

gerührt. Die Mischung, die bei Verwendung von Methyljodid schnell kristallisiert, wird dreimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, um unumgesetztes (5) und ggf. (4) zu entfernen.

Epoxid (8): 2.3 mmol Kalium-tert.-butanolat und 2 mmol (6) werden in 10 ml DMSO bei 25°C 30 min gerührt. Nach der Hydrolyse wird das Produkt extrahiert und getrocknet. Das nahezu reine Epoxid, das nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt, kann chromatographisch weiter gereinigt werden (SiO₂ Merck, Äther/Pentan).

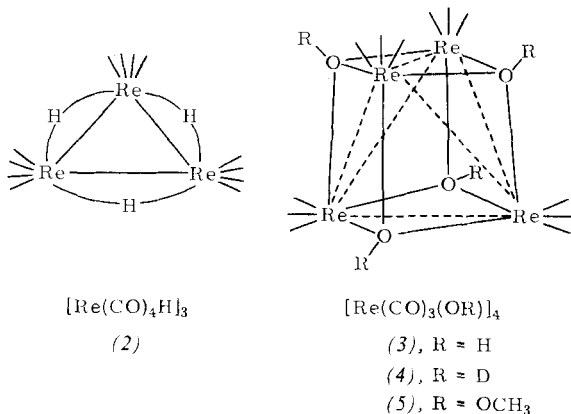
Eingegangen am 2. Mai 1975,
ergänzt am 9. Juni 1975 [Z 275]

- [1] W. Dumont u. A. Krief, *Angew. Chem.* 87, 347 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 350 (1975).
[2] Butyl-methyl-selenid: Kp=0°C/1 Torr; Dimethylselenid: Kp=58°C/760 Torr.
[3] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* 1953, 2839.
[4] Die physikalischen Daten dieser Verbindung stimmen mit denen einer authentischen Verbindung überein (dargestellt aus Heptylidetriphenylphosphoran und Cyclohexanon).

Carbonylrhenium-Cluster durch Photoreaktion von Re₂(CO)₁₀ mit Wasser^[**]

Von Max Herberhold und Georg Süß^[*]

Decacarbonyldirhenium, Re₂(CO)₁₀ (1), ist selbst unter drastischen Bedingungen gegen Wasser beständig; auch von verdünnten Säuren oder Basen wird es nicht angegriffen^[1]. Eine „Basenreaktion“ läßt sich nur mit methanolischer Kalilauge erreichen, wobei ein zweikerniger Komplex K[Re₂(CO)₈O₂H] gebildet wird^[2]. Wir haben nun gefunden, daß (1) in wasserhaltigem Äther photolytisch glatt mit H₂O reagiert: Die Lösung enthält zunächst sowohl den bekannten^[3] dreikernigen Hydridokomplex [Re(CO)₄H]₃ (2) als auch einen offenbar vierkernigen Hydroxokomplex [Re(CO)₃(OH)]₄ (3). Unter den Reaktionsbedingungen wandelt sich (2) in (3) um, so daß bei hinreichend langer Bestrahlung ausschließlich (3) erhalten wird.



Der neue Hydroxokomplex (3) ist farblos, an der Luft stabil, im Hochvakuum nicht flüchtig. Das einfache IR-Spektrum läßt eine hochsymmetrische Struktur erwarten; neben den Absorptionen einer Tricarbonylgruppierung ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2021 (s) und 1919 (ss) cm⁻¹ in THF) tritt eine scharfe Doppelbande ($\nu(\text{O}-\text{H})$ 3550 cm⁻¹ in KBr) auf. Im ¹H-NMR-Spektrum (diamagnetisch) wird nur ein breites Singulett bei δ =6.50 ppm in [D₆]-Aceton beobachtet, das den Hydroxyprotonen entspricht und das bei Lösungen von (3) in deuterierten

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. G. Süß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Lösungsmitteln allmählich verschwindet (H/D-Austausch). Im ¹³C-NMR-Spektrum^[4] findet sich ebenfalls nur ein Signal (δ =196.67 ppm in [D₈]-THF), das bei Temperaturniedrigung bis -80°C nicht aufspaltet. Das bedeutet, daß alle C-Atome in (3) äquivalent sind.

Die Wasserstoffatome in [Re(CO)₃(OH)]₄ (3) lassen sich mit D₂O reversibel gegen Deuterium austauschen, wobei [Re(CO)₃(OD)]₄ (4) entsteht ($\nu(\text{O}-\text{D})$ 2575 cm⁻¹ in KBr). Mit Diazomethan wird [Re(CO)₃(OCH₃)]₄ (5) erhalten, das im Gegensatz zu (3) für die Aufnahme eines Massenspektrums ausreichend flüchtig ist. Dabei wird ein Molekül-Ion etwas oberhalb m/e=1200 (ber. 1200—1208) sowie eine schrittweise Abspaltung von CO-, CH₃O- und CH₃-Fragmenten beobachtet^[5].

Während die relative Molekülmasse von (3) nicht eindeutig bestimmt werden konnte^[6], weist das Massenspektrum von (5) auf ein tetrameres Molekül hin. Alle Befunde sind mit der Annahme in Einklang, daß (3), (4) und (5) die Struktur eines vierkernigen, tetraedrisch gebauten Tricarbonylrhenium-Komplexes besitzen (verzerrte Cuban-Struktur).

Nach Untersuchungen der Photolyse von Re₂(CO)₁₀ (1) in CCl₄^[7] erscheint als erster Schritt der Photoreaktion die homolytische Spaltung in Radikale Re(CO)₅ plausibel. Diese reaktiven Fragmente dürften sodann – entweder direkt oder nach Verlust von CO-Gruppen – mit H₂O unter Bildung mehrkerniger Carbonylrhenium-Komplexe reagieren.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Zur Lösung von 0.33 g (0.5 mmol) Re₂(CO)₁₀ (1) in 200 ml Diäthyläther gibt man 10 ml Wasser und bestrahlt unter Rühren 15 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia S-200 W). Der Rückstand der Ätherphase wird zur Abtrennung von (1) mit Pentan gewaschen und in Äther an saurem Aluminiumoxid chromatographiert. Aus dem farblosen Eluat wird [Re(CO)₃(OH)]₄ (3) isoliert, aus Äther/Pentan (1:2) umkristallisiert und bei 80°C im Hochvakuum getrocknet: Ausbeute 0.16 g (53 %); Dunkelfärbung >160°C, Zersetzung ≈ 350°C.

Eingegangen am 16. Juni 1975 [Z 271]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14285-68-8 / (3): 56553-73-2 / (5): 56553-72-1.

- [1] W. Hieber u. H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 248, 256 (1941).
[2] W. Hieber u. L. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 285, 205 (1956).
[3] D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith u. H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4841 (1964).
[4] Bruker HFX 90; Messungen von Dr. C. G. Kreiter.
[5] Atlas CH4, Ionenquelle TO4; Messungen von Dr. J. Müller.
[6] Osmometrische Messungen führten bei Komplexen ähnlichen Typs zu widersprüchlichen Ergebnissen; sie versagen bei (3) auch wegen dessen ungenügender Löslichkeit. Die Methode nach Rast (Campher) ergab ebenfalls keine eindeutigen Werte.
[7] M. Wrighton u. D. Bredesen, *J. Organometal. Chem.* 50, C35 (1973).
[8] Alle Operationen unter N₂-Schutz.

Aliphatische Thiocarbonsäurechloride. Darstellung und Eigenschaften

Von Günther Seybold^[*]

Thiocarbonsäurehalogenide (2) haben als Thioacylierungsmittel große präparative Bedeutung. Während die aromatischen Verbindungen in zahlreichen Arbeiten beschrieben wurden, sind die aliphatischen Vertreter bis auf einige perfluorierte Verbindungen^[1] bisher unbekannt geblieben.

[*] Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
neue Adresse: BASF AG, 67 Ludwigshafen, Farbenforschung