

NOTIZEN

**Neue Synthesewege zu
Decabromodimetallaten $[M_2Br_{10}]^{2-}$,
M = Re, Os und
Oktabromodirhenat(III), $[Re_2Br_8]^{2-}$**

New Synthesis Routes to
Decabromodimetallates, $[M_2Br_{10}]^{2-}$,
M = Re, Os, and to
Octabromodirhenate(III), $[Re_2Br_8]^{2-}$

P. Hollmann und W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der
Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-W-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **47b**, 1491–1492 (1992);
eingegangen am 25. Mai 1992

Decabromodirhenate(IV),
Decabromodiosmate(IV),
Oktabromodirhenate(III), Synthesis

The edge sharing bioctahedral anions $[M_2Br_{10}]^{2-}$, M = Os, Re, have been prepared from $[MBr_6]^{2-}$ in trifluoroacetic acid containing Hg^{2+} ions at room temperature. Heating the solid decabromodirhenate(IV) with Hg in a vacuum at 100 °C affords the octabromodirhenate(III) with a quadruple bond between the Re atoms in quantitative yields.

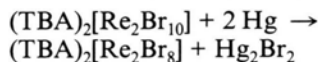
Die kantenverknüpften Dioktaederanionen $[M_2X_{10}]^{2-}$, M = Os, Re, X = Cl, Br sind seit einigen Jahren bekannt. Ihre Darstellung erfolgt durch Umsetzung der in einem Gemisch aus Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid gelösten Tetraalkylammoniumsalze in der Siedehitze, wobei nach Freisetzen und Vertreiben von Halogenwasserstoff die Brückenbildung eintritt [1, 2]. $[Os_2Cl_{10}]^{2-}$ ist durch Tempern der festen Salze von Hexachloroosmat(V) durch Abspaltung von Cl_2 [3] oder aus Pentachloromonocarbonylosmat(IV) durch thermische Abspaltung von CO zugänglich [4]. Für einige dieser dimeren Komplexe liegen Röntgenstrukturanalysen vor [1, 3]; alle sind durch ihre Schwingungsspektren, deren Zuordnung auf Normalkoordinatenanalysen basiert [5], eingehend charakterisiert, so daß ihre Identifizierung problemlos ist.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/1000-1491/\$ 01.00/0

Bei Zugabe von Hg^{2+} -Ionen zu einer Lösung der Tetrabutylammonium(TBA)-Salze von $[OsBr_6]^{2-}$ und $[ReBr_6]^{2-}$ in Trifluoressigsäure wird bereits bei Raumtemperatur die Bildung der Decabromodimetallate beobachtet. Hg^{2+} übt offenbar eine ligandenabstrahierende Wirkung aus, indem es als Lewis-Säure elektrophil die Br-Liganden angreift. Dabei entstehen nicht näher untersuchte Bromomercurate. Aus Mangel an donorfähigen Teilchen stabilisieren sich die unvollständig koordinierten Zentralionen durch gemeinsame Nutzung von Brückenliganden. Der neue Syntheseweg ermöglicht mindestens so gute Ausbeuten wie die älteren Verfahren. Versuche zur Darstellung der homologen Decachlorokomplexe durch Umsetzung von $[ReCl_6]^{2-}$ und $[OsCl_6]^{2-}$ in Gegenwart von Hg^{2+} -Ionen in Trifluoressigsäure sind bisher erfolglos geblieben.

Beim Tempern des braunen $(TBA)_2[Re_2Br_{10}]$ mit Quecksilber im Vakuum bei 100 °C entsteht quantitativ kristallines grünes $(TBA)_2[Re_2Br_8]$:



Das Quecksilber reduziert zunächst Re(IV) zu Re(III). Die entstehenden Hg^{2+} -Ionen abstrahieren die beiden Brückenliganden unter Bildung von Hg_2Br_2 , das teilweise aus dem Reaktionsgemisch heraussublimiert und sich in kälteren Bereichen des Reaktionsrohres in Form farbloser Kristalle abscheidet. Das entstandene Oktabromodirhenat(III) ist eine seit längerem bekannte Verbindung mit einer Re–Re-Vierfachbindung [6–9], die sich einfach und zuverlässig durch die intensive Raman-Linie bei 276 cm^{-1} nachweisen läßt [10]. Der neue Darstellungsweg für $[Re_2Br_8]^{2-}$ verdient wegen des quantitativen Verlaufs der Reaktion Beachtung. Die analoge Umsetzung von Decachlorodirhenat(IV) sowie der homologen Komplexe $[Os_2X_{10}]^{2-}$ bzw. $[Tc_2X_{10}]^{2-}$ [11], X = Cl, Br, mit Hg zu den entsprechenden Komplexen mit M–M-Mehrfachbindung ist bisher nicht gelungen.

Experimentelles

a) Darstellung von $[Os_2Br_{10}]^{2-}$ und $[Re_2Br_{10}]^{2-}$

Zu einer Lösung von 200 mg (0,17 mmol) $(TBA)_2[OsBr_6]$, A, bzw. 250 mg (0,27 mmol) $(TBA)_2[ReBr_6]$, B, in Trifluoressigsäure werden bei Raumtemperatur ca. 2–3 ml einer gesättigten Lösung von HgO in Trifluoressigsäure/Trifluoressig-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

säureanhydrid (1:4) langsam zugetropft. Binnen weniger Minuten scheidet sich mit 75-proz. Ausbeute aus der violetten Lösung A dunkelviolette kristalline $(\text{TBA})_2[\text{Os}_2\text{Br}_{10}]$ ab. Die zunächst gelbe Lösung B verfärbt sich innerhalb kürzester Zeit nach braungelb, und es fällt braunes $(\text{TBA})_2[\text{Re}_2\text{Br}_{10}]$ aus. Die Niederschläge werden mehrmals mit Trifluoressigsäure gewaschen und anschließend im Vakuum von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan beträgt die Ausbeute an $(\text{TBA})_2[\text{Re}_2\text{Br}_{10}]$ 75–80%. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt durch die bekannten Schwingungsspektren [2, 12].

b) *Darstellung von $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$*

250 mg (0,27 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{Re}_2\text{Br}_{10}]$ werden mit einem Tropfen Quecksilber in einem unter Vakuum abgeschmolzenen Glasrohr auf 100 °C erhitzt. Innerhalb weniger Stunden erfolgt die quantitative Umwandlung in kristallines, grünes $(\text{TBA})_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$, das durch Auflösen in Dichlormethan von überschüssigem Quecksilber und entstandenem Hg_2Br_2 abgetrennt und danach durch Zugabe von Diethylether zur Kristallisation gebracht wird.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] F. A. Cotton, S. A. Duraj, C. C. Hinckley, M. Matusz und W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **23**, 3080 (1984).
 [2] W. Kelm und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **568**, 117 (1989).
 [3] B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, W. Preetz und M. Bruns, *Z. Naturforsch.* **39b**, 843 (1984).
 [4] M. Bruns und W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **41b**, 25 (1986).
 [5] P. Hollmann und W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1115 (1992).
 [6] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson und W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **4**, 326 (1965).
 [7] F. A. Cotton, N. F. Curtis und W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **4**, 1696 (1965).
 [8] R. A. Bailey und J. A. McIntyre, *Inorg. Chem.* **5**, 1940 (1966).
 [9] F. A. Cotton, B. G. De Boer und M. Jeremic, *Inorg. Chem.* **9**, 2143 (1970).
 [10] R. J. W. Clark und M. J. Stead, *Inorg. Chem.* **22**, 1214 (1983).
 [11] A. Wendt, Dissertation, Kiel (1991).
 [12] M. Bruns und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **537**, 88 (1986).