

Unter den in der Arbeitsvorschrift<sup>[3]</sup> angegebenen Bedingungen fallen **1a** und **1b** zusammen in der Mischkristallverbindung **1** aus. Während bei den Reaktionen (a) und (c) die Umwandlung isostruktureller Spezies mit verschiedener Elektronenpopulation durch Zwei- bzw. Einelektronen-Oxidationsprozesse erfolgt (Nachweis durch CV-Messungen an **2** und **3**<sup>[11]</sup> sowie an **1b**:  $E_{1/2} = 0.06$  V relativ zum Potential der Normalwasserstoffelektrode), ist die Reaktion (b) mit der Bildung der  $\text{SO}_2^{\ominus}$ - und  $\text{S}_2^{\ominus}$ -Brückenliganden komplizierterer Natur.

Das Salz **1** kann nach Robin und Day<sup>[12]</sup> als Mixed-Valence-Verbindung des Typs I klassifiziert werden, das Anion **1a** läßt sich dem Typ III (völlige Delokalisation) zuordnen.

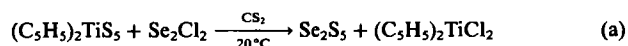
Eingegangen am 5. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 20. März 1984 [Z 646]

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

Von Ralf Steudel\* und Eva-Maria Strauss

Cyclische Selenulfide  $\text{Se}_x\text{S}_y$  wurden bisher nur mit den Ringgrößen  $x+y=8$  oder 12 isoliert<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über die Isolierung der Verbindungen  $\text{SeS}_5$  und  $\text{Se}_2\text{S}_5$ , sowie über die Zersetzung von  $\text{Se}_2\text{S}_5$  in Lösung, für die ein neuartiger Mechanismus vorgeschlagen wird, der auch für andere Chalkogenverbindungen von Bedeutung ist.

Titanocenpentasulfid, das einen  $\text{TiS}_5$ -Ring enthält, reagiert mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  glatt zu  $\text{S}_7$ <sup>[2a]</sup>, mit  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  – wie wir jetzt fanden – ebenso glatt zum analogen Heterocyclus 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5$ <sup>[3a]</sup>.



1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5$  konnte in  $\text{CS}_2$ -Lösung durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) nachgewiesen und durch rasches Überschichten der Lösung mit Pentan und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  als nadelförmige, dunkelorange Kristalle der Dichte  $2.69 \text{ g/cm}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>[3b]</sup> isoliert werden. Die feste Verbindung zersetzt sich bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 h vollständig, bei  $-78^\circ\text{C}$  ist sie mehrere Monate unzersetzt haltbar. Beim Erhitzen beobachtet man Zerfall ab  $99^\circ\text{C}$  und Schmelzen bei  $111$ – $113^\circ\text{C}$ .

Die SeSe-Bindung von  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  ist in 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5$  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 Homocyclus  $\text{S}_7$ <sup>[2b]</sup> 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  $304 \text{ cm}^{-1}$ ) haben um  $30$  bzw.  $65 \text{ cm}^{-1}$  niedrigere Wellenzahlen als bei SeS-Einfachbindungen (z. B. in Ringen  $\text{SeS}_{8-n}$ <sup>[4]</sup>), müssen also zu zwei schwachen (langen) Bindungen gehören. Dies können nur die beiden Bindungen sein, die in  $\text{S}_7$  mit  $210$  und  $218 \text{ pm}$  deutlich länger als eine SS-Einfachbindung ( $205 \text{ pm}$ ) sind. Für die SeSe-Valenzschwingung von  $\text{Se}_2\text{S}_5$  ( $271 \text{ cm}^{-1}$ ) finden wir hingegen einen etwas größeren Wert als für eine Einfachbindung ( $250 \text{ cm}^{-1}$ ), was durch die angegebene Konformation (Abb. 1) ebenfalls erklärt wird, da die entsprechende Bindung in  $\text{S}_7$  etwas kürzer als eine Einfachbindung ist. Die vier SS-Valenzschwingungen von  $\text{Se}_2\text{S}_5$  erscheinen bei fast genau den gleichen Wellenzahlen wie die entsprechenden Schwingungen von  $\text{S}_7$ <sup>[5]</sup>. Da es zwischen den Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{\text{SS}}$  und den Kernabständen der zugehörigen Bindungen eine eindeutige Beziehung gibt<sup>[6]</sup>, müssen die SS-Bindungen in  $\text{Se}_2\text{S}_5$  fast genau so lang sein wie die entsprechenden Bindungen in  $\text{S}_7$ .

Durch Umkehrphasen-HPLC an Octadecylsilan<sup>[7]</sup> läßt sich nachweisen, daß  $\text{Se}_2\text{S}_5$  in  $\text{CS}_2$ -Lösung bei  $25^\circ\text{C}$  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.

- [1] Die Angabe der formalen Oxidationsstufen der Molybdänatome beruht auf der Annahme von  $\text{SO}_2^{\ominus}$ - und  $\text{S}_2^{\ominus}$ -Liganden. Für das Vorliegen eines  $\text{SO}_2^{\ominus}$ -Liganden [vgl. auch D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3543] sprechen ESCA-Daten (sehr niedriger Wert für  $E_{\text{S}}(\text{S}2\text{p}_{3/2})$ ) und IR-Daten (niedrige  $\nu(\text{SO})$ -Werte, besonders von **1a**, entsprechend großen S–O-Atomabständen; Festkörperspektrum (CsI-Preßling) von **1**:  $960, 1055$  (**1a**);  $1016, 1131 \text{ cm}^{-1}$  (**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  $[\text{Mo}_2^{\text{IV}}(\text{S}_2(\text{CN})_4)]^{\ominus}$ , vgl. [11]).
- [2] E. Crepaz, *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 391; P. Christophliemk, 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 eine Lösung von  $2 \text{ g K}_4[\text{Mo}_2(\text{S}_2)(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [2] in  $20 \text{ mL H}_2\text{O}$  und  $0.5 \text{ mL}$  Eisessig wird  $\text{O}_2$  während  $3 \text{ h}$  eingeleitet. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert und in das Filtrat weiter  $\text{O}_2$  eingeleitet, bis eine violette Lösung vorliegt (ca.  $2 \text{ h}$ ). Nach erneuter Filtration läßt man die Lösung in einer Kristallierschale in einem Exsiccator über  $\text{P}_{2}\text{O}_{10}$  auf ca.  $5 \text{ mL}$  eindampfen. Nach etwa  $1 \text{ w}$  werden farblose Nebenprodukte abfiltriert, das Filtrat (abgedeckt mit einem Uhrglas) wird bei Raumtemperatur an der Luft  $1$ – $2 \text{ w}$  stehengelassen. Es scheiden sich ca.  $0.2 \text{ g}$  große schwarzviolette Kristalle von **1a** ab, die zwischen Filterpapier getrocknet werden.
- [4] Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 1051.9(2)$ ,  $b = 1581.6(4)$ ,  $c = 1616.6(4) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 106.68(2)$ ,  $\beta = 95.10(2)$ ,  $\gamma = 101.61(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $R = 0.061$  für  $6990$  unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Syntax  $\text{P}2_1$ . 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  $\text{K}^+$  verteilen sich auf neun Gitterplätze der asymmetrischen Einheit, von denen drei unterbesetzt sind.
- [5] Die Molekülstruktur des diamagnetischen **1b** im  $\text{PPh}_4^+$ -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:  $\text{K}2\text{p}_{3/2} = 292.2 \text{ eV}$ ;  $\text{Mo}3\text{d}_{3/2} 228.0$  und  $229.2$ ,  $\text{S}2\text{p}_{3/2} 163.4$  ( $\text{S}_2^{\ominus}$ ) und  $165.1 \text{ eV}$  ( $\text{SO}_2^{\ominus}$ ).
- [7] Der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  verhindert auf einfache Weise die Oxidation **1a**  $\rightarrow$  **1b** durch Spuren von  $\text{O}_2$ , ohne eine Reduktion **1b**  $\rightarrow$  **1a** zu bewirken (Überprüfung durch Messungen an sorgfältig entgasteten 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  $(\text{PPh}_4)_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie der jetzt von uns hergestellten  $\text{K}^+$ -Salze von **1a** (verunreinigt mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) und **1b** identifiziert werden.
- [10] Das magnetische Verhalten zwischen  $10$  und  $300 \text{ K}$  läßt sich durch die Beziehung  $\chi = C/T + \chi_0$  beschreiben (mit  $C = 0.2939 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$  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  $\chi_0$ -Wert deutet auf Anteile an temperaturunabhängigem 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.

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  $\text{Se}_3\text{S}_5$  schon früher isoliert worden ist<sup>[8]</sup>,

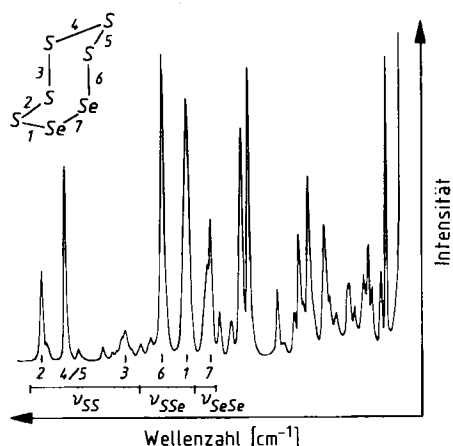
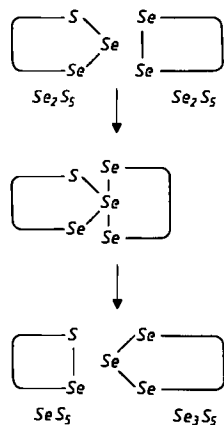


Abb. 1. Korrelation von Molekülstruktur und Raman-Spektrum ( $-110^\circ\text{C}$ ) von 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5$ . Die Bindungen 1–7 führen zu den Raman-Linien mit den entsprechenden Zahlen (4 und 5 sind die symmetrische bzw. asymmetrische SS-Valenzschwingung der Bindungen 4 und 5). Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 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  $\text{S}_7$  – wahrscheinlich nicht in einer Ebene, d. h. der Torsionswinkel an der Bindung 1 ist verschieden von Null.

konnten wir jetzt erstmals den sechsgliedrigen Ring  $\text{SeS}_5$  in kleinen Mengen (ca. 20 mg) gewinnen, und zwar durch Abkühlen ( $-78^\circ\text{C}$ ) 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.  $\text{Se}_2\text{S}_5$  bleibt bei diesem Verfahren in Lösung,  $\text{Se}_3\text{S}_5$  kristallisiert in organefarbenen Nadeln, und  $\text{SeS}_5$  wurde in Form gelber quadratischer Kristalle erhalten – ähnlich  $\text{S}_6$  und  $\text{Se}_6$ , die beide in reiner kristalliner Form bekannt sind. Das Raman-Spektrum von  $\text{SeS}_5$  kann für einen sechsgliedrigen Ring mit zwei SeS-Bindungen gedeutet werden<sup>[9]</sup>. Die HPLC-Retentionszeiten der Verbindungen steigen erwartungsgemäß mit der Ringgröße an:  $\text{SeS}_5$  2.95,  $\text{Se}_2\text{S}_5$  3.4,  $\text{Se}_3\text{S}_5$  4.7 min (Totzeit 1.4 min; Elutionsmittel: Methanol/Cyclohexan 90/10 v/v).

Die Entstehung von  $\text{SeS}_5$  und 1,2,3- $\text{Se}_3\text{S}_5$  aus 1,2- $\text{Se}_2\text{S}_5$  kann mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsmechanismus erklärt werden, bei dem ein spirocyclisches, mit  $\text{SeF}_4$



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  $\text{SeS}_5$  und  $\text{Se}_3\text{S}_5$  zerfallen kann.

In analoger Weise wandeln sich wahrscheinlich Schwefelhomocyclen beim Erhitzen in  $\text{CS}_2$ -Lösung auf  $130$ – $155^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup> oder in der Schmelze<sup>[11]</sup> ineinander um; die entsprechende Umwandlung der Selenhomocyclen  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_7$  und  $\text{Se}_6$  läuft in Lösung schon bei  $20^\circ\text{C}$  rasch ab<sup>[12]</sup>, was mit der höheren Reaktionsfähigkeit (geringeren Bindungsenergie) der SeSe-Einfachbindung erklärt werden kann. Auch die Zersetzung, d. h. gegenseitige Umwandlung von Sulfanen  $\text{R-S}_n\text{-R}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Halogen, Organyl) unter Änderung der Kettenlänge  $n$ , verläuft wahrscheinlich über ein Sulfuran  $\text{SX}_4$  als reaktionsfähigem Zwischenprodukt<sup>[13]</sup>, 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/ $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ : 10025-68-0/ $\text{Se}_2\text{S}_5$ : 89711-32-0/ $\text{SeS}_5$ : 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  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  in 200 mL getrocknetem  $\text{CS}_2$  wird nach 15 min Rühren innerhalb von 1 min tropfenweise eine Lösung von 1 mL  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  in 50 mL  $\text{CS}_2$  gegeben. Das ausfallende  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (2.4 g) wird abfiltriert und das Filtrat auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt; innerhalb von 24 h kristallisieren 2.35 g  $\text{Se}_2\text{S}_5$  aus (61% Ausbeute), die dreimal aus  $\text{CS}_2$ /Pentan umkristallisiert werden. – b) Gitterkonstanten ( $-100^\circ\text{C}$ ):  $a = 1331.3$ ,  $b = 1227.7$ ,  $c = 434.2$  pm (orthorhombisch,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$  g/cm<sup>3</sup>; 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 Selenosulfiden 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  $\text{SeS}_5$  bei  $-110^\circ\text{C}$  (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)  $\text{cm}^{-1}$ . Für  $\text{SeS}_5$  und  $\text{Se}_2\text{S}_5$  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 $[\text{Ag}(\text{12}[\text{Krone-4}])_2][\text{AsF}_6]^{**}$

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

Professor Werner Schultheis zum 80. Geburtstag gewidmet

Isolierbare Komplexe von  $\text{Ag}^+$  mit sauerstoffhaltigen Liganden sind selten<sup>[1]</sup>. Die Bildung von Kronenethern aus

[\*] Dr. P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmaier, 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.