

Unter den in der Arbeitsvorschrift^[3] angegebenen Bedingungen fallen **1a** und **1b** zusammen in der Mischkristallverbindung **1** aus. Während bei den Reaktionen (a) und (c) die Umwandlung isostrukturer Spezies mit verschiedener Elektronenpopulation durch Zwei- bzw. Einelektronen-Oxidationsprozesse erfolgt (Nachweis durch CV-Messungen an **2** und **3**^[11] sowie an **1b**: $E_{1/2} = 0.06$ V relativ zum Potential der Normalwasserstoffelektrode), ist die Reaktion (b) mit der Bildung der SO_2^{2-} - und S_2^{2-} -Brückenliganden komplizierter Natur.

Das Salz **1** kann nach *Robin* und *Day*^[12] als Mixed-Vale-
lence-Verbindung des Typs I klassifiziert werden, das An-
ion **1a** lässt sich dem Typ III (völlige Delokalisation) zu-
ordnen.

Eingegangen am 5. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 20. März 1984 [Z 646]

- [1] Die Angabe der formalen Oxidationsstufen der Molybdänatome beruht auf der Annahme von SO_2^{2-} - und S_2^{2-} -Liganden. Für das Vorliegen eines SO_2^{2-} -Liganden [vgl. auch D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3543] sprechen ESCA-Daten (sehr niedriger Wert für $E_b(\text{S}2p_{3/2})$) und IR-Daten (niedrige $\nu(\text{SO})$ -Werte, besonders von **1a**, entsprechend großen S–O-Atomabständen; Festkörperspektrum (CsI-Preßling) von 1: 960, 1055 (**1a**); 1016, 1131 cm^{-1} (**1b**) [vgl. R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* 46 (1981) 47]; die Intensität der $\nu(\text{CN})$ -Bande von **1b** in wässriger Lösung ist praktisch so groß wie die von $[\text{Mo}_2^{IV}(\text{S})_2(\text{CN})_4]^{4-}$, vgl. [11]).
- [2] E. Crepaz, *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 391; P. Christophiemi, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1969; M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *Angew. Chem.* 88 (1976) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 784.
- [3] In einer Lösung von 2 g $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{S})_2(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2] in 20 mL H_2O und 0.5 mL Eisessig wird O_2 während 3 h eingeleitet. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert und in das Filtrat weiter O_2 eingeleitet, bis eine violette Lösung vorliegt (ca. 2 h). Nach erneuter Filtration lässt man die Lösung in einer Kristallisierschale in einem Exsiccator über P_2O_{10} auf ca. 5 mL eindampfen. Nach etwa 1 w werden farblose Nebenprodukte abfiltriert, das Filtrat (abgedeckt mit einem Uhrglas) wird bei Raumtemperatur an der Luft 1–2 w stehengelassen. Es scheiden sich ca. 0.2 g große schwarzviolette Kristalle von **1** ab, die zwischen Filterpapier getrocknet werden.
- [4] Raumgruppe $\text{P}1$, $a = 1051.9(2)$, $b = 1581.6(4)$, $c = 1616.6(4)$ pm, $\alpha = 106.68(2)$, $\beta = 95.10(2)$, $\gamma = 101.61(2)$ °, $Z = 2$; $R = 0.061$ für 6990 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Syntex P2. Die zweikernigen Anionen sind im Kristallverband zu Zweiergruppen etwa parallel zueinander angeordnet (Mo-Positionen von *A* bzw. *B*: $\text{Mo1} = 0.1491, 0.2770, 0.2934$; $\text{Mo2} = 0.1209, 0.3352, 0.2983$ bzw. $\text{Mo3} = 0.0344, 0.2888, 0.7166$; $\text{Mo4} = 0.2251, 0.2227, 0.7029$). Die Kationen K^+ verteilen sich auf neun Gitterplätze der asymmetrischen Einheit, von denen drei unterbesetzt sind.
- [5] Die Molekülstruktur des diamagnetischen **1b** im PPh_3 -Salz [C. Potvin, J. M. Brégeault, J. M. Manoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 664] entspricht der hier gefundenen.
- [6] Spektrometer Hewlett-Packard 5950A, monochromatisierte $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung, Standard: $\text{K}2\text{p}_{3/2} = 292.2$ eV; $\text{Mo}3\text{d}_{5/2}$ 228.0 und 229.2, $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 163.4 (S_2^{2-}) und 165.1 eV (SO_2^{2-}).
- [7] Der Zusatz von Na_2SO_3 verhindert auf einfache Weise die Oxidation **1a** → **1b** durch Spuren von O_2 , ohne eine Reduktion **1b** → **1a** zu bewirken (Überprüfung durch Messungen an sorgfältig entgasten Lösungen).
- [8] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 391.
- [9] Die beiden komplexen Anionen konnten anhand der Spektren der bekannten reinen diamagnetischen Verbindung $(\text{PPh}_3)_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_2(\text{S}_2^{2-})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie der jetzt von uns hergestellten K^+ -Salze von **1a** (verunreinigt mit K_2SO_4) und **1b** identifiziert werden.
- [10] Das magnetische Verhalten zwischen 10 und 300 K lässt sich durch die Beziehung $\chi = C/T + \chi_0$ beschreiben (mit $C = 0.2939 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ und $\chi_0 = 191 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; SI-Einheiten). Unter Annahme starker antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Mo-Atomen in den Zweikern-Einheiten wird der Curie-Term von **1a** ($s = 1/2$) bestimmt. Aus seiner Größe kann daher (unter Verwendung des aus dem ESR-Experiment erhaltenen $g = 2.012$) die angegebene Zusammensetzung ermittelt werden. Der positive χ_0 -Wert deutet auf Anteile an temperaturunabhängigen Paramagnetismus hin. Messungen an der Technischen Hochschule Aachen.
- [11] A. Müller et al., noch unveröffentlicht.
- [12] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.

Isolierung der ersten sechs- und siebgliedrigen Selen-Schwefel-Ringe und Mechanismus ihrer Umwandlung in Ringe anderer Größe**

Von *Ralf Steudel** und *Eva-Maria Strauss*

Cyclische Selensulfide Se_xS_y wurden bisher nur mit den Ringgrößen $x+y = 8$ oder 12 isoliert^[1]. Wir berichten nun über die Isolierung der Verbindungen Se_5S und Se_2S_5 sowie über die Zersetzung von Se_2S_5 in Lösung, für die ein neuartiger Mechanismus vorgeschlagen wird, der auch für andere Chalkogenverbindungen von Bedeutung ist.

Titanocenpentasulfid, das einen TiS_5 -Ring enthält, reagiert mit S_2Cl_2 glatt zu $\text{S}_7^{[2a]}$, mit Se_2Cl_2 – wie wir jetzt fanden – ebenso glatt zum analogen Heterocyclus 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5^{[3a]}$.



1,2- Se_2S_5 konnte in CS_2 -Lösung durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) nachgewiesen und durch rasches Überschichten der Lösung mit Pentan und Abkühlen auf -78°C als nadelförmige, dunkelorange Kristalle der Dichte 2.69 g/cm³ (25°C)^[3b] isoliert werden. Die feste Verbindung zersetzt sich bei 25°C innerhalb von 5 h vollständig, bei -78°C ist sie mehrere Monate unzersetzt haltbar. Beim Erhitzen beobachtet man Zerfall ab 99°C und Schmelzen bei 111 – 113°C .

Die SeSe-Bindung von Se_2Cl_2 ist in 1,2- Se_2S_5 erhalten geblieben, wie eindeutig aus dem Raman-Spektrum hervorgeht, das eine SeSe-Valenzschwingung und nur zwei SeS-Valenzschwingungen anzeigt (Abb. 1). Nimmt man für den Ring eine dem Homocyclo $\text{S}_7^{[2b]}$ entsprechende Konformation an, so lässt sich das Spektrum nur dem in Abbildung 1 formulierten Isomer zuordnen; die drei anderen möglichen Isomere mit SeSe-Bindung scheiden aus folgenden Gründen aus: Die beiden SeS-Valenzschwingungen (339 und 304 cm⁻¹) haben um 30 bzw. 65 cm⁻¹ niedrigere Wellenzahlen als bei SeS-Einfachbindungen (z. B. in Ringen $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}^{[4]}$), müssen also zu zwei schwachen (langen) Bindungen gehören. Dies können nur die beiden Bindungen sein, die in S_7 mit 210 und 218 pm deutlich länger als eine SS-Einfachbindung (205 pm) sind. Für die SeSe-Valenzschwingung von Se_2S_5 (271 cm⁻¹) finden wir hingegen einen etwas größeren Wert als für eine Einfachbindung (250 cm⁻¹), was durch die angegebene Konformation (Abb. 1) ebenfalls erklärt wird, da die entsprechende Bindung in S_7 etwas kürzer als eine Einfachbindung ist. Die vier SS-Valenzschwingungen von Se_2S_5 erscheinen bei fast genau den gleichen Wellenzahlen wie die entsprechenden Schwingungen von $\text{S}_7^{[5]}$. Da es zwischen den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\text{SS}}$ und den Kernabständen der zugehörigen Bindungen eine eindeutige Beziehung gibt^[6], müssen die SS-Bindungen in Se_2S_5 fast genau so lang sein wie die entsprechenden Bindungen in S_7 .

Durch Umkehrphasen-HPLC an Octadecylsilan^[7] lässt sich nachweisen, daß Se_2S_5 in CS_2 -Lösung bei 25°C nach



[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. E.-M. Strauss
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] 87. Mitteilung über Schwefelverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; Ergebnisse wurden beim International Symposium on Liquid Chromatography in Baden-Baden (3.–6. Mai 1983) vorgetragen. – 86. Mitteilung: R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

umgewandelt wird. Bei einer Konzentration von 1 mmol/L beträgt die Halbwertszeit der Reaktion ca. 1 h; nach 2.5 h ist die Disproportionierung vollständig. Während der achtgliedrige Ring Se_3S_5 schon früher isoliert worden ist^[8],

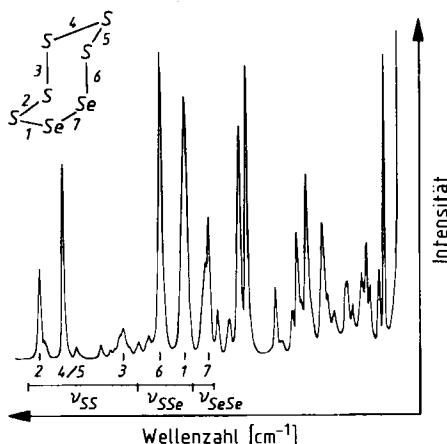
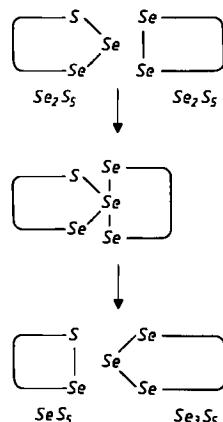


Abb. 1. Korrelation von Molekülstruktur und Raman-Spektrum (-110°C) von 1,2- Se_2S_5 . Die Bindungen 1–7 führen zu den Raman-Linien mit den entsprechenden Zahlen (4 und 5 sind die symmetrische bzw. asymmetrische SS-Valenzschwingung der Bindungen 4 und 5). Wellenzahlen [cm^{-1}]: 511, 505, 479, 459, 425, 393, 372, 357, 339, 304, 276, 271, 259, 242, 228, 219, 179, 155, 149, 136, 113, 98, 79, 72, 59, 52, 47, 34, 27 (für die stärksten Linien *kursiv*). Wegen der unterschiedlichen Größe der Atome S und Se liegen die Bindungen 2 und 7 – anders als bei S_7 – wahrscheinlich nicht in einer Ebene, d. h. der Torsionswinkel an der Bindung 1 ist verschieden von Null.

konnten wir jetzt erstmals den sechsgliedrigen Ring Se_3S_5 in kleinen Mengen (ca. 20 mg) gewinnen, und zwar durch Abkühlen (-78°C) einer Lösung, deren HPLC-Diagramm etwa gleich große Peaks für die drei in Gleichung (b) auftretenden Ringe ergab, und anschließendes Sortieren der Kristalle nach ihrer Form unter dem Mikroskop. Se_2S_5 bleibt bei diesem Verfahren in Lösung, Se_3S_5 kristallisiert in organefarbenen Nadeln, und SeS_5 wurde in Form gelber quadratischer Kristalle erhalten – ähnlich S_6 und Se_6 , die beide in reiner kristalliner Form bekannt sind. Das Raman-Spektrum von SeS_5 kann für einen sechsgliedrigen Ring mit zwei SeS -Bindungen gedeutet werden^[9]. Die HPLC-Retentionszeiten der Verbindungen steigen erwartungsgemäß mit der Ringgröße an: SeS_5 2.95, Se_2S_5 3.4, Se_3S_5 4.7 min (Totzeit 1.4 min; Elutionsmittel: Methanol/Cyclohexan 90/10 v/v).

Die Entstehung von SeS_5 und 1,2,3- Se_3S_5 aus 1,2- Se_2S_5 kann mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsmechanismus erklärt werden, bei dem ein spirocyclisches, mit SeF_4



Schema 1.

strukturell verwandtes Zwischenprodukt postuliert wird, das durch eine orbitalsymmetrie-erlaubte Einschiebung eines Se-Atoms in die reaktionsfähige SeSe -Bindung eines zweiten Moleküls entstehen und dann zu SeS_5 und Se_3S_5 zerfallen kann.

In analoger Weise wandeln sich wahrscheinlich Selenhomocyclen beim Erhitzen in CS_2 -Lösung auf $130\text{--}155^\circ\text{C}$ ^[10] oder in der Schmelze^[11] ineinander um; die entsprechende Umwandlung der Selenhomocyclen Se_8 , Se_7 und Se_6 läuft in Lösung schon bei 20°C rasch ab^[12], was mit der höheren Reaktionsfähigkeit (geringeren Bindungsenergie) der SeSe -Einfachbindung erklärt werden kann. Auch die Zersetzung, d. h. gegenseitige Umwandlung von Sulfanen $\text{R}-\text{S}_n-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}$, Halogen, Organyl) unter Änderung der Kettenlänge n , verläuft wahrscheinlich über ein Sulfuran SX_4 als reaktionsfähigem Zwischenprodukt^[13], so daß es sich bei dem hier vorgeschlagenen Mechanismus um einen wichtigen Reaktionstyp der Chalkogenchemie handelt.

Eingegangen am 22. Dezember 1983,
ergänzt am 14. Februar 1984 [Z 667]

CAS-Registry-Nummern

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$: 12116-82-4/ Se_2Cl_2 : 10025-68-0/ Se_2S_5 : 89711-32-0/ SeS_5 : 17587-42-7.

- [1] Übersicht: R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177.
- [2] a) M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; b) R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1378.
- [3] a) Arbeitsvorschrift: Zu 4.1 g Cp_2TiS_5 in 200 mL getrocknetem CS_2 wird nach 15 min Rühren innerhalb von 1 min tropfenweise eine Lösung von 1 mL Se_2Cl_2 in 50 mL CS_2 gegeben. Das ausfallende Cp_2TiCl_2 (2.4 g) wird abfiltriert und das Filtrat auf -78°C gekühlt; innerhalb von 24 h kristallisieren 2.35 g Se_2S_5 aus (61% Ausbeute), die dreimal aus CS_2 /Pentan umkristallisiert werden. – b) Gitterkonstanten (-100°C): $a = 1331.3$, $b = 1227.7$, $c = 434.2$ pm (orthorhombisch, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$ g/cm³; die Struktur ist fehlgeordnet). Für diese Daten danken wir Prof. Dr. J. Pickardt.
- [4] R. Laitinen, R. Steudel, *J. Mol. Struct.* 68 (1980) 19.
- [5] R. Steudel, F. Schuster, *J. Mol. Struct.* 44 (1978) 143.
- [6] R. Steudel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 655.
- [7] Zur HPLC von Selen sulfiden vgl. R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 719.
- [8] R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 116.
- [9] Raman-Spektrum von SeS_5 bei -110°C (Krypton-Laser; relative Intensitäten in Klammern): 470 (77), 464 (4), 459 (9), 419 (18), 378 (61), 361 (4), 335 (21), 290 (2), 267 (3), 246 (100), 197 (37), 191 (53), 161 (50), 148 (8), 95 (13), 82 (34), 72 (12), 55/51 (27) cm^{-1} . Für SeS_5 und Se_2S_5 liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [10] R. Steudel, R. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1219.
- [11] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 156, 177.
- [12] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1085.
- [13] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.

Silber-katalysierte Bildung von Kronenethern: Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{12Krone-4})_2][\text{AsF}_6]^{**}$

Von Peter G. Jones*, Thomas Gries, Hansjörg Grützmacher, Herbert W. Roesky, Jürgen Schimkowiak und George M. Sheldrick

Professor Werner Schultheis zum 80. Geburtstag gewidmet

Isolierbare Komplexe von Ag^+ mit sauerstoffhaltigen Liganden sind selten^[1]. Die Bildung von Kronenethern aus

[*] Dr. P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmacher, Prof. Dr. H. W. Roesky, J. Schimkowiak, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.