

- [1] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* 1962, 837.
 [2] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551.
 [3] E. U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 553.
 [4] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.
 [5] G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.
 [8] Die kürzlich mitgeteilte Kristallstruktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan ist ähnlich enttäuschend (Mittelwert \angle O-Si-O 106.9°, Bereich 98.3–116.3°) [9].
 [9] D. Schomburg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 65.

(PhC≡CLi)₄(tmhda)₂, eine polymere Organolithiumverbindung mit kubischen Li₄C₄-Struktureinheiten**

Von Bernd Schubert und Erwin Weiss*

Für systematische Untersuchungen zur Struktur von Organolithiumverbindungen stellten wir einige Phenylethynyllithium-Verbindungen mit zusätzlichen Diaminliganden her: [(PhC≡CLi)₂tmeda], [(PhC≡CLi)₂tmpda] **1** und [(PhC≡CLi)₄(tmhda)₂] **2** (tmeda: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, Me₂N(CH₂)₂NMe₂; tmpda: *N,N,N',N'*-Tetramethylpropandiamin, Me₂N(CH₂)₃NMe₂; tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethylhexandiamin, Me₂N(CH₂)₆NMe₂).

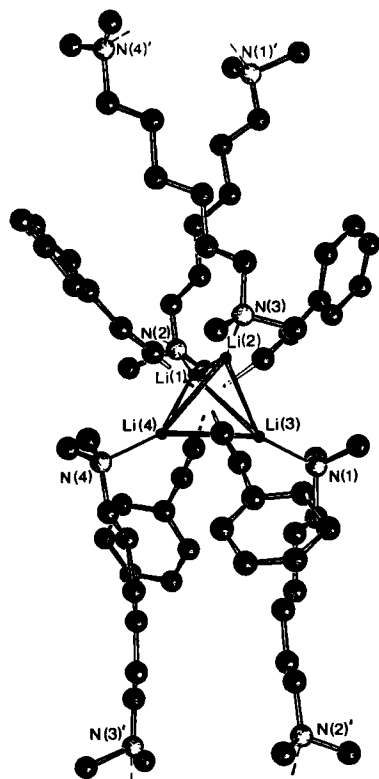


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **2** im Kristall. Monoklin, $P2_1/n$, $a = 1574.7(9)$, $b = 1563.9(9)$, $c = 2140.3(8)$ pm, $\beta = 102.87(4)^\circ$, $\rho = 1.004$ g cm⁻³, $Z = 4$; MoK α -Strahlung, Lösung mit Direktmethoden (MULTAN 78), Verfeinerung (SHEL X) bis $R = 0.092$ mit 1515 Reflexen (anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt). Wichtigste Abstände (pm, Mittelwerte): Li–Li 272(2), Li–C 220(1), Li–N 211(2), C=C 124(2) [6].

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. B. Schubert
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 30. Mitteilung: [1].

Die Länge des Diaminliganden hat offensichtlich großen Einfluß auf Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen. So ist **1** ein Dimer mit zwei Phenylethynyl-Brücken^[1], isostrukturell der Phenylverbindung [(PhLi)-tmeda]₂^[2].

Das längerkettige Diamin tmhda lagert sich an PhC≡CLi unter Bildung der 1:2-Verbindung **2** an. Überraschenderweise ergab die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), daß **2** verzerrte kubische Li₄C₄-Einheiten ähnlich wie in [(CH₃Li)₄] und [(CH₃Li)₄(tmeda)₂] **3**^[4] enthält. Strukturell analog sind die Li₄O₄-Einheiten in Li-Enolaten^[5]. Benachbarte (PhC≡CLi)₄-Einheiten in **2** sind jeweils durch Paare von tmhda-Liganden verbunden, wodurch hochpolymere Stränge mit helixartigem Aufbau entstehen. In **3** verknüpft tmeda die (CH₃Li)₄-Einheiten in anderer Weise unter Bildung einer Raumnetzstruktur.

Eingegangen am 1. Februar,
 in veränderter Fassung am 24. März 1983 [Z 262]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 703–709

- [1] B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [2] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
 [4] H. Köster, D. Thönnies, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 1.
 [5] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
 [6] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50359, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Kation Di- μ -oxo-*trans*-dioxo-bis(1,4,7-triazacyclononan)molybdän(v)(Mo–Mo) und seine säurekatalysierte *cis*-Isomerisierung**

Von Karl Wiegardt*, Manfred Hahn, Wolfgang Swiridoff und Johannes Weiss

Zweikernige Molybdän(v)-Komplexe mit dem zentralen Strukturelement Di- μ -oxo-dioxo-bis(molybdän(v)), Mo₂O₄²⁺, sind diamagnetisch; ihr kurzer MoMo-Abstand (254–258 pm) wird als Metall-Metall-Einfachbindung interpretiert^[1a–d, f]. Der Mo₂O₂-Vierring ist immer gewellt, und die beiden terminalen Oxogruppen befinden sich immer in *cis*-Stellung^[1a–d, f]. Diese Anordnung ist offenbar thermodynamisch am stabilsten; eine Struktur mit *trans*-Oxogruppen wurde bisher nicht beobachtet.

Wir berichten nun über Herstellung und Struktur des ersten Mo₂O₄²⁺-Komplexes mit *trans*-Oxogruppen sowie dessen irreversible, säurekatalysierte Umwandlung in die stabile *cis*-Form.

Die Hydrolyse des monomeren, paramagnetischen Komplexes **1** in wäßriger, NaHCO₃-haltiger Lösung führt zum grünen, diamagnetischen, zweikernigen Kation **2**. Nach Zugabe von NaI wird das kristalline Iodid **2**·2I erhalten. Die Umsetzung wäßriger Lösungen von **2** mit verdünnter Perchlorsäure unter Argon ergibt kirschrote Lösungen, aus denen mit NaI rotes, diamagnetisches **3**·2I gefällt werden kann. In wäßriger Lösung reagiert **3** säurekatalysiert zu **4**, einem gelben, diamagnetischen, zweikernigen μ -Oxokomplex von Molybdän(v) (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt, M. Hahn
 Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
 Prof. Dr. J. Weiss, W. Swiridoff
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.