

- [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 δ 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.

$(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2$, eine polymere Organolithiumverbindung mit kubischen Li_4C_4 -Struktureinheiten**

Von Bernd Schubert und Erwin Weiss*

Für systematische Untersuchungen zur Struktur von Organolithiumverbindungen stellten wir einige Phenylethyllithium-Verbindungen mit zusätzlichen Diaminliganden her: $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmpda}]$, $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})\text{tmpda}]_2$ 1 und $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2]$ 2 (tmpda: N,N,N',N' -Tetramethyl-ethylendiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$; tmhda: N,N,N',N' -Tetramethylpropandiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$; tmhda: N,N,N',N' -Tetramethylhexandiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_2$).

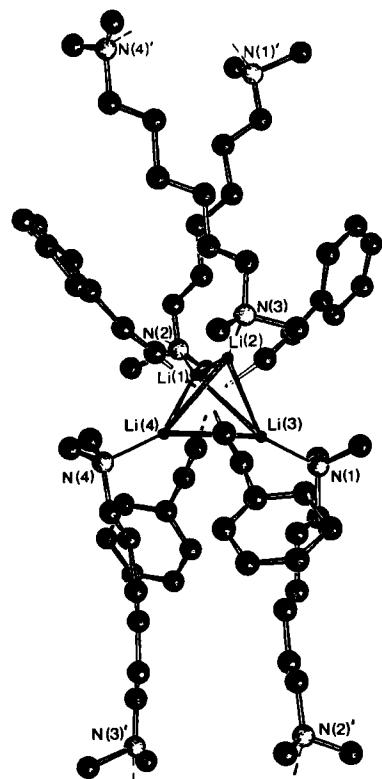


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von 2 im Kristall. Monoklin, P_{21}/n , $a = 1574.7(9)$, $b = 1563.9(9)$, $c = 2140.3(8)$ pm, $\beta = 102.87(4)$ °, $\rho_r = 1.004$ g cm⁻³, $Z = 4$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Lösung mit Direktmethoden (MULTAN 78), Verfeinerung (SHEL X) bis $R = 0.092$ mit 1515 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 Phenylethinylen-Brücken^[1], isostrukturell der Phenylverbindung $[(\text{PhLi})_2\text{tmpda}]_2$ ^[2].

Das längerkettige Diamin tmhda lagert sich an $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ unter Bildung der 1:2-Verbindung 2 an. Überraschenderweise ergab die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), daß 2 verzerrte kubische Li_4C_4 -Einheiten ähnlich wie in $[(\text{CH}_3\text{Li})_4]$ und $[(\text{CH}_3\text{Li})_4(\text{tmeda})_2]$ 3^[4] enthält. Strukturell analog sind die Li_4O_4 -Einheiten in Li-Enolaten^[5]. Benachbarte $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4$ -Einheiten in 2 sind jeweils durch Paare von tmhda-Liganden verbunden, wodurch hochpolymere Stränge mit helixartigem Aufbau entstehen. In 3 verknüpft tmeda die $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -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. Thönnes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
- [4] H. Köster, D. Thönnes, 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-triazacyclonanonan)molybdän(v)(Mo–Mo) und seine säurekatalysierte *cis*-Isomerisierung**

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

Zweikernige Molybdän(v)-Komplexe mit dem zentralen Strukturelement Di- μ -oxo-dioxo-bis(molybdän(v)), $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, 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. Wieghardt, 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.