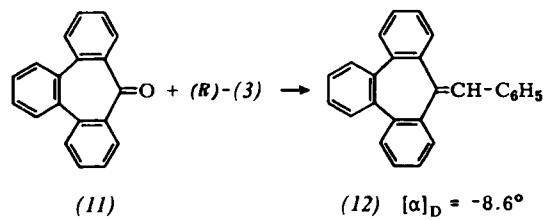


Es sei darauf hingewiesen, daß diese Moleküle nicht nach der Cahn-Ingold-Prelogischen Regel beschrieben werden können.^[8]

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-Prelogischen 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 H₂S in eine KCN in großem Überschuß enthaltende alkalische Molybdatlösung entsteht grünes, kristallines Hexakalium- μ -thio-bis(hexacyanomolybdat(IV))-4-Wasser K₆[(CN)₆MoSMo(CN)₆] · 4H₂O (1). Die Werte aus mehreren Elementaranalysen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung des Komplexes. Fünf Versuche ergaben Produkte, die nach Analyse, IR- und Elektronenspektren sowie Pulverdiagramm übereinstimmten.

Das Festkörper-IR-Spektrum von (1) in Nujol zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (cm⁻¹): νOH 3490; νCN 2133, 2123, 2112 (mit hoher Auflösung gemessen, ± 1 cm⁻¹); δOH 1660; δCN(?) 630; δCN, νMoC und ν_{as}MoSMo: 485, 443, 387, 376, 356.

Elektronenabsorptionspektrum (wässrige Lösung): 620 nm ($\epsilon = 1.4 \cdot 10^2$ l · mol⁻¹ · cm⁻¹), 369 (10⁵), 295 (≈ 10³), 263 (≈ 2 · 10³) und 232 (≈ 10⁴). Während es sich bei der längstwelligen Bande um einen d → d-Übergang handelt, ist die Bande bei 369 nm, die mit außerordentlich hoher Intensität auftritt, einem Elektronenübergang π(S) → 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) → π*(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 °C, H₂O; ν = 10³ l · mol⁻¹) = 665 cm⁻² · Ω⁻¹ · 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(NH₃)₆]₂[(CN)₆MoSMo(CN)₆] · 4 H₂O gefällt werden, das ein dem Spektrum des Kaliumsalzes analoges IR-Spektrum hat.

Arbeitsvorschrift:

In eine konzentrierte Kaliummolybdat-Lösung mit fünffachem Überschuß an Kaliumcyanid (z. B. 40 g MoO₃ + 90 g KCN in 250 ml 25-proz. KOH) wird so lange H₂S 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 MoO₃, ca. 20%. Das wasserfreie Salz (2) wird durch zweitägiges Trocknen von (1) über P₄O₁₀ im Vakuum bei 100 °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.