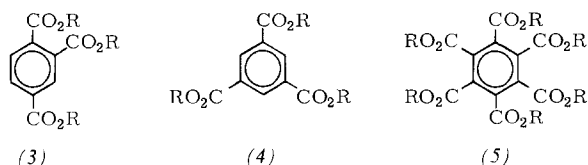


weise nicht bekannt war. Wir haben ihn in Anlehnung an die Vorschrift<sup>[2]</sup> für Propiolsäure-*tert*-butylester (1) aus Acetylendicarbonsäure und Isobuten als kristallines Produkt,  $F_p = 35\text{--}36^\circ\text{C}$ , erhalten [ $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Singulett,  $\delta = 1.50$ ].



(a),  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ; (b),  $\text{R} = \text{H}$

Trotz der sperrigen *tert*-Butylreste lassen sich die Ester (1) und (2) mit Dicarboxylbis(triphenylphosphan)nickel(0) trimerisieren<sup>[3]</sup>. Aus (1) erhält man Trimellithsäure-tri-*tert*-butylester (3a) [Öl,  $K_p = 165\text{--}170^\circ\text{C}$  (Bad)/0.03 Torr, Kugelrohr] und Trimesinsäure-tri-*tert*-butylester (4a) [aus Petroläther,  $F_p = 218^\circ\text{C}$  (Zers.)] im Verhältnis 6:1, während die bekannten Trimethylester nach NMR-Spektrum im Verhältnis 12:1 entstehen. Die Ausbeute an (3a) und (4a) beträgt nach chromatographischer Trennung zusammen 55 %. – (2) trimerisiert unter etwas verschärften Bedingungen in 44 % Ausbeute zum Mellithsäure-hexa-*tert*-butylester (5a) [ $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Singulett,  $\delta = 1.59$ ]. Die aus Petroläther/Chloroform erhältlichen Kristalle zersetzen sich oberhalb  $180^\circ\text{C}$ , ohne zu schmelzen, in Mellithsäure (5b) und Isobuten. Beim Ester (4a) vollzieht sich die Zersetzung zu (4b) unter vorhergehendem Aufschmelzen. Im Gegensatz zu (1) zersetzen sich auch (2) und (3a) beim Versuch der Destillation unter Normaldruck oberhalb  $165^\circ\text{C}$  bzw.  $204^\circ\text{C}$  zu Acetylendicarbonsäure bzw. (3b). – Die neuen Verbindungen (2), (3a), (4a) und (5a) gaben korrekte Elementaranalysen.

Wie die Cyclotrimerisierung zeigt, üben die *tert*-Butylgruppen in (2) keine starke sterische Hinderung aus. Die Vielzahl der Reaktionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester läßt sich demnach voraussichtlich auch mit dem Di-*tert*-butylester (2) durchführen, was Vorteile bietet, z. B. die leichte Spaltbarkeit der Ester ohne Verwendung von Basen.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): Zu 2.0 g (17.5 mmol) Acetylendicarbonsäure, 10 ml Ether und 55 ml Isobuten tropft man in einer Ampulle bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Stickstoff und Rühren 0.15 ml konz. Schwefelsäure, schmilzt die Ampulle bei  $-195^\circ\text{C}$  ab und bewahrt sie 4 Tage bei Raumtemperatur auf. Nach Eindampfen im Vakuum chromatographiert man den Rückstand mit Petroläther/6 % Ether über 50 g Kieselgel und destilliert das Produkt bei  $80\text{--}82^\circ\text{C}$  (Bad)/0.05 Torr in ein Kugelrohr [2.9 g (73 %),  $F_p = 35\text{--}36^\circ\text{C}$ ].

Synthese von (5a): Zur Suspension von 0.10 g  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  in 0.5 ml Benzol tropft man bei  $70^\circ\text{C}$  0.25 g (1.1 mmol) (2) in 0.4 ml Benzol. Man destilliert das Benzol bei  $115^\circ\text{C}$  weitgehend ab, setzt weitere 0.05 g Katalysator zu, rührt 2 h bei  $115^\circ\text{C}$ , chromatographiert mit Petroläther/30 % Ether an 30 g Kieselgel und kristallisiert aus Petroläther/5 %  $\text{CHCl}_3$  [0.11 g (44 %), farblose Tafeln].

Eingegangen am 15. November 1978 [Z 134]

[1] A. Fehlaue, K.-P. Grosz, M. Slopianka, W. Sucrow, W. J. S. Lockley, W. Lwowski, Chem. Ber. 109, 253 (1976).

[2] F. Sondheimer, N. Stjernström, D. Rosenthal, J. Org. Chem. 24, 1280 (1959).

[3] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, Angew. Chem. 81, 717 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 727 (1969).

## $\text{S}_2^{2-}$ als „end-on“ und zugleich „side-on“ gebundener Ligand im neuartigen Übergangsmetall-Komplex $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$

Von Achim Müller, Werner Eltzner und Nageswaran Mohan[\*]

Durch Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{S}_n^{2-}$  mit Lösungen von Oxometallaten der Übergangsmetalle in Gegenwart anderer Liganden lassen sich interessante Koordinationsverbindungen (z. B. mit Metall-Metall-Bindungen, ungewöhnlichen Koordinationszahlen oder mehrkernigen Metall-Schwefel-Bindungssystemen)<sup>[1]</sup> synthetisieren. Im Falle des Molybdäns bilden sich grundsätzlich mehrkernige Schwefelkomplexe.

Orangerotes, kristallines  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) entsteht bei der Umsetzung von Molybdat-Ionen in wäßriger Lösung mit Ammoniumpolysulfid in Gegenwart von Hydroxylamin und wurde durch Elementaranalyse, DTA-, TG- und magnetische Messungen, anhand von ESCA- und IR-Spektren sowie durch Einkristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisiert. (1) ist diamagnetisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich und weist Hauptabsorptionsbanden (IR,  $\text{cm}^{-1}$ ) des Anions bei ca. 1520 (br, s)  $[\nu(\text{NO})]$ , 615/600 (m)  $[\delta(\text{NO})]$ , 548 (w), 533 (w)  $[\nu(\text{SS})]$ , 342 (w), 327 (w)  $[\nu(\text{MoS})]$  auf.

Die wichtigsten Strukturmerkmale (vgl. Abb. 1) der neuen Verbindung sind zwei gleichseitige Mo-Dreiecke ( $\text{Mo}-\text{Mo}$  3.375(2) Å), die über eine gemeinsame Kante (Winkel zwischen den Dreiecksflächen  $127.59^\circ$ ) „verknüpft“ sind, wobei zwei dreibindige Schwefelatome Positionen auf den Normalen über den Dreiecksflächen besetzen ( $\text{Mo}-\text{S}$  2.501(5) Å) und ein weiteres Schwefelatom ( $\text{Mo}-\text{S}$  2.616(5) Å) von der anderen Seite der Dreiecksflächen vier Bindungen zu allen Molybdänatomen eingeht. Vier der insgesamt fünf  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden fungieren als unsymmetrische Brücken zwischen jeweils zwei Mo-Atomen, wobei ein S-Atom nur an ein Mo-Zentrum ( $\text{Mo}-\text{S}$  2.465(5) Å), das zweite hingegen an beide Mo-Zentren gebunden ist ( $\text{Mo}-\text{S}$  2.492(5) Å). Die Abstände in den  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden sind nahezu gleich ( $\text{S}-\text{S}$  2.048(7) Å). Für die funktionelle Gruppe  $\{\text{MoNO}\}$  findet man die Abstände  $\text{N}-\text{O}$  1.219(22) Å und  $\text{Mo}-\text{N}$  1.742(16) Å.

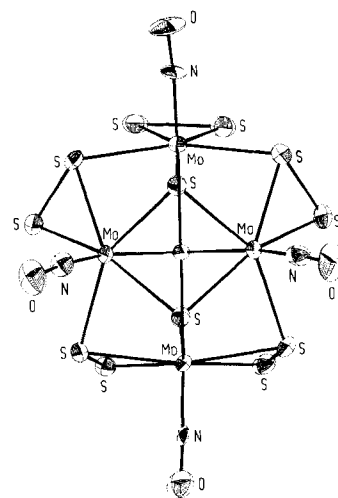


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$ .

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. W. Eltzner, Dr. N. Mohan  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

(1) enthält Schwefel in fünf verschiedenen Bindungszuständen und ist ein weiteres Beispiel für die Bedeutung von  $S_2^{2-}$ -Liganden zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle<sup>[4]</sup>. Besonders hervorzuheben sind hier die vier  $S_2^{2-}$ -Liganden, die in bisher nicht bekannter Weise sowohl „end-on“ (an einem Mo-Atom) als auch „side-on“ (an einem anderen Mo-Atom) koordiniert sind.

#### Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 2.5 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  und 15 g  $(NH_4)SCN$  in 40 ml Wasser gibt man unter Rühren eine wäßrige Lösung (10 ml) von 2.1 g  $NH_2OH \cdot HCl$ . Die gelbe Suspension wird 1 h auf 80°C erwärmt, dann nach Zusatz des gleichen Volumens Ammoniumpolysulfid-Lösung ca. 10 h bei 60°C in einem geschlossenen Gefäß belassen (ein eventuell entstandener schwarzer Niederschlag wird abfiltriert). Beim langsamen Abkühlen scheiden sich orangerote Kristalle von (1) ab, die mit Methanol, Schwefelkohlenstoff, Ether gewaschen und über  $P_4O_{10}$  getrocknet werden (Ausbeute 0.5 g).

Eingegangen am 1. September,  
in geänderter Fassung am 17. November 1978 [Z 131]

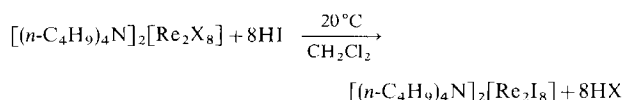
- [1]  $H_2S$  bewirkt hierbei Bildung von Thioanionen (als reaktive Zwischenprodukte), Reduktion und gegebenenfalls Eintritt von  $S^{2-}$  als Ligand (gilt für Mo, jedoch nicht allgemein, vgl. z.B. Darstellung von  $[V(NO)(CN)_6]^{4-}$ , des ersten Cyanonitrosyl-Komplexes mit KZ=7: A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, Chem. Ber. 105, 2419 (1972); M. G. B. Drew, C. F. Pygall, Acta Crystallogr. B 33, 2838 (1977); S. Jagner, E. Ljungström, ibid. B 34, 653 (1978)).
- [2] Diskussion der Ergebnisse systematischer Untersuchungen: A. Müller, W. Eltzner, P. J. Aymonino, W. Jaegermann, noch unveröffentlicht.
- [3] (1) kristallisiert monoklin mit  $a=1604.0(2)$ ,  $b=1174.6(1)$ ,  $c=1565.7(2)$  pm,  $\beta=105.01(1)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ; 5374 unabhängige Reflexe (Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $2\theta_{max}=54^\circ$ ,  $MoK\alpha$ ;  $R=0.088$ .
- [4] Vgl. A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978).

## Synthese und Eigenschaften von Tetrabutylammonium-octaiododirhenat(III), $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2I_8]$

Von Wilhelm Preetz und Lutz Rudzik<sup>[\*]</sup>

Seit 1965 sind die von Cotton et al.<sup>[1]</sup> dargestellten Zweikernkomplexe  $[Re_2X_8]^{2-}$  ( $X=Cl, Br$ ), die eine ReRe-Vierfachbindung enthalten, bekannt. Verbindungen des gleichen Bautyps gibt es von Mo und Tc<sup>[2]</sup>. Sie können auch organische Reste als Liganden enthalten<sup>[3]</sup>. Spektroskopisch und röntgenographisch am genauesten untersucht wurden die Alkalimetall- bzw. Tetraalkylammonium-Salze der Octachloro- bzw. Octabromokomplexe<sup>[4]</sup>.

Es gelang uns jetzt, den ersten der bisher nicht beschriebenen<sup>[7]</sup> Octaiodokomplexe auf sehr einfache Weise durch Umsetzung der Tetrabutylammonium-Salze mit Iodwasserstoff in Dichlormethan darzustellen:



Während die neue<sup>[7]</sup>, wegen der großen I-Liganden aus bindungstheoretischer und struktureller Sicht besonders interessante Verbindung in wäßrigem Milieu sofort hydroly-

siert, ist sie in organischen Lösungsmitteln und als festes Salz stabil. In  $CH_2Cl_2$  läßt sie sich durch Umsetzung mit den entsprechenden Tetrabutylammonium-halogeniden in die Octachloro- sowie Octabromoverbindung zurückverwandeln. Ebenso eignet sie sich zur Darstellung anderer bereits bekannter Derivate.

Die bei etwa 10 K gemessenen Absorptionsspektren<sup>[5]</sup> (Abb. 1) zeigen für die drei homologen Verbindungen systematische Bandenverschiebungen. Der  $\delta \rightarrow \delta^*$ -Übergang, der bei der Chloro- (ca. 14500  $cm^{-1}$ ) und der Bromo-Verbindung (ca. 14100  $cm^{-1}$ ) eine von der  $Re_2$ -Gruppe herrührende Schwingungsfineinstruktur aufweist, fällt auf 12800  $cm^{-1}$  ab. Daraus kann für den Octaiodokomplex eine ReRe-Bindungslänge von 2.27 Å abgeschätzt werden<sup>[6]</sup>.

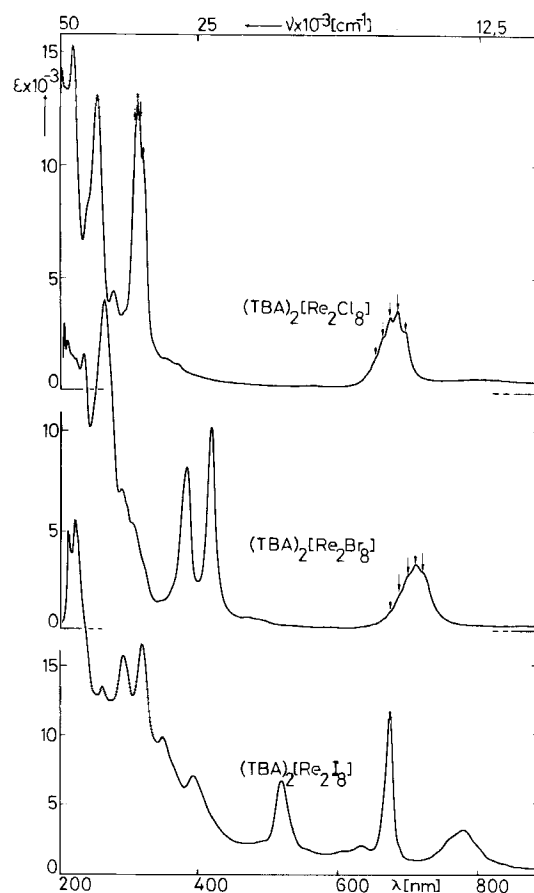


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Tetrabutylammonium-octahalogenodirhenate(III), aufgenommen an Preßlingen der entsprechenden Rubidiumhalogenide bei 10 K.

Das IR-Spektrum zeigt nur eine intensive Re-I-Valenzschwingung bei 184  $cm^{-1}$ . Im Raman-Spektrum ist die Re-Re-Valenzschwingung bei 257.7  $cm^{-1}$  bei weitem am intensivsten. Sie läßt sich sehr genau bestimmen, weil bei Anregung im Bereich der Charge-Transfer-Bande bei 522 nm infolge des Resonanz-Raman-Effekts mehrere Obertöne und mit der symmetrischen Re-I-Valenzschwingung bei 153  $cm^{-1}$  eine Reihe von Kombinationstönen auftreten. Die Re-Re-Schwingungen des Octachloro- (277  $cm^{-1}$ ) und Octabromokomplexes (279  $cm^{-1}$ ) liegen deutlich höher. Schwache Gerüst- und Gitterschwingungen erscheinen im Raman-Spektrum bei 195, 119, 107 und 98  $cm^{-1}$ .

#### Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von etwa 500 mg  $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$  in 250 ml frisch destilliertem, über Molekularsieb getrocknetem  $CH_2Cl_2$  wird wasser- und iodfreies HI eingeleitet, wobei die

[\*] Prof. Dr. W. Preetz, Dipl.-Chem. L. Rudzik  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel