

thermische Stabilität von **1** zu sein. Aus diesen Daten kann eine Halbwertszeit $t_{1/2} = 1.1$ min bei 343 K extrapoliert werden. Das unsubstituierte Dioxetan **1** ist also wie vorgesagt^[8] beträchtlich weniger stabil als Tetramethyl-1,2-dioxetan **3** ($t_{1/2} = 45$ min bei 343 K).

CHEMILUMINESZENZ: Die direkte Chemilumineszenz konnte beobachtet werden, war jedoch für quantitative Bestimmungen zu schwach. Deshalb wurde die Methode der Energietransfer-Chemilumineszenz mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) für Singulett-Anregungsausbeuten (Φ_{DPA}^S) und mit DBA für Triplet-Anregungsausbeuten (Φ_{DBA}^T) angewendet^[9] (Tabelle 1). Die Anregungsausbeuten sind ohne Frage entscheidend niedriger als bei **3**, die Spinzustandsselektivität (Φ^T/Φ^S) hat dagegen bei **1** und **3** die gleiche Größenordnung; die Triplettanregung ist stark bevorzugt. Als qualitativer Trend ergibt sich, daß Methylsubstitution die thermische Stabilität und die Anregungsausbeuten erhöht.

Eingegangen am 21. Oktober 1983 [Z 598]

CAS-Registry-Nummern:

1: 6788-84-7 / 2: 88510-96-7 / Ethen: 74-85-1 / H₂O₂: 7722-84-1.

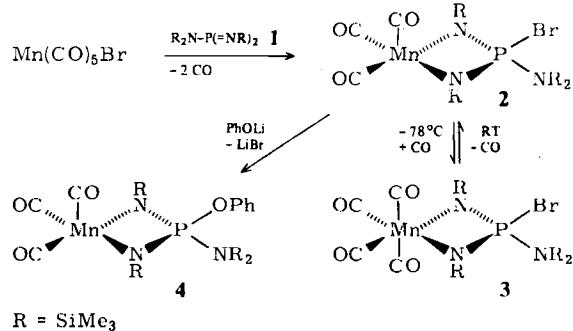
- [1] W. Adam, G. Cilento: *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York 1982; *Angew. Chem. 95* (1983) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 529.
- [2] D. J. Bogan, J. L. Durant, Jr., R. S. Sheinson, F. W. Williams, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 3.
- [3] D. J. Bogan in [1], Kapitel 2.
- [4] W. J. Baader, Dissertation, Universität Würzburg, Juli 1983.
- [5] K. R. Kopecky in [1], Kapitel 3.
- [6] 2 wurde in 35% Ausbeute aus Ethen, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin und Wasserstoffperoxid als farblose Flüssigkeit erhalten, $K_p = 30^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Peroxidgehalt 97% (iodometrisch); IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (s, -OOH); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 3.62$ (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.30 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.90 (br. s, 1H, -OOH); ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz): $\delta = 28.46$ (t, C-Br), 76.21 (t, C-OOH).
- [7] W. Adam, K. Zinner in [1], Kapitel 5.
- [8] H. E. O'Neal, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6553.
- [9] W. Adam in [1], Kapitel 4.

Synthese und Struktur eines fünffach koordinierten Mangan(I)-Komplexes**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Kerth und William S. Sheldrick

Koordinationszahl sechs und 18-Elektronensystem sind charakteristisch für Mangan(I)-Verbindungen (d^6 -Komplexe)^[1]. Fünffach koordinierte 16-Elektronen-Mangan(I)-Komplexe sind bisher nur in der Matrix^[2] sowie als kurzelebige, dynamische Zwischenstufen bei kinetischen Studien^[3] IR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Nach theoretischen Befunden^[4] ist für d^6 -Systeme (ML_5) die „flache“ quadratische Pyramide die bevorzugte Geometrie. Beim soeben^[5] kristallstrukturanalytisch charakterisierten $\text{ReCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ findet man allerdings eine trigonal-bipyramidal Umgebung am Rhenium. Wir erhielten nun die isolierbaren fünffach koordinierten Mangan(I)-Komplexe **2** und **4** aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und dem Doppelylid **1**.

2 und **4**^[6] bilden permanganatfarbene, **3** bildet gelbbraune Kristalle, die in Ether, Benzol, *n*-Hexan und Dichlormethan gut löslich sind. Während **2** bereits bei



R = SiMe₃

-78°C mit Kohlenmonoxid den Tetracarbonyl-Komplex **3** (18-Elektronensystem) ergibt (bei Raumtemperatur und schwachem Vakuum bildet sich **2** zurück), reagiert **4** selbst bei Raumtemperatur (Normaldruck) nicht mit CO. Im Gegensatz zum extrem luftempfindlichen **2** kann **4** kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS) lässt sich für **4** bei Raumtemperatur, für **2** und **3** ab -20°C eine Behinderung der Rotation um die P-NR₂-Bindung nachweisen. Die fluktuierenden Eigenschaften von **2** und **4** werden im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, TMS int., 203 K) sichtbar. Auch bei -70°C beobachtet man für **2** ($\delta = 227.4$) und **4** ($\delta = 227.1$) jeweils nur ein CO-Singulett, für **3** dagegen drei Singulets (217.2 (2CO), 207.7 (1CO), 207.5 (1CO)^[7]).

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1, Molekül 1) weist bei **4** (zwei unabhängige Moleküle, die sich in ihren Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden) die Um-

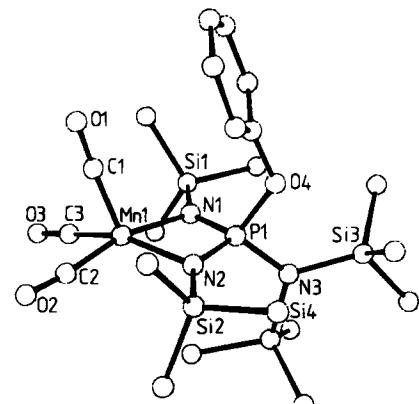


Abb. 1. Struktur von **4** (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (siehe auch Text): Mn1-N1 2.040(5), Mn1-N2 2.013(5), N1-Si1 1.692(5), N2-Si2 1.726(5), N3-Si3 1.805(6), N3-Si4 1.775(6), P1-N1 1.595(5), P1-N2 1.588(6), P1-N3 1.645(6), P1-O4 1.613(5); Cl-Mn1-C2 89.1(4), C1-Mn1-C3 88.6(3), C2-Mn1-C3 84.4(4), N1-Mn1-N2 74.4(2), Mn1-N1-P1 91.7(3), Mn1-N2-P1 92.8(3), N1-P1-N2 100.7, O4-P1-N3 97.6(3); Winkelsumme an N1 360.1, N2 359.8, N3 359.9. - Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$; $a = 21.223(4)$, $b = 17.363(4)$, $c = 17.859(4)$ Å, $\beta = 98.63(2)^\circ$; $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 4207 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $F_0^2 \geq 3.0 \sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45^\circ$); $R = 0.068$, $R_w = 0.054$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50590, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

gebung des Mangans als verzerrte quadratische Pyramide aus. Während der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Teil weitgehend dem Ausschnitt eines unverzerrten Oktaeders entspricht, findet man im Chelatteil eine deutliche Aufweitung der Winkel zwischen der apicalen CO-Gruppe und den basalen N-Atomen (C1-Mn1-N1 103.9(3), C1-Mn1-N2 114.2(3)°). Bei quadratisch-pyramidalen d^6 -Komplexen sagt die Theorie^[4a] bei einem Winkel von < 165° zwischen den einander

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Kerth, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für J. K.) unterstützt.

gegenüberliegenden basalen Atomen eine Stärkung der apicalen Bindung voraus. Während Molekül 1 von **4** (Abb. 1) bei einem Mittelwert von ca. 162° (C2-Mn1-N1 166.7(3), C3-Mn1-N2 157.0(3)°) diesen Trend erkennen läßt (Mn1-C1_{ap} 1.748(8), Mn1-C2_{ba} 1.777(9), Mn1-C3_{ba} 1.786(8) Å), gilt dies nicht für Molekül 2 (Mittelwert = ca. 163°; Mn2-C1_{ap} 1.775(8), Mn2-C2_{ba} 1.781(8), Mn2-C3_{ba} 1.751(9) Å). Möglicherweise liegen die beiden Winkel noch zu nahe am Grenzbereich von 165° (unbekannt ist außerdem der Einfluß des verdrillten NPN-Chelatteils). Die Si—N_{Ring}-Abstände (Mittelwert 1.71 Å) sind deutlich kürzer^[8] als die Si—N-Abstände in der P—N(SiMe₃)₂-Gruppe (Mittelwert 1.79 Å). Der Vierring sowie die Umgebung der N-Atome sind planar. **4** ist diamagnetisch (Suszeptibilitätsmessung).

Eingegangen am 27. September 1983 [Z 573]

- [1] Siehe z. B. F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 752; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 736; P. M. Treichel in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 1.
- [2] T. M. McHugh, A. J. Rest, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1803.
- [3] J. D. Atwood, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3380; 98 (1976) 3155, 3160.
- [4] Siehe z. B. a) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 365; b) M. Elian, R. Hoffmann, *ibid.* 14 (1975) 1058; c) J. K. Burdett, *ibid.* 15 (1976) 212; d) D. A. Pensak, R. J. McKinney, *ibid.* 18 (1979) 3407.
- [5] D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) C26.
- [6] Die für 2 von uns (O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 169) ursprünglich angegebene Struktur eines (OC)₄MnBr(RN)₂P(NR₂) ist zu korrigieren. – Arbeitsvorschriften: 2: Eine Suspension von 2.56 g (7 mmol) 1 (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107(1974) 2123) und 1.92 g (7 mmol) Mn(CO)₅Br in 30 mL wasserfreiem Benzol wird ca. 4 h bei 50°C gerührt, wobei man ca. alle 20 min den Druck für ca. 2 min auf ca. 0.01 bar verringert. Das Reaktionsende läßt sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmen. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wird der Rückstand in 17 mL wasserfreiem *n*-Hexan aufgenommen, über Filterflocken filtriert (G3-Fritte) und innerhalb von 5 d langsam auf –85°C gekühlt, wobei kristallines 2 ausfällt. Ausbeute 2.6 g (61%). – 4: Eine Suspension von 500 mg (0.86 mmol) 2 und 113.5 mg (1.12 mmol) ungereinigtem LiOPh (hergestellt aus PhOH + *n*BuLi) in 10 mL wasserfreiem *n*-Hexan wird 1 h bei 50°C gerührt, auf 0°C gekühlt und über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 365 mg (71%).
- [7] ³¹P(¹H)-NMR (CD₂Cl₂, H₃PO₄ ext.): δ = –1.9 (s) (2), –13.6 (s) (3), 22.8 (s) (4). – IR (*n*-Hexan): νCO: 2028 (s), 1938 (vs), 1935 (vs), 1904 (w) (2); 2085 (s), 2003 (vs), 1990 (vs), 1950 (vs) (3); 2028 (s), 1930 (vs), 1925 (vs), 1895 (w) (4).
- [8] Vgl. dazu W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.

Isolierung einer schwefelreichen binären Quecksilber-Spezies aus einer sulfidhaltigen Lösung: $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$, ein Komplex mit $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Liganden

Von Achim Müller*, Jürgen Schimanski und Uwe Schimanski

Die erhöhte Löslichkeit von Schwermetallsulfiden der „H₂S-Gruppe im Trennungsgang der Kationen“ (z. B. von HgS) in alkalischen sulfidhaltigen Lösungen ist von allgemeinem chemischem (mögliche Bildung ungewöhnlicher Thiometallate^[1,2]), aber auch von analytischem sowie mineralogischem Interesse^[3–5]. Die sulfidischen Erze sind

vorwiegend hydrothermal (aus postmagmatischen Fluida) entstanden; es erscheint bemerkenswert, daß die Bildung vieler Erzlagerstätten wegen der sehr kleinen Löslichkeitskonstanten (z. B. von α-HgS, Zinnober) bisher kaum zu erklären ist^[3–5]. Wir konnten nun nachweisen, daß sich definierte neuartige Komplexe von Metallen wie Cu, Ag, Au und Hg in polysulfidischen Lösungen bilden, was in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein mag.

Durch Umsetzung von Quecksilber(II)-acetat mit methanolischer Polysulfid-Lösung entsteht in Gegenwart von Tetraethylammoniumiodid orangefarbenes (Et₄N)₂[Hg(S₆)₂] **1**^[6]. Im anionischen Komplex $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$ **1a**, dem ersten homoleptischen Komplex mit zweizähnigen $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Liganden, ist das zentrale Hg-Atom verzerrt-tetraedrisch von S-Atomen umgeben (Abbildung 1)^[8]. Der mittlere Hg—S-Abstand ist – wie erwartet – sehr ähnlich dem in β-HgS mit Zinkblende-Struktur (253 pm)^[2].

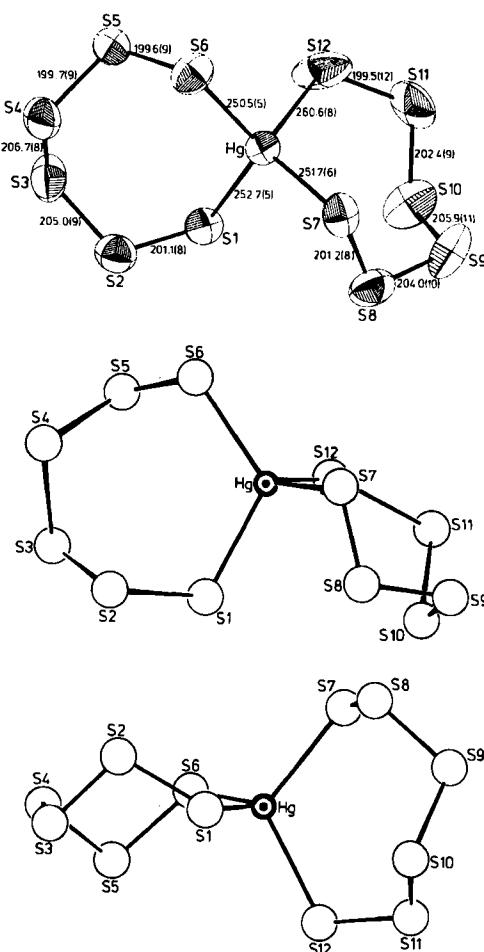


Abb. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1a** (drei Projektionen) im Kristall des Tetraethylammoniumsalzes **1** [Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 1283.1(5)$, $b = 1762.9(7)$, $c = 1455.6(5)$ pm, $\beta = 97.42(3)$ °, $Z = 4$; Syntax P_{2_1} , MoKa; $R = 0.086$ für 3593 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Bindungswinkel: S1—Hg—S6 117.0(2), S1—Hg—S7 109.2(2), S1—Hg—S12 99.6(2), S6—Hg—S7 109.6(2), S6—Hg—S12 107.4(2), S7—Hg—S12 113.9(2), Hg—S—S (Mittelwert) 108.4, S—S—S (Mittelwert) 108.6°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50593, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Während die beiden $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Einheiten in **1a** ähnliche Konformation aufweisen, haben die beiden HgS₆-Heterocyclen eine unterschiedliche Gestalt (vgl. die drei Projektionen in Abb. 1). Die koordinierenden (S1, S6 bzw. S7, S12) sowie die übernächsten S-Atome (S3, S4 bzw. S9, S10) der Hexahydrosulfide liegen jeweils ungefähr in einer Ebene, die

* Prof. Dr. A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1