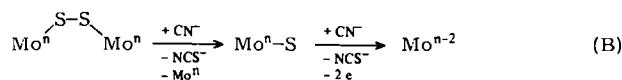
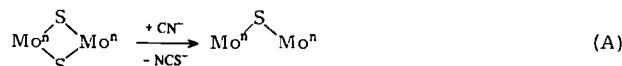


Fig. 1. Struktur von 3 in Kristallen von 2. Raumgruppe  $P4_3/nmc$ ;  $a = 12.333(6)$ ,  $c = 11.553(4)$  Å;  $Z = 2$ ; 864 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ;  $R = 0.060$  ( $R_e = 0.056$ ). 3 nimmt eine spezielle Lage mit der Punktsymmetrie  $D_{2d}$  (42m) ein und hat drei Orientierungen im Gitter.

Atom-Transfer- und Redox-Prozesse beteiligt; es werden zwei Mo—Mo-Bindungen geknüpft. 2 wurde durch Kristallstrukturanalyse (Fig. 1), magnetische Messungen sowie IR-, Raman- und XPS-Spektroskopie charakterisiert.

An jedes Mo-Atom des zentralen  $Mo_4S_4$ -Systems in 3 sind ein NO-Ligand ( $Mo—NO = 1.76(2)$ ) und zwei CN<sup>-</sup>-Liganden ( $Mo—CN = 2.21(2)$ ) koordiniert. Die *trans* zu NO befindlichen Mo—S-Bindungen (2.76(2)) sind deutlich länger als die *cis*-ständigen (2.35(2)), so daß die zentrale Einheit von 3 auch durch zwei verknüpfte  $Mo_2S_2$ -Vierecke (mit Metall-Metall-Bindungen: ( $Mo—Mo = 2.99(3)$ ) beschrieben werden kann ( $Mo—Mo$  lang) = 3.67(4) Å). (Angaben sind Mittelwerte für die entsprechend einer Fehlordnung auftretenden drei Lagen von 3 im Kristall mit geschätzten Standardabweichungen.) Die hohe negative Ladung des diamagnetischen Anions 3 führt zu hoher Elektronendichte an den NO-Liganden und damit zu einer außerordentlich niedrigen  $\nu(NO)$ -Frequenz (1450 cm<sup>-1</sup> in KBr).



Außer 3 gibt es nur wenige polynukleare Nitrosylkomplexe. Besonders bemerkenswert ist die Umwandlung von 1 mit der  $\{\text{Mo}_4(\text{S}_2)_4(\text{S}_2)_2\}$ -Einheit zu 3 mit einer  $Mo_4S_4$ -Einheit. Wahrscheinlich reagieren die vier „dachförmigen“  $S_2^{2-}$ -Liganden nach (A) (ohne Änderung der Wertigkeit von Mo) und die beiden „henkelförmigen“ nach (B). Reaktion (B) führt dazu, daß zwei Mo—Mo-Bindungen geknüpft werden. Nach S-Transfer gemäß (A) ist der verbrückende  $S^{2-}$ -Ligand der MoSMo-Gruppe wie erwartet inert gegenüber weiterem nucleophilem CN<sup>-</sup>-Angriff. Die Dreibindigkeit des Schwefels (wie ursprünglich im „dachförmigen“ Liganden) wird durch Knüpfen einer weiteren Mo—S-Bindung, die zur Pseudo-Cuban-Struktur führt, wiederhergestellt.

Eingegangen am 17. September 1981

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 153 b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1177–1185

[1] P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Biochem.* 11 (1979) 25.

[2] M. T. Beck, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 91; H. Sigel: „Prebiotic Coordination Chemistry; The Possible Role of Transition Metal Complexes in

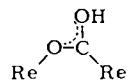
the Chemical Evolution“ in: *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1978.

- [3] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72; vgl. auch M. N. Hughes: *The Inorganic Chemistry in Biological Processes*. 2. Aufl., Wiley, New York 1981.
- [4] A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 94 (1982) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 7.

### Ein $\mu_3$ -CO<sub>2</sub>-verbrückter, vierkerniger Carbonylrhenium-Komplex: $[(OC)_5\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]_2^{**}$

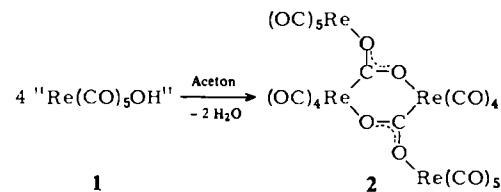
Von Wolfgang Beck\*, Klaus Raab, Ulrich Nagel und Manfred Steimann

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium ist eine besonders reaktive Ausgangsverbindung für Umsetzungen mit  $\sigma$ -und  $\pi$ -Donoren<sup>[1]</sup>. Bei der Reaktion von  $(OC)_5\text{ReFBF}_3$  mit wässriger Alkalilösung (20 °C, Molverhältnis  $(OC)_5\text{ReFBF}_3/\text{NaOH} \approx 1$ ) fällt ein farbloses, am Licht sich langsam blaßgelb verfärbendes Produkt der analytischen Zusammensetzung „ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}$ “ 1 aus (Ausbeute 95%); dabei wird – wie durch potentiometrische Titration festgestellt wurde – ein Äquivalent OH<sup>-</sup> pro Re verbraucht. 1 enthält nach dem IR-Spektrum ( $\nu\text{CO}_2$ : 1458 s, 1180 s, 1165 Sh cm<sup>-1</sup> in KBr; diese Banden verschieben sich bei Deuterierung nur um maximal 5 cm<sup>-1</sup>) das Strukturelement



Die Carboxygruppe in 1 entsteht durch die seit langem bekannte „Basenreaktion“<sup>[2]</sup> des Metallcarbonyls, d. h. durch nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem Kohlenmonoxid-Liganden. Thermolyse (100–150 °C) von 1 ergibt  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4^{[3]}$  und CO; oberhalb 200 °C läßt sich nach raschem Aufheizen  $\text{CO}_2$  im Massenspektrum nachweisen. Bei Einwirkung von Salzsäure entsteht aus 1 praktisch quantitativ  $(OC)_5\text{ReCl}$ .

Aus der Lösung von 1 in Aceton (20 °C) wurde die kristalline, farblose und luftbeständige Verbindung 2 erhalten (Ausbeute 56%). IR: 2148 m, 2088 m, 2039 vs, 1992 Sh, 1983 s, 1965 Sh, 1936 s, 1891 w cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{CO}$ ) in THF; 1380 s, 1295 m, 1260 w cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{CO}_2$ ) in KBr. Im Massenspektrum (140 °C) von 2 wird mit der höchsten Masse das Fragment  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\text{O}]^+$  (=  $[(OC)_5\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ ) gefunden. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab für 2 ein vierkerniges Gerüst mit  $\text{CO}_2$ -Brücken, wobei an jedes Atom der beiden  $\text{CO}_2$ -Liganden ein Rheniumatom mit Edelgaselektronenkonfiguration gebunden ist (Fig. 1).



[\*] Prof. Dr. W. Beck, K. Raab, Dr. U. Nagel, M. Steimann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] 10. Mitteilung über Metallorganische Lewis-Säuren. – 9. Mitteilung: B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* im Druck.

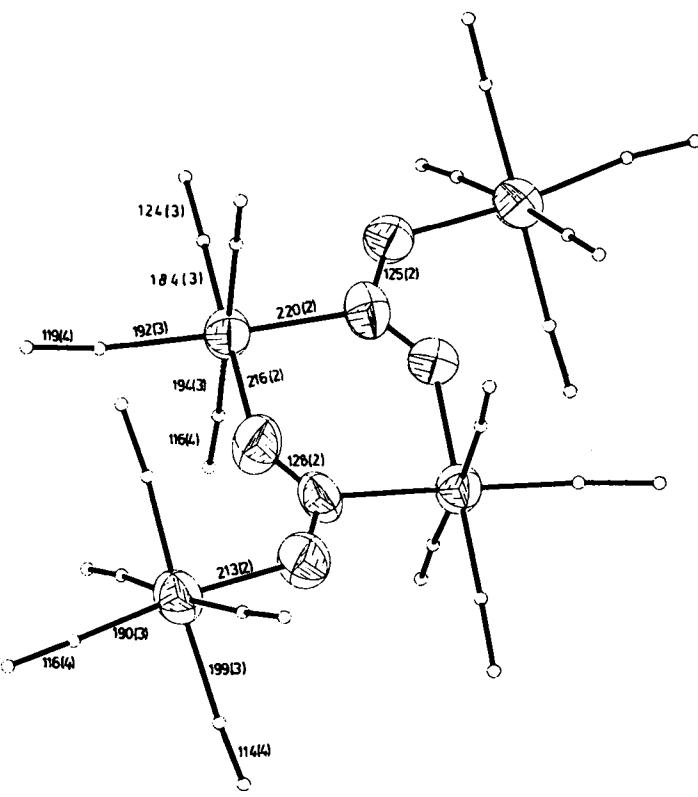
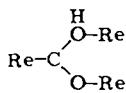
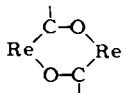


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 2 im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Carbonylgruppen sind schematisch dargestellt, die angegebenen Bindungslängen Mittelwerte für jeweils äquivalente Bindungen. Raumgruppe  $P\bar{2}_1/c$ ,  $a = 1402.3(6)$ ,  $b = 1121.8(4)$ ,  $c = 1954.2(5)$  pm,  $\beta = 92.83(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.89$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 2.87 (\pm 0.05)$  g · cm $^{-3}$ ,  $Z = 4$ ; 4392 Reflexe ( $I > 1.5\sigma(I)$ ), 215 Parameter (Messung: Syntex P3, Lösung: Shel XTL),  $R_1 = 0.084$ .

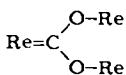
Ein dreikerniger Komplex  $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{COOH}$  mit dem Strukturelement



wurde vor kurzem isoliert<sup>[4]</sup>. Wie bei dieser Verbindung befinden sich in 2 die Atome der Einheit  $\text{ReCO}_2$  in einer Ebene. Selbst der gesamte Sechsring



ist nahezu planar. Die CO-Abstände der  $\text{CO}_2$ -Gruppe entsprechen denen im Carboxylat-Anion, die Re—C-Bindung ist nahezu eine  $\sigma$ -Einfachbindung, so daß 2 am besten als Metallacarboxylat aufgefaßt werden kann. Einer Carben-Struktur



kommt nur geringes Gewicht zu. In den  $\text{Re}(\text{CO})_4$ - und  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten ist eine Verkürzung der Re—C-Bindung und Verlängerung der C—O-Bindung durch den Einfluß *trans*-ständiger Donoratome der  $\text{CO}_2$ -Gruppe deutlich zu erkennen.

2 ist als Beispiel für eine neuartige Koordination von Kohlendioxid in  $\text{CO}_2$ -Komplexen<sup>[5]</sup> von Interesse. Mit dem Liganden  $\text{CS}_2$ , für den mehrere Koordinationsarten

bekannt sind<sup>[6]</sup>, wurde eine kovalente Verbrückung von drei Metallatomen unseres Wissens bisher nicht beobachtet.

Die Bindung zwischen einer Carbonylrheniumgruppe und Sauerstoff-Donoren ist offensichtlich sehr stabil. So konnten wir durch Umsetzung von  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  mit Formiat, Oxalat, Quadratat, Nitrit oder Nitrat die sehr stabilen Komplexe  $(\text{OC})_5\text{ReOCHO}$ ,  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{O}_2\text{CCO}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{OC})_5\text{ReONO}$  und  $(\text{OC})_5\text{ReNO}_2$  (als Isomerengemisch) bzw.  $(\text{OC})_5\text{ReONO}_2$  erhalten.

Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 147]

- [1] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 81; ein analoger  $(\text{OC})_5\text{ReFAsF}_5$ -Komplex wurde schon früher beschrieben: R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640.
- [2] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 204 (1932) 145; T. Kruck, M. Höfler, M. Noack, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1153.
- [3] M. Herberhold, G. Süss, J. Ellermann, H. Gäbelein, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2931.
- [4] B. K. Balbach, F. Helius, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 470.
- [5] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7405.
- [6] Vgl. z. B. W. P. Fehlhammer, A. Mayr, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 91 (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 626; W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L151.

### Strukturbestimmung von gasförmigem Titanris(tetrahydridoborat) durch Elektronenbeugung\*\*

Von C. John Dain, Anthony J. Downs\* und David W. H. Rankin

Die Tetrahydridoboratgruppe zeichnet sich durch bemerkenswert vielfältige Verknüpfung mit Metallzentren aus; so kann sie als drei-<sup>[1a]</sup>, zwei-<sup>[1a]</sup> und sogar einzähniger<sup>[1b]</sup> Wasserstoffbrücken-bildender Ligand fungieren. Bis jetzt war lediglich die Struktur eines gasförmigen Moleküls mit dreizähnigem  $\text{BH}_4$ -Liganden –  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  – mit direkten Methoden bestimmt worden<sup>[1c]</sup>. Wir haben nun die Struktur von gasförmigem  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  durch Elektronenbeugungsanalyse ermittelt.

Zur Herstellung von  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  wurde gasförmiges  $\text{TiBr}_4$  langsam bei Raumtemperatur durch gepulvertes, frisch umkristallisiertes  $\text{LiBH}_4$  geleitet. Die gasförmigen Produkte wurden abgepumpt und bei 77 K kondensiert. Fraktionierung im Vakuum ergab  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ , dessen Reinheit durch Methanolyse sowie IR-<sup>[2a]</sup> und UV-PE-Spektrum<sup>[2b]</sup> des Dampfes bestätigt wurde; ältere Verfahren<sup>[3]</sup> hatten unreine Produkte ergeben. So erhaltenes  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  ist ein grüner Feststoff, den Spuren Sauerstoff oder Wasser äußerst leicht angreifen. Sein Dampfdruck bei Raumtemperatur beträgt größtenteils 1 Torr.

Die Beugungsaufnahmen von gasförmigem  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  wurden bei Raumtemperatur mit dem Edinburgh/Cornell-Gasdiffraktometer<sup>[4]</sup> im Bereich  $22-140 \text{ nm}^{-1}$  (Streuvariable  $s$ ) gemessen. Da IR- und UV-PE-Spektrum des Dampfes die charakteristischen Muster für dreizähnige Tetrahydridoborat-Liganden zeigten<sup>[2a-c]</sup>, gingen wir bei der Analyse des Diagramms von einem Modell des Typs

[\*] Dr. A. J. Downs, C. J. Dain

Department of Inorganic Chemistry, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (England)

Dr. D. W. H. Rankin

Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch Forschungsmittel und ein Stipendium (C. J. D.) unterstützt.