

(4) Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: Zur wäßrigen Suspension (30 ml) von 3.5 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure und 3.1 g Vanadiumtrichlorid gibt man 15 ml konz. HCl und erhitzt auf 50 °C. Die violette Suspension verfärbt sich unter vollständiger Lösung nach dunkelgrün. Bei Abkühlung auf 5 °C scheiden sich gelbe Kristalle ab, die mit Alkohol und Ether gewaschen werden (5 g).

Alle Komplexe geben korrekte Elementaranalysen [V, C, H, N (K, Cs, Cl)].

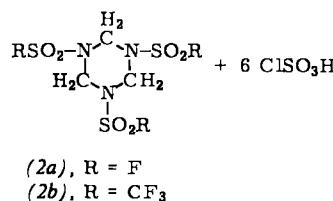
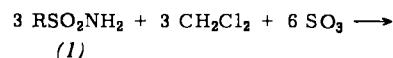
Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 936]

- [1] A. Kurtenacker, F. Wengfeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 140, 301 (1924).
- [2] G. Bengtson, Acta Chem. Scand. 27, 2554 (1973).
- [3] K. Wieghardt, Inorg. Chem. 17, 57 (1978); B. Nuber, J. Weiss, K. Wieghardt, Z. Naturforsch., im Druck.
- [4] A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, Chem. Ber. 105, 2410 (1972); M. G. B. Drew, C. F. Pygall, Acta Crystallogr. B33, 2838 (1977).
- [5] Analoge Bindungsverhältnisse wurden durch Neutronenbeugung an einem Hydroxylamido(O,N)-Komplex von Uran(VI) gefunden: H. W. W. Aldrin, A. van Tets, Acta Crystallogr. B33, 2997 (1977); B34, 88 (1978).

## Methylenchlorid als Reagens für Cyclisierungen mit SO<sub>3</sub> als HCl-Fänger<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky, Minoru Aramaki und Lothar Schönsfelder<sup>[\*]</sup>

Methylenchlorid wird gewöhnlich wegen seines inerten Verhaltens als Lösungsmittel und nicht als Reaktionspartner verwendet. Unseres Wissens konnte bisher bei Raumtemperatur keine Reaktion mit Amiden oder Aminen unter Chlorwasserstoffabspaltung beobachtet werden. Wir haben jetzt gefunden, daß solche Umsetzungen in Gegenwart von Schwefeltrioxid als HCl-Fänger leicht möglich sind. Läßt man Fluorsulfonamid (1a) oder Trifluormethansulfonamid (1b) „in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit SO<sub>3</sub>“ reagieren, so entsteht das entsprechende 1,3,5-Tris(sulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexan (2) und Chlorsulfinsäure.



Die Produkte (2a) und (2b) sind kristalline weiße Festkörper, Fp = 217 bzw. 211 °C. Die Sechsringstruktur der Moleküle kommt in den spektroskopischen Daten zum Ausdruck. Im Massenspektrum von (2a) erscheint das Molekülion bei m/e = 333 (3%) neben 222 (FSO<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 20%, 111 FSO<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> 20%, 113 FSO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> 100%. <sup>19</sup>F-NMR: δ = -54.8, Quintett; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.5, Quartett, J<sub>HF</sub> = 1.5 Hz. Das Massenspektrum von (2b) zeigt bei m/e = 483 ebenfalls ein Trimer mit der relativen Intensität 2%. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wird lediglich ein Signal beobachtet, δ = 77.6 rel. CFCl<sub>3</sub> ext.<sup>[1]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Aramaki [+], cand. chem. L. Schönsfelder  
Anorganisch-chemischer Institut I der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[+] Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio (Japan).

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 0.1 mol (1) in 0.25 mol Methylenchlorid werden 0.3 mol SO<sub>3</sub> getropft, wobei sich in schwach exothermer Reaktion ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h Rühren werden überschüssiges CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> abgezogen, und der Feststoff wird durch Filtration isoliert. Zur Reinigung läßt sich (2a) aus einer Mischung von CH<sub>3</sub>CN und CCl<sub>4</sub>, (2b) aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisieren; Ausbeute: 75 bzw. 42%.

Eingegangen am 6. März 1978 [Z 948]

- [1] Vgl. H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, Angew. Chem. 90, 73 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 58 (1978); H. W. Roesky, M. Aramaki, ibid. 90, 127 (1978) bzw. 17, 129 (1978).

## Ternäre Rheniumsulfide mit [Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>]-Clustern

Von Manfred Spangenberg und Welf Bronger<sup>[\*]</sup>

Versuche zur Synthese ternärer Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung A<sub>x</sub>M<sub>y</sub>S<sub>z</sub> mit A = Alkalimetall und M = Übergangsmetall gelangen uns mit den M-Elementen:

Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Pd	Ag			
Pt				

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ergaben in allen Fällen Kollektivstrukturen, in denen die in Ketten oder Schichten angeordneten Übergangsmetallatome durch ihre Schwefelumgebungen von den Alkalimetallatomen separiert sind<sup>[1]</sup>. Experimente zur Darstellung analoger Verbindungen mit den übrigen Platinmetallen und mit Gold schließen fehl. Erfolg hatten wir jedoch bei der Synthese entsprechender Rheniumverbindungen.

Bei 800 °C reagieren Alkalimetallcarbonate mit elementarem Rhenium in einer H<sub>2</sub>S-Atmosphäre. Nach ca. 20 h erhält man gut ausgebildete, metallisch glänzende, blauschwarze (im Durchlicht rot erscheinende) Kristalle der Verbindungen Cs<sub>4</sub>Re<sub>6</sub>S<sub>13</sub>, K<sub>2</sub>Re<sub>3</sub>S<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>Re<sub>3</sub>S<sub>6</sub>.

Die Strukturaufklärung an Einkristallen der Caesium- und der Kaliumverbindung zeigte, daß hier die Übergangsmetallatome nicht, wie bisher beobachtet, in Schichten oder Ketten über die koordinierten Schwefelatome ein- oder zweidimensional verknüpft sind, sondern daß [Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>]-Cluster als Baueinheiten auftreten. Dabei bilden die sechs Rheniumatome jeweils ein nahezu reguläres Oktaeder mit Re-Re-Abständen von 2.61(1) Å. Die acht Schwefelatome sind über den Oktaederflächen angeordnet. Weitere S-Atome oder S<sub>2</sub>-Gruppen verknüpfen die [Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>]-Einheiten über die Re-Atome. Die Alkalimetallatome sind in die Lücken dieser Gerüststrukturen eingelagert.

Tabelle 1. Abmessungen der monoklinen Elementarzellen ternärer Rheniumsulfide. Die Gitterkonstanten a, b, c bzw. β sind in Å-Einheiten bzw. Grad angegeben (Standardabweichung 0.01 Å bzw. 0.1°).

	a	b	c	β	Raumgruppe
Cs <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	13.72	17.68	10.13	100.8	P2 <sub>1</sub> /n
K <sub>2</sub> Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	16.53	9.69	11.85	91.07	C2/c
Na <sub>2</sub> Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	16.10	9.52	11.61	91.03	C2/c

[\*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. M. Spangenberg  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen