

rasch zugegeben; die so erhaltene Lösung von $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2^{[2]}$ wird sofort mit 1.9 ml (13.5 mmol) $C_6H_{11}NCl_2$ versetzt. Nach Rühren bei $-70^\circ C$ (0.5 h) und bei Raumtemperatur (1.5 h) wird das braunrote Reaktionsgemisch über Silicagel (Laufmittel: Diäthyläther) filtriert und bei 10^{-2} Torr/ $20^\circ C$ eingengt. Der klebrige Rückstand wird an Silicagel (Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3 % H_2O ; Säule: $l=80$, $\phi=2$ cm) bei $-30^\circ C$ chromatographiert. Mit Toluol/Pentan 1:1 wird nicht umgesetztes $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)_2$ abgetrennt. Mit reinem Toluol wandert danach eine dunkelrote Zone mit braunem Vor- und Nachlauf. Diese Zone wird nach Abziehen des Lösungsmittels bei $20^\circ C$ erneut chromatographiert: Mit Toluol/Pentan 1:1 (Bedingungen wie oben) entwickelt sich ein intensiv roter Vorlauf; die rote Hauptzone von (2) wird mit Toluol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Toluol/Pentan 1:20 erhält man (2) analysenrein als hellrotes, feinkristallines Pulver. Mol.-Masse 871 (osm. in C_6H_6 , ber. 852); Ausbeute: 300 mg (14%).

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 255 b]

CAS-Registry-Nummern:

$C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2$: 55758-70-8 / $C_6H_{11}NCl_2$: 26307-01-7 / $[C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)_3]$: 55758-71-9.

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 433 (1975).
- [2] G. Huttner u. H. D. Müller, *Z. Naturforsch.* 30b, 235 (1975).
- [3] 2300 Diffraktometer-Daten (Syntex-P2₁); $R_1=7.4\%$ (Syntex-XTL).
- [4] M. Baudler u. M. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395, 37 (1973); *Angew. Chem.* 86, 124 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 147 (1974).
- [5] M. R. Churchill in J. D. Dunitz u. J. A. Ibers: *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III. Wiley, New York 1970.
- [6] Das intermediäre Auftreten von $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)_2$ wird auch durch andere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht: G. Huttner u. H. D. Müller, *Angew. Chem.* 87, 596 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 8 (1975).

Eine kristalline Verbindung mit isoliertem $W_3S_9^{2-}$ -Ion – ein Thioanalogon zu Isopolyanionen der Übergangsmetalle

Von E. Königer-Ahlborn und Achim Müller^[*]

Obwohl zahlreiche Untersuchungen über Isopolyanionen von Elementen der V. und VI. Nebengruppe vorliegen und nachgewiesen werden konnte, daß bei vielen Oxometallaten sowohl in Lösung als auch im Festkörper isolierte polymere Anionen auftreten^[1–3], sind deren Thioanaloge bisher unbekannt^[4]. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß zum einen wäßrige Lösungen mit Thioanionen wie z. B. WS_4^{2-} , MoS_4^{2-} und VS_4^{2-} sich beim Ansäuern unter Bildung von Metallsulfiden leicht zersetzen^[4] und zum anderen die Protonenaffinität von Thioanionen geringer ist als von Oxoanionen (als Primärschritt bei der Bildung von Polyanionen wird die Protonierung des Anions angenommen), weshalb Polythioanionen erst bei höheren H^+ -Konzentrationen entstehen können.

Es ist uns jetzt gelungen, $[(C_6H_5)_4P]_2W_3S_9$ (1) und $[(C_6H_5)_4As]_2W_3S_9$ (2) als dunkelrote trikline Kristalle zu isolieren und durch Elementaranalyse, Schwingungsspektrum, Elektronenabsorptionsspektrum sowie Molekulargewichtsbestimmung zu charakterisieren.

Die Thiotriwolframate (1) und (2) sind unlöslich in Äthanol oder Äther, lösen sich jedoch in Methylenchlorid, Acetonitril und Nitromethan. Die Farbe ist praktisch gleich der von $(NH_4)_2MoS_4$ ^[5]. Die Farbvertiefung gegenüber dem

WS_4^{2-} -Ion (gelb) erklärt sich durch eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der ersten Charge-Transfer-Bande $t_1 \rightarrow 2e$ ($^1A_1 \rightarrow ^1T_2$) von WS_4^{2-} ^[5].

(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit $Z=1$ ($a=13.306$, $b=9.076$, $c=10.532$ Å; $\alpha=96.12$, $\beta=86.98$, $\gamma=94.88^\circ$; $d_{exp}=1.98$, $d_{calc}=2.00$ g/cm³). Vorläufige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse^[6] an Einkristallen zeigen, daß die beiden endständigen Wolframatome W-1 und W-3 tetra-

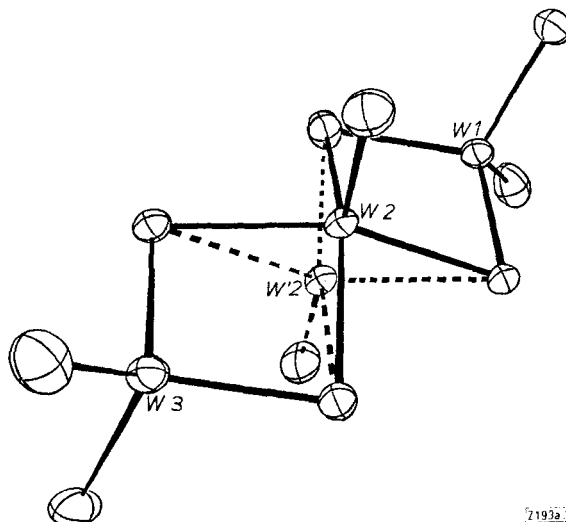


Abb. 1. Struktur des Anions $W_3S_9^{2-}$ (die statistische Verteilung von W-2 ist durch gestrichelte Linien angedeutet; vgl. [6]).

edrisch, das mittlere W-2 stark verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Die WS_n -Polyeder sind über Kanten verknüpft (vgl. Abb. 1^[6]).

Die Lage der WS-Valenzschwingungen ist eindeutig mit der Struktur des Anions vereinbar. Die IR-Festkörperspektren von (1) und (2) zeigen Banden bei 525 [$\nu(W(2)=S)$], 490, 485 [$\nu(W(1,3)=S)$], 465 und 435 cm^{-1} [$\nu_{as}(W-S-W)$] (zur Lage von $\nu(WS)$ -Schwingungen vgl.^[7]).

Arbeitsvorschrift:

a) Zur Lösung von 1.2 g $(NH_4)_2WS_4$ in 360 ml H_2O werden unter starkem Rühren 40 ml 40proz. HF gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von 0.4 g $[(C_6H_5)_4P]Cl$ in 50 ml H_2O entsteht ein rotbrauner Niederschlag von (1), der filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert wird. Mol.-Gew. in CH_2Cl_2 : 1452 (ber. 1519).

b) Alternativ bildet sich (1), wenn man $(NH_4)_2WS_4$ und $[(C_6H_5)_4P]Cl$ im Molverhältnis 3:2 unter N_2 und unter ständiger Durchmischung erhitzt ($250^\circ C$; 0.5 h). Das Reaktionsprodukt wird wie oben angegeben umkristallisiert.

c) (2) läßt sich auf analoge Weise mit $[(C_6H_5)_4As]Cl$ darstellen. Mol.-Gew. in CH_2Cl_2 : 1624 (ber. 1607).

Eingegangen am 27. Januar.
in veränderter Form am 18. Juli 1975 [Z 193a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54844-39-2 / (2): 54823-22-2 / $(NH_4)_2WS_4$: 13862-78-7.

- [1] D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* 4, 199 (1962); O. Glemser, H. Holznagel, W. Hölty u. E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* 20b, 725 (1965).
- [2] P. Souchay: *Polyanions and Polycations*. Gauthier-Villars, Paris 1963.
- [3] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York 1972; *Anorganische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [4] E. Diemann u. A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 10, 79 (1973).
- [5] A. Müller, E. Diemann u. C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding* 14, 23 (1973).
- [6] Wir danken Dr. Preut, Dortmund, für seine Mitarbeit. Die Kristallstrukturbestimmung ist besonders wegen der statistischen Verteilung von W-2 auf zwei verschiedene Gitterpositionen erschwert (vgl. Abb. 1). Nach Vorliegen genauer Ergebnisse werden wir über die Struktur von (1) gemeinsam mit Herrn Preut berichten.
- [7] K. H. Schmidt u. A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 14, 115 (1974).

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Königer-Ahlborn
Institut für Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500 500