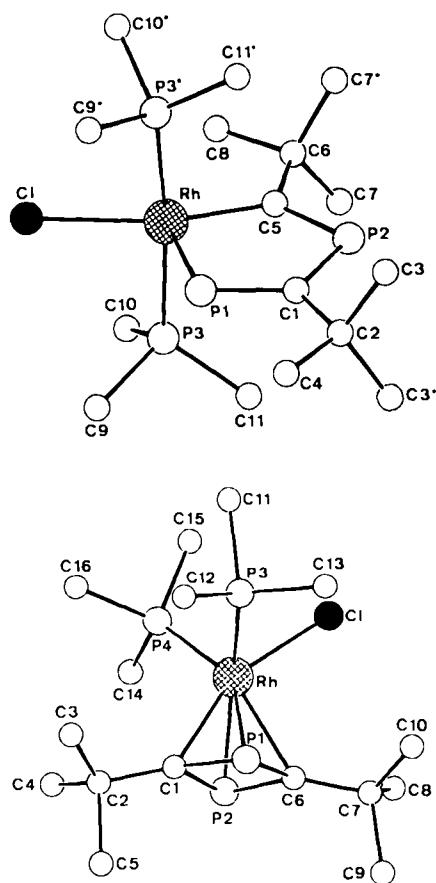


Abb. 1. Oben: Struktur von **4** im Kristall (kristallographische Bezeichnung); ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-P1 2.235(1), Rh-P3 2.345(1), Rh-Cl 2.456(1), Rh-C5 1.980(3), P1-C1 1.685(4), P2-C1 1.802(3), P2-C5 1.710(4), C1-C2 1.532(5), C5-C6 1.549(4); P3-Rh-P3* 171.6(1), Cl-Rh-P3 87.3(1), Cl-Rh-P1 110.5(1), Cl-Rh-C5 161.9(1), P3-Rh-P1 88.0(1), P3-Rh-C5 93.6(1), P1-Rh-C5 87.6(1), Rh-P1-C1 107.9(1), P1-C1-C2 122.1(3), P1-C1-P2 118.7(2), C2-C1-P2 119.2(3), C1-P2-C5 100.2(2), P2-C5-C6 118.9(2), P2-C5-Rh 125.6(2), C6-C5-Rh 115.5(2). - Unten: Struktur von **5** im Kristall (kristallographische Bezeichnung); ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-Cl 2.473(1), Rh-P1 2.381(1), Rh-P2 2.397(1), Rh-P3 2.325(1), Rh-P4 2.334(1), Rh-C1 2.179(3), Rh-C6 2.307(3), P1-C1 1.802(3), P1-C6 1.766(3), P2-C1 1.819(3), P2-C6 1.792(3); P1-Rh-P2 69.2(1), P1-Rh-C1 46.3(1), P1-Rh-C6 44.2(1), C1-Rh-P2 46.5(1), C6-Rh-P2 44.7(1), C1-Rh-C6 63.0(1), P1-C1-P2 97.1(1), C1-P2-C6 81.1(1), P2-C6-P1 99.3(1), C6-P1-C1 82.3(1).

eine vierte, unbesetzte Koordinationsstelle definiert wird; die Spitzen werden von P3 und P3* eingenommen. Der Heterocycle liegt in der kristallographischen Spiegel-Ebene des Moleküls. Die P1-C1- und P2-C5-Abstände liegen mit 1.685(4) \AA bzw. 1.710(4) \AA im Bereich der PC-Doppelbindungslänge^[6]. Auch der Rh-P1- und Rh-C5-Abstand (2.235(1) \AA bzw. 1.980(3) \AA) entspricht den Erwartungen. Mit dieser Struktur stehen auch die spektroskopischen Daten (MS, ^{31}P - und ^{13}C -NMR)^[7] in Einklang.

5 hat verzerrt tetraedrische Struktur (Abb. 1 unten). Der P_2C_2 -Vierring ist mit einem Diederwinkel von 5.1° zwischen den beiden CP_2 -Ebenen gefaltet. Während die Bindungen Rh-P1 und Rh-P2 etwa gleich lang sind (2.381(1) bzw. 2.397 \AA) ist der Abstand Rh-C1 mit 2.179(3) \AA deutlich kürzer als Rh-C6 (2.307 \AA , *trans*-Einfluß des Chloratoms). In Übereinstimmung damit findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** für C1 und C6 zwei scharfe Multiplets bei $\delta = 84.5$ und 149.8^[7], d. h. bei 40°C ist keine Rotation des Ringes erkennbar. Ein langsamer Austausch von C1 und C6 konnte erst durch ^{13}C -2D-NMR-Austauschspektroskopie^[8] nachgewiesen werden. Die große Differenz der chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome^[9] und die Spin-Spin-Kopplungskonstanten^[7] zeigen, daß die Bindung des P_2C_2 -Rings zum Rh-Atom am besten als η^1,η^3 -Bindung beschrieben wird.

Der Komplex **5** läßt sich durch Umsetzung mit Indenyl-lithium in das bereits bekannte^[10] η^4 -(2,4-*tert*-Butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)- η^5 -indenylrhodium **6** überführen (12 h Rühren bei 20°C in THF, Ausb. 60%). ^{31}P -NMR: $\delta = 35.6$ (d, $J_{\text{Rh},\text{P}} = 31.3$ Hz). ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch kann man auch nachweisen, daß sich der Komplex **4** in Lösung bei Raumtemperatur langsam in **5** umlagert (in 24 h 40%). Daraus kann geschlossen werden, daß 1,4-Diphospha-2-metalla-cyclopentadiene auch Intermediate der η^4 -Diphosphacyclobutadienmetall-Komplexbildung, z. B. von **1**, sind. Selbst die Synthese der Zirconiumverbindung **2** läßt sich über diese Zwischenstufe gut interpretieren.

Arbeitsvorschrift

Bei 0°C werden 3.24 g (8.3 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ in 100 mL THF gelöst und 2.57 g (34 mmol) Trimethylphosphan zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 0°C werden 3.3 g (33 mmol) **3**, gelöst in 30 mL THF, in 2 h zugetropft, und es wird weitere 2 h gerührt. Man zieht alle flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} Torr ab, extrahiert den Rückstand mit 60 mL Pentan, engt die filtrierte Lösung auf die Hälfte ein und verdünnt mit 15 mL Diethylether. Nach Abkühlen auf -60°C kristallisiert **4** (rotbraune Kristalle, Ausbeute: 0.68 g (8.4%)). Der Extraktionsrückstand wird in 50 mL Diethylether aufgenommen, über Al_2O_3 filtriert und 24 h bei -20°C aufbewahrt. Danach können orangefarbene Kristalle von **5** abgetrennt werden (Ausbeute: 2.3 g (28%), Zers. > 146°C).

Eingegangen am 28. März 1988 [Z 2680]

- [1] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, E. Raabe, C. Krüger, M. Regitz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 637.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [3] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [4] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* 112 (1979) 834.
- [5] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClP}_4\text{Rh}$, Raumgruppe $Pnma$, $a = 17.927(4)$, $b = 12.660(2)$, $c = 10.712(1)$ \AA , Raumtemperatur, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.59 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-Diffraktometer; 9318 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4352, davon 3083 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.029$, $R_w = 0.038$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 115 Parameter [5c]; b) Kristallstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClP}_4\text{Rh}$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.258(1)$, $b = 24.700(3)$, $c = 10.602(3)$ \AA , $\beta = 98.91(1)^\circ$, Raumtemperatur, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.75 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-Diffraktometer; 5828 gemessene Reflexe, gemittelt zu 5415, davon 4489 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.028$, $R_w = 0.036$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 199 Parameter [5c]; c) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik

GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52985, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [6] a) R. Appel, J. Kochta, F. Knoch, *Chem. Ber.* 120 (1987) 131; b) J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1987) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 280.
- [7] Spektroskopische Daten von **4** (Bezifferung wie in Abb. 1): ^{31}P -NMR (81.0 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = 494.3$ ($J_{\text{R},\text{P}1} = 45.7$, $J_{\text{P}1,\text{P}2} = 24.6$, $J_{\text{P}1,\text{P}3} = 18.2$ Hz; P1), 318.9 ($J_{\text{R},\text{P}2} = 16.3$ Hz; P2), -10.7 ($J_{\text{R},\text{P}1} = 121.3$ Hz; P3); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 261.6$ ($J_{\text{P}2,\text{C}5} = 52.5$, $J_{\text{R},\text{C}5} = 29.8$ und 23.6, $J_{\text{P}3,\text{C}5} = 6.6$ Hz; C5), 231.1 ($J_{\text{P}1,\text{C}1} = 81.7$, $J_{\text{P}2,\text{C}1} = 56.4$, $J_{\text{P}3,\text{C}1} = 3.8$ Hz; C1), 47.8 ($J_{\text{P}2,\text{C}} = 20.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C5), 43.0 ($J_{\text{P}1,\text{C}} = 19.5$, $J_{\text{P}2,\text{C}} = 11.9$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C1), 33.2 ($J_{\text{P},\text{C}} = 13.3$, 8.1, $J_{\text{P}3,\text{C}} = 2.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C1), 32.9 ($J_{\text{P}2,\text{C}} = 14.5$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C5), 14.1 ($J_{\text{P}1,\text{C}} + J_{\text{P}3,\text{C}} = 32.6$, $J_{\text{R},\text{C}}$ oder $\text{P}_{\text{C}} = 4.6$ Hz; PCH_3). Zuordnungen unterstützt durch ^{31}P , ^1H - und ^{13}C - ^1H -2D-korrelierte NMR-Spektren, optimiert für Fernkopplungen.
- [8] - 5 (Bezifferung wie in Abb. 1): ^{31}P -NMR (AA'MM'X-Spektrum; A, M = ^{31}P , X = ^{103}Rh): $\delta = 51.7$ ($J_{\text{P}1,\text{P}3}$ und $J_{\text{P}1,\text{P}4} = 26.2$ und 23.6, $J_{\text{P}1,\text{R},\text{P}2} = 17.8$ Hz; P1, P2), 6.6 ($J_{\text{P}3,\text{R},\text{P}4} = 145.2$ Hz; P3, P4); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 149.8$ ($J_{\text{P}1,\text{C}6} = 61.2$, $J_{\text{R},\text{C}6} = 8.3$, $J_{\text{P}3,\text{C}6} = 3.8$ Hz; C6), 84.5 ($J_{\text{P}1,\text{C}1} = 49.0$, $J_{\text{R},\text{C}1} = 15.3$, $J_{\text{P}3,\text{C}1} = 1.6$ Hz; C1), 37.8 ($J_{\text{P}1,\text{C}2} = 6.6$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.5 ($J_{\text{P}1,\text{C}2} = 7.2$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8, 30.5 ($J_{\text{P},\text{C}} = 5.0$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.1 (PCH_3).
- [9] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 644; J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546.
- [10] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 289.
- [10] P. Binger, B. Biedenbach, im Druck.

Umwandlung von η^1 -Nitrosyl- in η^2 -Hydroxylaminyl-Liganden bei der Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{S}_4^{\cdot})]$ zu $[\text{Mo}(\eta^2\text{-NH}_2\text{O})(\text{NO})(\text{S}_4^{\cdot})]$: Eine Modellreaktion für einen Teilschritt der enzymatischen $[\text{NO}_3^{\ominus} \rightarrow \text{NH}_3]$ -Konversion**

Von Dieter Sellmann*, Bernd Seubert, Matthias Moll und Falk Knoch

Aktivierung und Reduktion von NO sind wichtige technische^[1a] und enzymatische^[1b] Reaktionen, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden. Bei der technischen Abgasentgiftung ist molekularer Stickstoff das erstrebt Endprodukt, die biologische $[\text{NO}_3^{\ominus} \rightarrow \text{NH}_3]$ -Konversion vermeidet dagegen die Bildung des energetisch begünstigten N_2 -Moleküls, und die Reduktion zur NH_2OH -Stufe wird zum Schlüsselschritt. Die Reduktion von NO- zu NH_2O -Liganden in isolierbaren Komplexen ist daher eine wichtige Modellreaktion für das Verständnis des bio- logischen Stickstoffkreislaufes.

Die Synthese von Nitrosylkomplexen mit Hydroxylamin ist gut bekannt^[2a], und in einem Fall ist durch Protoneierung-Deprotonierung auch die reversible *intramolekulare* Umwandlung von NO- in NH_2O -Liganden gelungen^[2b]; die beteiligten Elektronen stammen dabei vom NH_2O -Liganden oder vom Metallzentrum. Unbekannt dagegen war die *intermolekulare* Reduktion von NO- zu NH_2O -Liganden^[3]. Eine solche Reaktion haben wir jetzt bei der Reduktion von **1** mit Hydrazin nach Gleichung (a) beobachtet (THF, 20°C, 2 h; siehe Arbeitsvorschrift).

Unter N_2 -Entwicklung bilden sich im gleichen Verhältnis zwei Konfigurationsisomere des NH_2O -Komplexes **2**^[4]; sie fallen bei der Umkristallisation aus DMF/ Et_2O als **2 · DMF** an. Das in Gleichung (a) schematisch wiedergegebene Isomer wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[5].

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. B. Seubert, Dr. M. Moll, Dr. F. Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] $(\text{S}_4^{\cdot})^{2-} = 2,2'$ -(Ethylendithio)dibenzolthiolat. – Übergangsmetallkomplexe mit Schwefel liganden, 39. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 38. Mitteilung: D. Sellmann, H. Kunstmüller, M. Moll, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

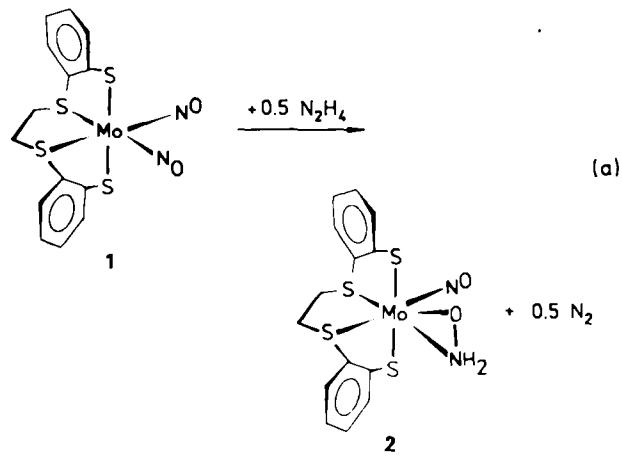


Abbildung 1 zeigt, daß das Molybdänzentrum siebenfach von einem Sauerstoff-, zwei Stickstoff- sowie vier Schwefelatomen koordiniert ist, die eine verzerrte pentagonale Bipyramide mit $\text{S}_3\text{-Mo1-N}_2$ als Hauptachse bilden. Das $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4^{\cdot})]$ -Fragment des Eduktes **1** bleibt erhalten, der Ersatz des $\eta^1\text{-NO}$ - durch den seitwärts gebundenen $\eta^2\text{-NH}_2\text{O}$ -Liganden führt aber zu einer weiteren Verkleinerung des $\text{S}_1\text{-Mo1-S}_4$ -Winkels von $160.1(3)^\circ$ in **1**^[6] auf $154.0(1)^\circ$ in **2 · DMF**. Die Abstände in der $[\text{Mo}(\text{NH}_2\text{O})]$ -Einheit belegen eindeutig die η^2 -Bindung des NH_2O -Liganden; der NO-Abstand von $137.5(5)$ pm entspricht einer normalen NO-Einfachbindung^[7]. Eines der beiden H-Atome bildet eine Wasserstoffbrücke zum DMF-Solvat ($d_{\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}} = 184.5$ pm).

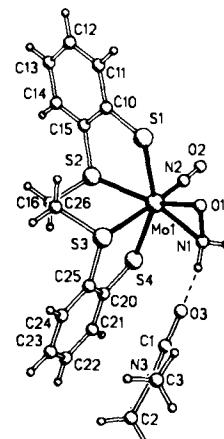


Abb. 1. Molekülstruktur von **2 · DMF** [5].

Die Entstehung von zwei Konfigurationsisomeren ist NMR-spektroskopisch zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (67.940 MHz) weist für die vierzehn C-Atome des (S_4^{\cdot}) -Liganden zwei Sätze von jeweils vierzehn Signalen auf; sie werden auch bei höheren Temperaturen (in $[\text{D}_6]\text{THF}$ bis 60°C und in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bis 75°C) beobachtet und beweisen, daß die Isomeren bis zu diesen Temperaturen konfigurationsstabil sind. Auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) ist nur mit dem Vorliegen von zwei Isomeren zu vereinbaren: Für die NH_2 -Protonen beobachtet man vier Linien, die von den beiden unterschiedlichen AB-Systemen herrühren. Die Temperaturabhängigkeit der Signale weist auf Austauschprozesse hin.

Im ^{95}Mo -Spektrum (17.061 MHz) ist nur ein breites ^{95}Mo -Signal bei $\delta = -395$ (rel. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_24$) mit einer Halbwertsbreite von 760 Hz zu beobachten; sie dürfte einerseits eine Auflösung der erwarteten zwei Mo-Signale