

(1) enthält Schwefel in fünf verschiedenen Bindungszuständen und ist ein weiteres Beispiel für die Bedeutung von  $S_2^{2-}$ -Ligan- den zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsver- bindungen 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 orangefarbene 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]

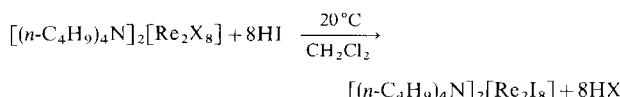
- [1]  $H_2S$  bewirkt hierbei Bildung von Thioanionen (als reaktive Zwischenprodukte), Reduktion und gegebenenfalls Eintritt von  $S^{2-}$  als Ligand (gilt für Mo, jedoch nicht allgemein, vgl. z. B. Darstellung von  $[V(NO)(CN)_6]^{4-}$ , des ersten Cyanonitrosyl-Komplexes mit  $KZ=7$ : A. Müller, 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. Eltner, 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,  $\beta=105.01(1)$ °, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ; 5374 unabhängige Reflexe (Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $2\theta_{\max}=54$ °,  $MoK\alpha$ ;  $R=0.088$ ).
- [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 strukturchemischer 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.  $14500\text{ cm}^{-1}$ ) und der Bromo-Verbindung (ca.  $14100\text{ cm}^{-1}$ ) eine von der  $Re_2$ -Gruppe herrührende Schwingungsfeinstruktur aufweist, fällt auf  $12800\text{ cm}^{-1}$  ab. Daraus kann für den Octaiodokomplex eine ReRe-Bindungslänge von 2.27 Å abgeschätzt werden<sup>[6]</sup>.

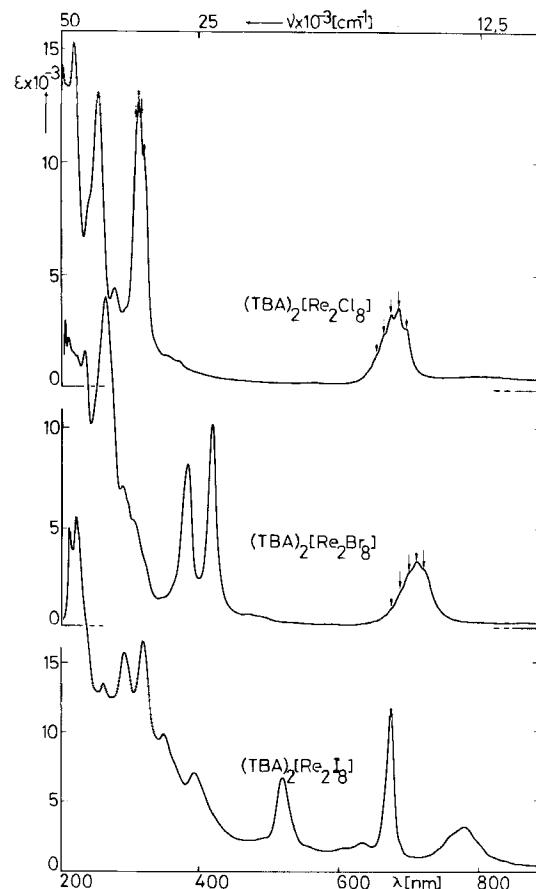


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Tetrabutylammonium-octaiododirhenat(III), aufgenommen an Preßlingen der entsprechenden Rubidiumhalogenide bei 10 K.

Das IR-Spektrum zeigt nur eine intensive Re-I-Valenzschwingung bei  $184\text{ cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum ist die Re-Re-Valenzschwingung bei  $257.7\text{ cm}^{-1}$  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  $153\text{ cm}^{-1}$  eine Reihe von Kombinationstönen auftreten. Die Re-Re-Schwingungen des Octachloro- ( $277\text{ cm}^{-1}$ ) und Octabromokomplexes ( $279\text{ cm}^{-1}$ ) liegen deutlich höher. Schwache Gerüst- und Gitterschwingungen erscheinen im Raman-Spektrum bei 195, 119, 107 und  $98\text{ cm}^{-1}$ .

#### 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

Farbe sofort von hellblau nach tiefviolettt umschlägt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$  in dunkelvioletten bis schwarzen Kristallen aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man die Verbindung sehr rein in 50–70 % Ausbeute. Die Summe der Gehalte an C, H, N, I und Re bei der Elementaranalyse ergab 99.35 %. Das feste Komplexsalz zersetzt sich thermisch bei ca. 200°C. Es ist in Benzol, Toluol und Ethanol mäßig, in Dichlormethan und Aceton gut löslich.

Eingegangen am 6. Oktober 1978 [Z 144a]

- [1] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson, Inorg. Chem. 4, 326 (1965).
- [2] J. V. Brencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 9, 351 (1970); W. K. Bratton, F. A. Cotton, ibid. 9, 789 (1970); K. Hedwig, K. H. Linse, K. Schwochau, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 77 (1977).
- [3] F. A. Cotton, C. Oldham, W. R. Robinson, Inorg. Chem. 5, 1798 (1966).
- [4] R. J. H. Clark, M. L. Franks, J. Am. Chem. Soc. 98, 2763 (1976); F. A. Cotton, W. T. Hall, Inorg. Chem. 16, 1867 (1977); W. C. Trogler, E. I. Solomon, H. B. Gray, ibid. 16, 3031 (1977); W. C. Trogler, C. D. Cowman, H. B. Gray, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 99, 2993 (1977); F. A. Cotton, B. A. Frenz, B. R. Stults, T. R. Webb, ibid. 98, 2768 (1976).
- [5] W. Preetz, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 8 (1975).
- [6] R. J. H. Clark, N. R. D'Urso, J. Am. Chem. Soc. 100, 3088 (1978).
- [7] Anmerkung bei der Korrektur: Soeben wurde ein anderes, weniger ergiebiges Syntheseverfahren für die gleiche Verbindung veröffentlicht: H. D. Glicksman, R. A. Walton, Inorg. Chem. 17, 3197 (1978).

## Langkettige Alkylammoniumionen als Phasentransfer-Reagentien zur Darstellung von Gemischligandkomplexen der Platinmetalle

Von Ashok Kumar Shukla und Wilhelm Preetz<sup>[\*]</sup>

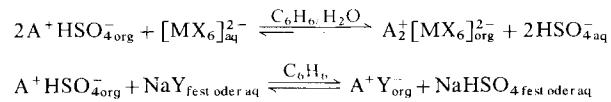
Die durch lipophile Kationen bewirkte Überführung anionischer Reaktanden aus einer polaren in eine unpolare Phase gewinnt für die chemische Synthese rasch an Bedeutung. In zweiphasigen Flüssig/Flüssig- oder Fest/Flüssig-Systemen lassen sich mit wenigen Molprozenten Transferreagens vollständige Umsetzungen organischer Verbindungen mit anorganischen Anionen erreichen, so daß von Phasentransfer-Katalyse (PTC)<sup>[1]</sup> gesprochen wird. Wesentlich billiger als die dafür zuerst verwendeten Kronenether sind die ebenfalls geeigneten quartären Alkylammoniumsalze<sup>[2]</sup>. Anwendungen auf „anorganische Reaktionen“ sind uns nicht bekannt.

Ligandenaustauschprozesse bei kinetisch inerten Hexahalogenosmaten(IV) verlaufen in schwach- oder unpolaren Lösungsmitteln um den Faktor 10<sup>2</sup> bis 10<sup>4</sup> schneller als in wäßrigen Systemen<sup>[3]</sup>. Diese Tatsache und die Ausnutzung von Phasentransfer-Prozessen ermöglichen Substitutionsreaktionen unter milden Bedingungen. Während sich in wäßrig-saurem Milieu bei Komplexen des Typs  $[\text{MX}_6]^{2-}$ , M=Os, Ir, Pt, (Re), nur die schwereren Halogenidliganden X=Cl, Br, I wechselseitig austauschen lassen<sup>[4]</sup>, gelang uns jetzt in organischen Lösungsmitteln erstmals die Darstellung der fluorhaltigen Gemischligandkomplexe des Typs  $[\text{MF}_n\text{X}_{6-n}]^{2-}$ , n=1–5. Bisher ließen sich Platinmetallkomplexe nur mit  $\text{BrF}_3$  oder  $\text{XeF}_2$  sowie in  $\text{KHF}_2$ -Schmelzen fluorieren<sup>[5]</sup>. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden aber sämtliche Br- und I-Liganden abgespalten.

Als lipophiles Phasentransfer-Reagens hat sich Tridodecylammonium,  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{NH}]^+$  ( $\text{A}^+$ ), bewährt, von dem das Hydrogensulfat sehr rein in kristalliner Form erhältlich ist. Die Substitutionsreaktionen können sowohl in homo-

gener organischer Phase als auch nach dem PTC-Verfahren zweiphasig durchgeführt werden. Das Prinzip wird an folgenden Teilreaktionen deutlich:

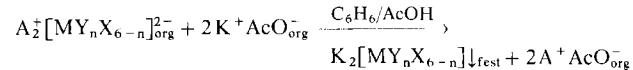
1. *Ionenpaar-Extraktion*. Die Komplexanionen und die Halogenidionen werden getrennt oder gemeinsam aus wäßriger Lösung bzw. aus den festen Salzen mit Hilfe von  $\text{A}^+$  in die organische Phase (Benzol oder Toluol) überführt.



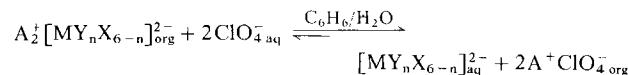
2. *Ionenpaar-Reaktion*. Die Ionenpaare reagieren unter schrittweiser Ligandensubstitution. In Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen mehreren Gemischligandkomplexen ein. Gegenwart von festem NaY begünstigt den Ligandenaustausch, wenn X ein leichteres Halogenid als Y ist; wegen der größeren Gitterenergie entsteht durch PTC festes NaX.



3a. *Fällung als schwerlösliches Komplexsalz*. Benzol bildet mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig eine homogene organische Phase. Zwischen den Ionenpaaren kommt es zur doppelten Umsetzung und zur Ausfällung der Kaliumkomplexsalze, die in Wasser gut löslich sind.



3b. *Komplexionen-Extraktion* („Stripping“). Die Komplexanionen lassen sich im Austausch gegen große, wenig hydratisierte Anionen (z. B.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ) in eine wäßrige Phase extrahieren.



4. *Trennung der Komplexgemische*. Die Hexahalogenokomplexe der vierwertigen Platinmetalle sowohl mit gleichen als auch mit verschiedenen Liganden verhalten sich in sauren wäßrigen Lösungen bei tiefen Temperaturen kinetisch inert. Aus den Gemischen  $[\text{MY}_n\text{X}_{6-n}]^{2-}$  lassen sich die einzelnen Spezies durch Trennung an Cellulose-Ionenaustauschern<sup>[6]</sup> rein isolieren.

Tabelle 1. Synthese fluorhaltiger Hexahalogenokomplexe durch Ionenpaar-Reaktionen in Benzol.

Reaktanden	T [°C]	t [min]	Hauptprodukte (Ausbeute %) [a]
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	80	60	$[\text{OsFCl}_5]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (30)
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	80	180	$[\text{OsF}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ (20)
$\text{A}_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	80	10	$[\text{OsFBr}_5]^{2-}$ (40), $[\text{OsF}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (40)
$\text{A}_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	80	60	$[\text{OsF}_3\text{Br}_3]^{2-}$ (50), $[\text{OsF}_4\text{Br}_2]^{2-}$ (20)
$\text{A}_2^+[\text{OsI}_6]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	20	10	$[\text{OsF}_2\text{I}_4]^{2-}$ (20), $[\text{OsF}_3\text{I}_3]^{2-}$ (10) [b]
$\text{A}_2^+[\text{OsCl}_5\text{I}]^{2-}$ , $\text{A}^+\text{F}^-$	80	30	$[\text{OsFCl}_4\text{I}]^{2-}$ (60), $[\text{OsF}_2\text{Cl}_3\text{I}]^{2-}$ (30)

[a] Geringe Ausbeute anderer Gemischligandkomplexe; [b] Verluste durch Hydrolyse.

[\*] Prof. Dr. W. Preetz, Dipl.-Chem. A. K. Shukla  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40/60, D-2300 Kiel