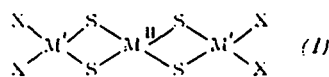


Wir sind nun der Frage nachgegangen, ob auch Thiooxomolybdate entsprechende Komplexe bilden, und ob dabei Koordi-



nation über Sauerstoff oder Schwefel bevorzugt wird oder ein Isomerengemisch wie im Falle von Thiosulfato-Komplexen entsteht^[4]. Nach der Theorie von Pearson ist für Ni und Co als Zentralatom M die Art der Koordination nicht voraus-sagbar.

Es ist uns gelungen, folgende Komplexe als Tetraphenylphosphonium-Salze zu isolieren und durch Elementaranalyse, IR-Spektren, Elektronenabsorptionsspektren sowie magnetische Messungen zu charakterisieren: $[\text{Zn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (2), $[\text{Ni}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (3), $[\text{Ni}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (4) und $[\text{Co}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (5).

(2), (3) und (4) sind diamagnetisch, (5) weist ein magnetisches Moment von $4,0\mu_B$ (bei 295 K) auf. Dies macht für die Niccolate (3) und (4) eine quadratisch-planare, für das Cobaltat (5) eine tetraedrische Koordination wahrscheinlich. In den Elektronenabsorptionsspektren beobachtet man $d \rightarrow d$ -Übergänge neben ligandeninternen Charge-Transfer-Banden vom Typ $\pi(\text{S}) \rightarrow d(\text{Mo})$ sowie Charge-Transfer-Banden $\pi(\text{S}) \rightarrow d(\text{M})$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). Die Zuordnung der Banden ist nur möglich, wenn man geringe Wechselwirkungen zwischen den ligandeninternen MOs und den AOs des Zentralatoms M annimmt. In den Spektren von (3) und (4) treten die für einen quadratisch-planaren NiS_4 -Chromophor (d^8) zu erwartenden spin-erlaubten Übergänge auf^[5,6]; die Lage des $d \rightarrow d$ -Übergangs $\nu_1(^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g})$ deutet darauf hin, daß die Ligandenfeldstärke von MoOS_3^- bzw. MoO_2S_2^- die gleiche Größenordnung hat wie die des Diäthylthiophosphinat-Ions^[6]. Im Spektrum von (5) findet man einen $d \rightarrow d$ -Übergang bei 14900 cm^{-1} , der bei Verbindungen mit einem tetraedrischen CoS_4 -Chromophor bei ungefähr gleicher Energie liegt^[7].

Bei Tetrathiomolybdate-Komplexen erscheinen die terminalen Valenzschwingungen $\nu(\text{MoS})$ bei $\approx 500\text{ cm}^{-1}$ und die Brückenvalenzschwingungen $\nu(\text{MoS})_{br}$ bei $\approx 450\text{ cm}^{-1}$. Die Interpretation der Spektren entsprechender metallisotopensubstituierter Verbindungen ($^{58,62}\text{Ni}$) zeigte, daß $\nu(\text{MoS})_b$ mit $\nu(\text{MoS})_{br}$ kaum gekoppelt ist^[8]. Daraus folgt, daß Banden bei ≈ 500 bzw. $\approx 450\text{ cm}^{-1}$ als Nachweis für das Vorliegen von terminalen bzw. Brücken-MoS-Bindungen anzusehen sind. In Tabelle 1 sind die für (2), (3), (4) und (5) gemessenen Frequenzen der Valenzschwingungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Bis(thiooxomolybdatometallate) (2) bis (5) (in cm^{-1}).

Komplex	$\nu(\text{MoO})$	$\nu(\text{MoS})_b$	$\nu(\text{MoS})_{br}$	$\nu(\text{MS})$ [b]
$[\text{Zn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (2)	898	502	456 437	288
$[\text{Ni}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ (3)	896 884	500 492	458 446	326
$[\text{Ni}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (4)	896 880	[a]	463 453	325
$[\text{Co}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (5)	903 884		453 447	289

[a] Sehr schwache Bande bei 489 cm^{-1} .

[b] $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ oder Co .

Aus unseren Untersuchungen geht also hervor, daß beim Vorhandensein von Sauerstoff- und Schwefelatomen in Komplexen $[\text{M}(\text{M}'\text{X}_n\text{Y}_m)_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{Y} = \text{S}; n = 1 \text{ oder } 2, m = 3 \text{ oder } 2$) nur die Schwefelatome zur Koordination an das zentrale Metall M benutzt werden.

Arbeitsvorschrift:

(2) und (3): Eine wäßrige Lösung von 150 mg $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (bzw. 140 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 370 mg Tetraphenylphosphoniumchlorid wird schnell zur frisch hergestellten Lösung von 470 mg Cs_2MoOS_3 ^[9] in 110 ml H_2O gegeben.

(4) und (5): Eine wäßrige Lösung von 140 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bzw. 140 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 370 mg Tetraphenylphosphoniumchlorid wird zur Lösung von 230 mg $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ ^[10] in 60 ml H_2O gegeben.

In jedem Fall wird der sich bildende Niederschlag sofort unter Stickstoff abfiltriert und im Vakuum über P_2O_{10} getrocknet. (2) ist orange, (3) und (4) sind braun, (5) ist grün.

Eingegangen am 18. Februar.

in veränderter Form am 25. Juni 1974 [Z. 66]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 52699-18-0; (3): 52699-20-4; (4): 52699-21-5; (5): 52699-22-6

- [1] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65.
- [2] A. Müller, E. Diemann u. H.-H. Heinsen, Chem. Ber. 104, 975 (1971).
- [3] A. Müller, E. Ahlborn u. H.-H. Heinsen, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 102 (1971).
- [4] D. L. Peters u. R. T. M. Fraser, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2758 (1965).
- [5] C. J. Ballhausen u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 85, 260 (1963).
- [6] C. K. Jorgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962).
- [7] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968.
- [8] A. Cormier, K. Nakamoto, E. Ahlborn u. A. Müller, Inorg. Chem., im Druck.
- [9] A. Müller, E. Diemann u. U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).
- [10] G. Kruss, Liebigs Ann. Chem. 225, 1 (1884).

RUNDSCHAU

Reviews

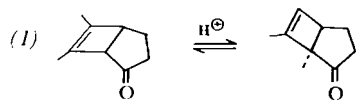
Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Anwendungen der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA) in der anorganischen Chemie behandelt W. L. Jolly in einer Übersicht. Der Wert dieser Methode für den Chemiker liegt hauptsächlich darin, daß die Bindungsenergie von Rumpf-

elektronen je nach chemischer Umgebung des Atoms verschieden ist; die Bindungsenergie zeigt eine „chemische Verschiebung“. Diese chemische Verschiebung hängt mit der Atomladung zusammen. Man kann daher Oxidationsstufen, auch nicht ganzzahlige, identifizieren, was für den Nachweis der Delokalisation von Valenzelektronen, besonders in Koordinationsverbindungen, von Bedeutung ist. In ähnlicher Weise lassen sich Aussagen über π -Rückbindung, $\pi\pi \rightarrow d\pi$ -Bindung und über Struktur und Orientierung von Liganden machen. [The Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Inorganic Chemistry. Coord. Chem. Rev. 13, 47–81 (1974); 119 Zitate]

[Rd 722 –H]

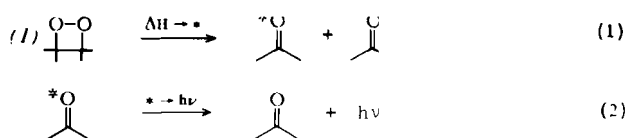
Über säurekatalysierte Umlagerungen β,γ -ungesättigter Ketone, speziell Molekülen mit hoher Ringspannung, berichten *R. L. Cargill, T. E. Jackson, N. P. Peet und D. M. Pond*. Ein Beispiel ist die nahezu quantitative Isomerisierung (1) \rightarrow (2). Nach Protonierung des Carbonylsauerstoffs findet ein Elektronenübergang von der Doppelbindung zum Carbo-



nylkohlenstoff statt. Es handelt sich meistens um eine 1,3-Acylo- oder 1,2-Vinylverschiebung. Für diese Umlagerungen lassen sich zahlreiche Anwendungen in der Synthese absehen. [Acid-Catalyzed Rearrangements of β,γ -Unsaturated Ketones. *Accounts Chem. Res.* 7, 106-113 (1974); 49 Zitate]

[Rd 725 -L]

Tetramethyl-1,2-dioxetan (1) und seiner Anwendung bei Experimenten zur chemischen Anregung, Chemilumineszenz, Photochemie, chemischen Dynamik und Spektroskopie ist ein Beitrag von *N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Schore, G. Schuster, H.-Ch. Steinmetzer und A. Yekta* gewidmet. (1) kann als Quelle



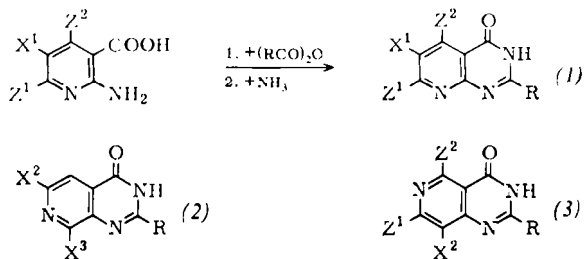
angeregter Acetonmoleküle dienen. Seine Eignung für grundlegende Untersuchungen auf den angegebenen Gebieten beruht u.a. auf der Kopplung von hoher Selektivität bei der chemischen Anregung [Gl. (1)] mit experimenteller Einfachheit und Empfindlichkeit des Lumineszenzschrittes [Gl. (2)]. [Tetramethyl-1,2-dioxetane. *Experiments in Chemiexcitation, Chemiluminescence, Photochemistry, Chemical Dynamics, and Spectroscopy*. *Accounts Chem. Res.* 7, 97-105 (1974); 38 Zitate]

[Rd 726 -L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

2-Substituierte Pyrido[2,3-d]-(1), -[3,4-d]-(2) und -[4,3-d]pyrimidin-4(3H)-one (3), insbesondere die Verbindungen (1), sind eine neue Klasse herbizid wirksamer Stoffe, die sowohl im Vor- als auch im Nachauflaufverfahren angewendet werden

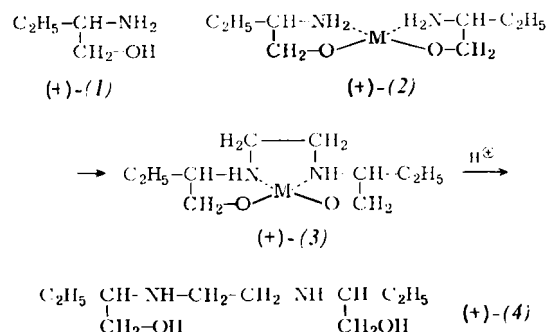


R¹ = Alkyl (C₁-C₆), Cycloalkyl, C₁-C₃-Polyfluor(chlor)-alkyl; X¹ = H, Cl, Br, Alkyl; X², X³ = H, Cl, Br; Z¹, Z² = H, CH₃

können. Die Verbindungen lassen sich nicht nur aus der Säure (+NH₃) darstellen, sondern auch aus dem Amid (+OH⁻) und dem Nitril (+H₂O₂/OH⁻). [DOS 2348111; Pfizer Inc., New York (USA)]

[PR 212 -S]

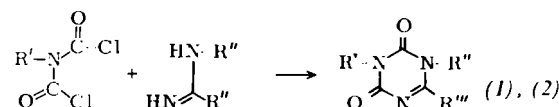
Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung des tuberkulostatisch wirksamen (+)-2,2'-(Äthylendiimino)-di-1-butanols (4) führt über die Komplexsalze (2). Diese reagieren mit 1,2-Dihalogennäthan zu den Komplexen (3), aus denen mit Säuren die Salze von (4) freigesetzt werden; bei dieser Verfahrensweise



entstehen weniger Nebenprodukte und Isomere (M = Cu^{II}, Ca). [DOS 2328035; Mitsui Toatsu Chemicals Inc.; Mitsui Pharmaceuticals, Inc., Tokio (Japan)]

[PR 210 -K]

Hochpotente Photosynthesehemmer, die sich als Unkrautbekämpfungsmittel eignen, sind die neuen 1,3,5-Triazin-2,4(1H,3H)-dione der Formel (1), insbesondere (2). Bevorzugter Herstellungsweg ist die Umsetzung von Bis(chlorcarbonyl)-

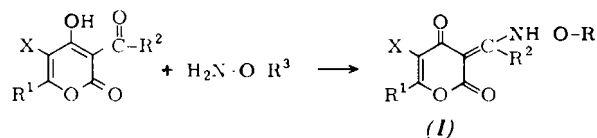


(1): R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Aryl; R² = H, Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Aryl, OH, OAlk, NR₂; R³ = H, Alkyl, Hal, OAlk, SAlk, NR₂, u.a.
(2): R¹ = NH₂; R² = SCH₃, NH₂, N(CH₃)₂

aminen mit S-Alkyl-isothiuronium-Verbindungen oder Guanidinen, Amidinen usw. [DOS 2254200; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 213 -S]

3-(N-Alkoxyamino-alkylen)pyran-2,4-dione der Formel (1), herstellbar durch Umsetzung von 4-Hydroxy-3-acyl- α -pyro-

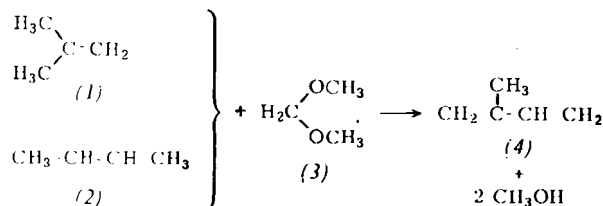


X = H, Halogen; R¹ = Alkyl, Phenyl; R² = Alkyl, Nitrophenyl, Benzyl, Phenoxyethyl; R³ = H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Benzyl

nen mit O-Alkyl-hydroxylaminen, sind neuartige Herbizide mit spezifischer Wirkung gegen grasartige Unkräuter. [DOS 2352661; Nippon Soda Co. Ltd., Tokio (Japan)]

[PR 214 -S]

Isopren (4) erhält man in guten Ausbeuten in einstufiger Reaktion aus Isobuten (1) und/oder 2-Buten (2) mit Dimethoxymethan (3) an Borphosphat- oder Boroxid-Träger-



katalysatoren bei 300°C. [DOS 2319515; Sun Research and Development Co., Philadelphia (USA)]

[PR 219 -G]