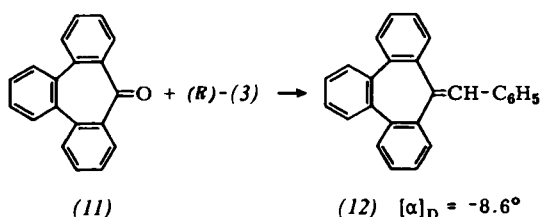


Es sei darauf hingewiesen, daß diese Moleküle nicht nach der Cahn-Ingold-Prelog'schen Regel beschrieben werden können^[8].

Tribenzo-cyclohepten-Derivate mit exocyclischer Doppelbindung sind chiral^[9]. Aus dem Keton (11)^[10] und (R)-(3) erhielten wir die optisch aktive Verbindung (12). Für die optische Ausbeute, absolute Konfiguration und die Zuordnung zur (R)- oder (S)-Reihe von (12) gilt das Gleiche wie für (9) und (10).



Eingegangen am 2. Juli 1969 [Z 61b]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. J. Lienert
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] Asymmetrische Induktionen, 3. Mitteilung. — Als 1. und 2. Mitteilung gelten: I. Tömösközi u. H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 1964, 1293, bzw. H. J. Bestmann u. I. Tömösközi, *Tetrahedron* 24, 3299 (1968).

[2] A. F. Peerdeman, J. P. C. Holst, L. Horner u. H. Winkler, *Tetrahedron Letters* 1965, 811.

[3] J. H. Brewster u. E. J. Privett, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1419 (1966).

[4] Beim Übergang vom Phosphoniumsalz zum Ylid (3) ändert sich die Zugehörigkeit zur (S)- oder (R)-Reihe, da dem freien Elektronenpaar am Ylid-C-Atom nach der Cahn-Ingold-Prelog'schen Sequenzregel die Ordnungszahl 0 zukommt, sodaß die Propylgruppe der ehemaligen Benzylgruppe vorzuziehen ist.

[5] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrupp, H. Hoffmann u. P. Beck, *Tetrahedron Letters* 1961, Nr. 5, 161.

[6] A. Blade-Font, C. A. Vander Werf u. W. E. McEwen, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2396 (1960).

[7] L. Horner u. H. Winkler, *Tetrahedron Letters* 1964, 3265

[8] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966), dort Beispiele 36 und 37; *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).

[9] W. Tochtermann, U. Walter u. A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 1964, 2981; W. Tochtermann u. H. Küppers, *Angew. Chem.* 77, 173 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 156 (1965); W. Tochtermann, Ch. Franke u. B. Schäfer, *Chem. Ber.* 101, 3122 (1968).

[10] Wir danken Herrn Dr. W. Tochtermann, Heidelberg, für die Überlassung des Ketons.

Hexakalium- μ -thio-bis(hexacyanomolybdat(IV)), ein neuartiger Molybdänkomplex

Von A. Müller und P. Christophliemk^[*]

Beim Einleiten von H_2S in eine KCN in großem Überschuß enthaltende alkalische Molybdatlösung entsteht grünes, kristallines Hexakalium- μ -thio-bis(hexacyanomolybdat(IV))-4-Wasser $K_6[(CN)_6MoSMo(CN)_6] \cdot 4H_2O$ (1). Die Werte aus mehreren Elementaranalysen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung des Komplexes. Fünf Versuche ergaben Produkte, die nach Analyse, IR- und Elektronenspektren sowie Pulverdiagramm übereinstimmen.

Das Festkörper-IR-Spektrum von (1) in Nujol zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (cm^{-1}): ν_{OH} 3490; ν_{CN} 2133, 2123, 2112 (mit hoher Auflösung gemessen, $\pm 1\ cm^{-1}$); δ_{OH} 1660; $\delta_{CN}(?)$ 630; δ_{CN} , ν_{MoC} und $\nu_{as}MoSMo$: 485, 443, 387, 376, 356.

Elektronenabsorptionsspektrum (wäßrige Lösung): 620 nm ($\epsilon = 1.4 \cdot 10^2\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), 369 (10^5), 295 ($\approx 10^3$), 263 ($\approx 2 \cdot 10^3$) und 232 ($\approx 10^4$). Während es sich bei der längstwelligen Bande um einen d \rightarrow d-Übergang handelt, ist die Bande bei 369 nm, die mit außerordentlich hoher Intensität auftritt, einem Elektronenübergang $\pi(S) \rightarrow d(Mo)$ zuzuordnen. Die Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenlängen verglichen mit Thiomolybdaten ohne Brückenschwefelatom^[1,2] ist physikalisch sinnvoll; die gegenüber der entsprechenden Bande in Thiomolybdaten erhöhte Intensität scheint für eine Gruppierung $Mo-S-Mo$ charakteristisch zu sein. Die drei restlichen Banden sind im Erwartungsbereich^[3-5] für $d(Mo) \rightarrow \pi^*(CN)$ -Übergänge. Das Festkörperelektronenspektrum von (1) ist zwischen 650 und 300 nm identisch mit dem Lösungsspektrum. Da die Festkörperelektronenspektren von (1) und dem wasserfreiem Komplex (2) übereinstimmen, ist eine Koordination von Wasser an Molybdän — wodurch die Koordinationszahl 8 erreicht würde — unwahrscheinlich.

Die molare Leitfähigkeit Λ ($18^\circ C$, H_2O ; $\nu = 10^{31} \cdot mol^{-1}$) = $665\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ war für ein in sieben Teilchen dissoziierendes Komplexsalz zu erwarten. (1) ist im festen Zustand und in wäßriger Lösung diamagnetisch. Die fünf intensivsten Linien im Pulverdiagramm haben die d-Werte (relative Intensitäten): 8.34₆ (92), 7.62₈ (64), 7.02₅ (74), 3.77₀ (55), 3.04₈ (100) Å.

Das Anion $[(CN)_6MoSMo(CN)_6]^{6-}$ kann aus wäßriger Lösung als $[Cr(NH_3)_6]_2[(CN)_6MoSMo(CN)_6] \cdot 4H_2O$ gefällt werden, das ein dem Spektrum des Kaliumsalzes analoges IR-Spektrum hat.

Arbeitsvorschrift:

In eine konzentrierte Kaliummolybdat-Lösung mit fünf-fachem Überschuß an Kaliumcyanid (z.B. 40 g MoO_3 + 90 g KCN in 250 ml 25-proz. KOH) wird so lange H_2S eingeleitet, bis die Lösung intensiv grün ist. Nach Zusatz von Aceton scheidet sich ein dunkelgrünes Öl aus, das nach mehrmaligem Waschen mit Aceton, Äthanol und Methanol erstarrt. Dieses Rohprodukt, das noch einen beträchtlichen Anteil Kaliummolybdat enthält, wird aus wäßriger Lösung mit Methanol umgefällt, bis das IR-Spektrum zwischen 1200 und 800 cm^{-1} keine Bande mehr aufweist. Das reine Salz (1) ist hell- bis grasgrün. Ausbeute, bezogen auf MoO_3 , ca. 20%. Das wasserfreie Salz (2) wird durch zweitägiges Trocknen von (1) über P_2O_{10} im Vakuum bei $100^\circ C$ erhalten.

Eingegangen am 25. Juni, ergänzt am 30. Juli 1969 [Z 52]

[*] Doz. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. P. Christophliemk
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, *Z. physik. Chem. N.F.* 54, 229 (1967).

[2] A. Müller u. E. Diemann, *Chem. Ber.* 102, 945 (1969).

[3] J. v. d. Poel u. H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* 7, 2086 (1968).

[4] S. J. Lippard u. B. J. Russ, *Inorg. Chem.* 6, 1943 (1967).

[5] P. C. H. Mitchell u. R. J. P. Williams, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 4570.