

Die Struktur wurde anhand dreidimensionaler Diffraktometerdaten unter Auswertung von 3607 unabhängigen Reflexen aufgeklärt und bis zum R-Wert 5.4 % verfeinert.

Das Salz enthält kein dimeres, sondern ein *polymeres* Anion, in dem MoO_6 -Oktaeder und MoO_4 -Tetraeder zu Ketten verbunden sind (Abb. 1). Die Verknüpfung ist völlig andersartig als in dem aus Schmelzen darstellbaren $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, das ebenfalls tetraedrische und oktaedrische Bauelemente enthält^[2].

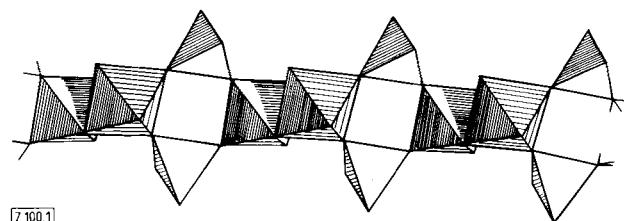


Abb. 1. Anionenstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Zwei MoO_6 -Oktaeder sind durch eine gemeinsame Kante [Sauerstoffatome O^6 und $\text{O}^{6'}$; vgl. Abb. 2] über ein Symmetriezentrum zu einer Mo_2O_{10} -Einheit verbunden. Die Mo_2O_{10} -Einheiten sind stufenförmig durch jeweils zwei MoO_4 -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome [O^3 bzw. O^7] zu unendlichen Ketten verbriickt. Die Abstände zwischen den Molybdänatomen betragen 3.518 [Mo^1-Mo^2] und 3.169 Å [Mo^2-Mo^2]. Die Molybdän-Sauerstoff-Abstände zeigt Abbildung 2. Die Anionenketten sind über ein System von Wasserstoffbrückenbindungen durch Ammonium-Ionen miteinander vernetzt. Die Abstände der Stickstoffatome zu nächstbenachbarten Sauerstoffatomen betragen 2.79 bis 2.99 Å.

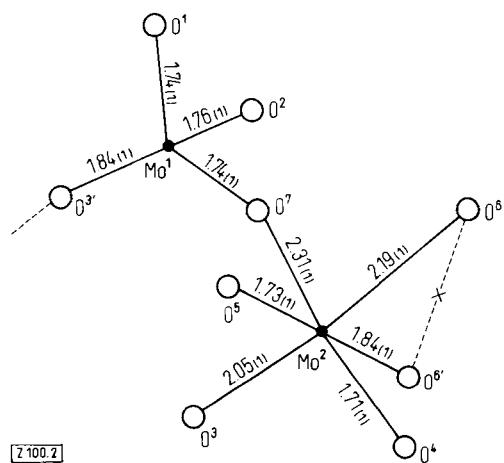


Abb. 2. Molybdän-Sauerstoff-Abstände [Å] in $(\text{Mo}_2\text{O}_3^-)_n$; in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle.

Die Verbindung wird zweckmäßig unter Angabe des „Base-Säure-Verhältnisses“ $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1 : 2$ als Ammonium-(1:2)-molybdat bezeichnet. Die Kenntnis ihrer Struktur ist von Interesse für das Verständnis der Bildung von Polyanionen in wässriger Lösung.

Eingegangen am 21. Juni 1974 [Z 100]

CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: 27546-07-2.

[1] W.-D. Hunnius, Z. Naturforsch., im Druck.

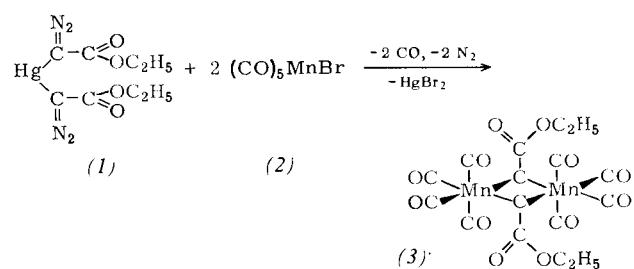
[2] I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 4, 1066 (1950); M. Seelborg, ibid. 21, 499 (1967).

Pentacarbonylmanganbromid – ein Organometall-Abfangreagens für Äthoxycarbonylcarbin^[1]

Von Wolfgang Anton Herrmann^[1,*]

Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (1) ergibt bei der UV-Photolyse in Cyclohexen Folgeprodukte, die auf die intermediäre Bildung von Äthoxycarbonylcarbin (Äthoxycarbonylmethylidin) zurückgeführt werden^[2]. Es ist nun gelungen, diese extrem reaktive Zwischenstufe erstmals direkt abzufangen.

Setzt man die Diazoverbindung (1) mit Pentacarbonylmanganbromid (2) im Molverhältnis 1:2 in Diäthyläther um, so isoliert man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts eine blaßgelbe, gut kristallisierende, im festen Zustand bis etwa 130°C luftbeständige Neutralverbindung, der nach Totalanalyse und osmotometrischer Moleku-



largewichtsbestimmung die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{Mn}_2$ zukommt. Aufgrund der analytischen Daten sowie der im folgenden aufgeführten Argumente ist dem neuen Komplex die Struktur (3) zuzuschreiben, in der zwei Tetracarbonylmangan-Fragmente über zwei Äthoxycarbonylcarbin-Liganden symmetrisch verbrückt sind.

1. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; 33°C) treten die Methylenprotonen als Quartett bei $\tau = 5.64$ ppm, die Methylprotonen als Triplet bei $\tau = 8.65$ ppm im Intensitätsverhältnis 2:3 auf (CD_2Cl_2 ; int. TMS). Eine Behinderung der freien Rotation der Estergruppen um die C—C-Achsen kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bis -70°C nicht beobachtet werden.
2. Im Massenspektrum (70 eV; Direkteinlaß bei 120°C; $T_0 = 40$ –60°C) tritt neben dem Molekül-Ion M ($m/e = 504$) u.a. die vollständige Fragmentierungssequenz M – n CO ($n = 1$ –8) auf. Demzufolge enthält (3) acht metallgebundene Carbonylgruppen.
3. Das IR-Spektrum (n-Hexan) weist übereinstimmend mit der gruppentheoretischen Voraussage für ein Molekül der Punktgruppe D_{2h} vier Banden im Bereich der ν_{CO} -Fundamentalschwingungen auf ($\text{B}_{3u}(a)$: 2076 m, B_{1u} : 2004 sst, $\text{B}_{3u}(b)$: 1993 s-st, B_{2u} : 1956 cm^{-1} sst), die nach Lage und Intensität den IR-Absorptionen der isostrukturellen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{MX}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) gleichen^[3].
4. Die Anzahl errechneter und gefundener Raman-aktiver ν_{CO} -Fundamentalschwingungen stimmt überein: Die vier Emissionsbanden (B_{2g} : 2090 sst, B_{1g} : 1999 sst, $\text{A}_g(a)$: 1954 m, $\text{A}_g(b)$: 1935 cm^{-1} m) fallen infolge des für (3) wegen Zentrosymmetrie geltenden Alternativverbots nicht mit IR-aktiven Absorbtionen zusammen.
5. Die aus der vorgeschlagenen Struktur resultierende hochsymmetrische Ladungsverteilung wird durch annähernde Dipolosität von (3) bestätigt ($\mu = 0.18 \pm 0.15$ Debye; Cyclohexan, 25°C).

[*] Dr. W. A. Herrmann

Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

6. Der experimentell festgestellte Diamagnetismus entspricht der Edelgaskonfiguration in (3). Jede der Äthoxycarbonylcarbin-Brücken fungiert als Dreielektronen-Ligand und gleicht diesbezüglich den einzähnigen (Aryl-)Alkylcarbin-Liganden^[4].

Di- μ -äthoxycarbonylcarbin-bis(tetracarbonylmangan) (3):

Alle Operationen unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung getrockneter (Na/K), stickstoffgesättigter Lösungsmittel. 1.28 g (3 mmol) (1)^[5] und 1.65 g (6 mmol) (2)^[6] werden in 200 ml Diäthyläther 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der in Benzol lösliche Anteil des Rohprodukts filtriert (G4-Fritte). Das Filtrat wird eingengegt und an Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. I; wassergekühlte Säule) chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man wenig (2) als hellgelbe Zone. Mit n-Hexan/Benzol (5 : 1) wandert eine orangegelbe Zone, aus der man nach Einengen und wiederholter Kristallisation (n-Pentan, $-85^\circ C$) feine Nadeln von (3) erhält. Ausbeute 570 mg (38%).

Eingegangen am 9. Juli 1974 [Z 105]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 20363-85-3 / (2): 14516-54-2 / (3): 53352-70-8.

[1] 4. Mittelung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. 1. 3. Mittelung: a) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 335 (1974); b) ibid. 86, 556 (1974) bzw. 13, 599 (1974); c) Chem. Ber. 107, 2899 (1974).

[2] T. DoMinh, H. E. Gunning u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6785 (1967); O. P. Strausz, T. DoMinh u. J. Font, ibid. 90, 1930 (1968).

[3] M. A. El-Sayed u. H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 2, 158 (1963); L. E. Orgel, ibid. 3, 303 (1964).

[4] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).

[5] E. Buchner, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 215 (1895).

[6] E. W. Abel u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1959, 1501.

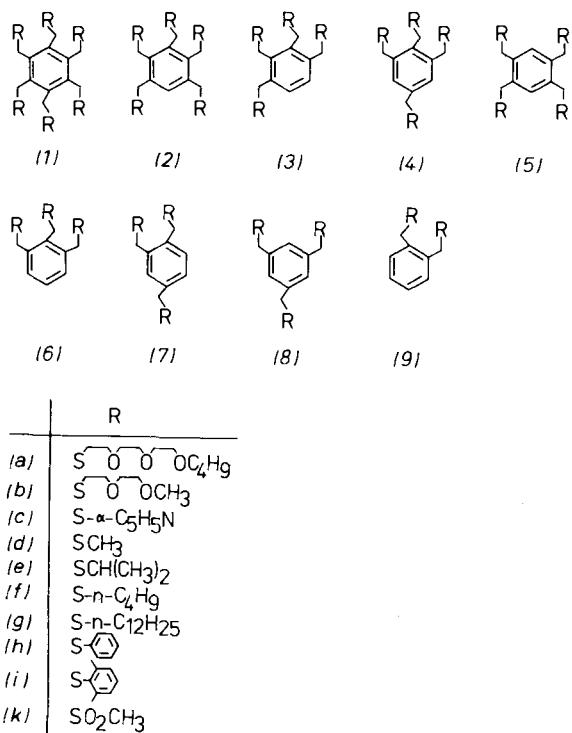
Krakenmoleküle^[**]

Von Fritz Vögtle und Edwin Weber^[*]

Die an „Koronaten“^[1], Katapinaten und Kryptaten^[2] gewonnenen Erkenntnisse veranlaßten uns, *nichtcyclische*, jedoch „vielarmige“ Polyäther-Komplexliganden des Typs (1a) zu synthetisieren, in denen jeder „Fangarm“ mit zahlreichen Donoratomen ausgestattet ist. Wir berichten außer über die ungewöhnliche Komplexierungstendenz über die durch räumliche Überfüllung beeinträchtigte konformative Beweglichkeit solcher Liganden.

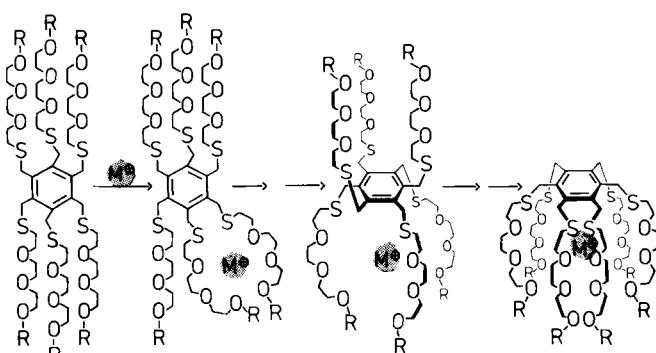
Das 18 Sauerstoffatome enthaltende hexasubstituierte Benzol (1a), das bei der Umsetzung von Hexakis(mercaptomethyl)-benzol und 1-Brom-3,6,9-trioxatridecan („1-Bromtriäthylenglykol- ω -butyläther“) als gelbfliches, viskoses, *in Wasser unlösliches Öl* ($\delta=4.10$)^[3] gewonnen wird, ist ein auffallend starker Komplexligand für Kationen. Aus 10^{-4} N wäßrigen Erdalkalimetallpikrat-Lösungen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) wird mit einer Lösung von (1a) in Dichlormethan ein großer Teil des Pikrats, aus Alkalimetallpikrat-Lösungen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) nahezu das gesamte Salz aus der wäßrigen in die organische Phase transferiert^[4].

Dies geschieht schneller und vollständiger als es mit den bekannten Kronenäthern möglich ist^[5]; lediglich Kryptatliganden wie „[2.2.2]“ und „[2.2.1]“ sind ähnlich leistungsfähig. Übliche Oligoäther, Glykole und Vergleichssubstanzen wie



1-Bromtriäthylenglykol- ω -butyläther oder Triäthylenglykolbutyläther sind unter analogen Bedingungen wirkungslos.

Die unerwartet starke Komplexbildung von (1a) – die zum Studium polyfunktioneller nichtcyclischer Biomoleküle anregt – muß nach Kalottenmodell-Betrachtungen unter starken Konformationsänderungen vor sich gehen. Sie zeigt bemerkenswerte phänomenologische Parallelen zur Nahrungsaufnahme eines mit Saugnäpfen bewehrten Tintenfisches (Kraken)^[6]:



Auch Pikrinsäure selbst kann aus wäßriger Lösung leicht mit Dichlormethan ausgeschüttelt werden, das „Krakenmoleküle“ wie (1a) enthält. Bemerkenswert ist ferner die wenn auch schwache Komplexbildung von wäßrigem Kobalt-thiocyanat durch (1a) und seine teilweise Überführung in die Dichlormethanphase. Schwermetallsalze wie $CuCl_2$, $NiCl_2$, $Ce(SO_4)_2$, $Pr(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ ließen sich aus Wasser weder mit Dichlormethanolösungen von (1a) noch mit Kronenäthern und „[2.2.2]“ (unter vergleichbaren Bedingungen) extrahieren.

Ein deutlicher Abfall der Komplexbildungsneigung tritt ein, wenn die Anzahl der Donorstellen verringert wird, sei es durch Verkürzung der Fangarme wie in (1b) (farbloses viskoses Öl; $\delta=4.11$) oder durch sukzessive Verringerung ihrer Anzahl. Unter den Stellungsisomeren mit gleicher Zahl der Fangarme

[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.