

Abb. 1. UV-Spektren des 2,6-Semibullvalendicarbonitrils **1c** (bei 178, 297 und 366 K) und des 2,6-Barbaralandicarbonitrils **9** (bei 293 K) in Butyronitril.

Wir schlagen vor, der zu **1c** isomeren instabilen Spezies die *delokalisierte, bishomoaromatische Struktur **2*** zuzuschreiben. Das UV-spektroskopisch nachweisbare **2** entspricht einem definierten Molekül in einem flachen, lokalen Minimum der Potentialhyperfläche, *nicht* dagegen dem Übergangszustand der Cope-Umlagerung von **1c**. Öffnung der zentralen Bindung C1–C5 von **2** bei höherer Temperatur führt zum Cyclooctatetraen **5c**. Analoge Zwischenstufen **4** wurden für die thermischen Isomerisierungen **1a**–**5a**, **1b**–**5b**, **5a**–**3**^[4] und **7a**–**1a**^[7] angenommen.

Wegen der relativ langwelligen Absorption des instabilen Semibullvalenisomers **7a** im nahen UV^[7b] muß für das instabile Isomer von **1c** auch die Struktur **7c** in Betracht gezogen werden, in der wie in **7a**^[7c] eine „through bond“-Wechselwirkung zwischen den orthogonalen π-Systemen besteht. Die zu **7c** isomere Struktur mit den Nitrilgruppen an C-5 und C-6 scheidet dagegen als plausible Alternative für **2** aus, da sie nicht durch Konjugation zwischen Nitrilgruppen und Doppelbindungen stabilisiert wird. Gegen **7c** spricht allerdings, daß seine Isomerisierung außer **1c** die stabileren^[8] Semibullvalene **6** und **8** geben müßte, die aber nicht beobachtet werden.

Mit der Hypothese der Existenz langwellig absorbierender, instabiler Isomere bei Semibullvalenen *mit besonders niedriger Cope-Aktivierungsbarriere* steht in Einklang, daß die Kristalle des Semibullvalenttetracarbonsäureesters **1d** leuchtend gelb sind^[9], während alle anderen Semibullvalene, insbesondere Derivate mit elektronegativen Substituenten^[10] und 2,6-Barbaralandicarbonitril **9** im nahen UV nicht absorbieren. Nach den Befunden an **1c** läßt sich eine analoge Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums für **1d** vorhersagen. Es ist ferner in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die jüngsten MNDO-CI-Berechnungen der lokalisierten und der delokalisierten Struktur des Semibullvalenttetracarbonitrils **1e** eine Energiebarriere zwischen beiden Strukturen anzeigen^[8].

- [1] a) H. Quast, Y. Görlich, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **93** (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 93; b) H. Quast, J. Christ, Y. Görlich, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3653; c) H. Quast, Y. Görlich, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *ibid.* **24** (1983) 5595; H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, im Druck.
[2] R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3651.
[3] HRGC-Fractovap 4160 der Fa. Carlo Erba, 15 m Fused-Silica-Kapillarsäule 0.1–0.15 µm mit OV 1701; Detektortemp. 150°C; On-Column-Injection; Säulentemp. 70°C, 1 min; 10°C/min auf 140°C; 140°C, 20 min.
[4] Zusammenfassungen: L. A. Paquette, *Tetrahedron* **31** (1975) 2855; *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 987; G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclo-octatetraene and its Derivatives*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1978.
[5] $F_p = 150\text{--}151^\circ\text{C}$; UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 215$ (4.375, sh), 224 (4.401), 290 nm (2.749, sh); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 400 MHz): $\delta = 1.490$ (2 CH_3), 5.141 (3,7-H, H_A), 5.249 (4,8-H, H_B , $J_{AB} = 11.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{CDCl}_3]$, 100 MHz): $\delta = 22.3$ (CH_3), 110.0 (C-1,5), 116.2 (CN), 128.2 (C-3,7), 135.3 (C-4,8), 155.3 (C-2,6). Die Gelbfärbung, die bei der Thermolyse in Benzol auftritt, bleibt beim Abkühlen bestehen und führt von geringen Mengen unbekannter Nebenprodukte her.
[6] Wir danken Herrn Professor *W. Kläui*, Aachen, für einen entsprechenden Hinweis.
[7] a) J. Meinwald, D. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5877; J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* **91** (1969) 5877; H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, J. Schantz, *ibid.* **91** (1969) 5878; b) J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* **92** (1970) 2579; R. Gleiter, T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1081; c) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1036.
[8] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6249.
[9] I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3751; R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 438; H. Quast, Y. Görlich, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5591.
[10] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6862.

Neuartige anorganische Ringsysteme und Fixierung des $\text{S}_8^{2\ominus}$ -Ions: $[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]^{4\ominus}$ und $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3\ominus}$

Von Achim Müller*, Friedrich-Wilhelm Baumann, Hartmut Bögge, Michael Römer, Erich Krickemeyer und Klaus Schmitz

Polysulfid-Ionen zeigen ein ungewöhnlich vielseitiges Koordinationsverhalten^[1], da sie mehrere Koordinationszentren enthalten, die außerdem verschiedenartig koordinieren können. Auf die analytische^[2], biochemische^[2] und geologische^[3] Relevanz löslicher Polysulfido-Komplexe und -Cluster wurde hingewiesen. In Anbetracht der Mannigfaltigkeit der Cu-S-Mineralen war vermutet worden^[4], daß besonders im System $\text{Cu}^{n\ominus}/\text{S}_x^{2\ominus}$ zahlreiche polynukleare Komplexe und Cluster existieren. Wir haben bisher Salze der Anionen $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3\ominus}$ ^[4], $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_3]^{2\ominus}$ ^[2], $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_2(\text{S}_4)]^{2\ominus}$, $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)(\text{S}_4)_2]^{2\ominus}$ ^[2,3a], $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ ^[5] und $[\text{Cu}_6(\text{S}_5)(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ ^[6] synthetisiert. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der mehrkernigen Komplex-Anionen $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{3\ominus}$ **1** (Abb. 1 oben) und $[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]^{4\ominus}$ **2** (Abb. 1 unten).

Die diamagnetischen orangen bzw. rotbraunen Salze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ **1a** bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]$ **2a**^[7] wurden durch Röntgen-Strukturanalyse^[8], UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie^[9] charakterisiert^[10]. **1a** kann bei veränderter Strömungsgeschwindigkeit von H_2S ohne Lösungsmittelmoleküle als **1b** auskristallisieren; Kristalldaten von **1b** siehe^[7].

[*] Prof. Dr. A. Müller, F.-W. Baumann, Dr. H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 14. März 1984 [Z 758]

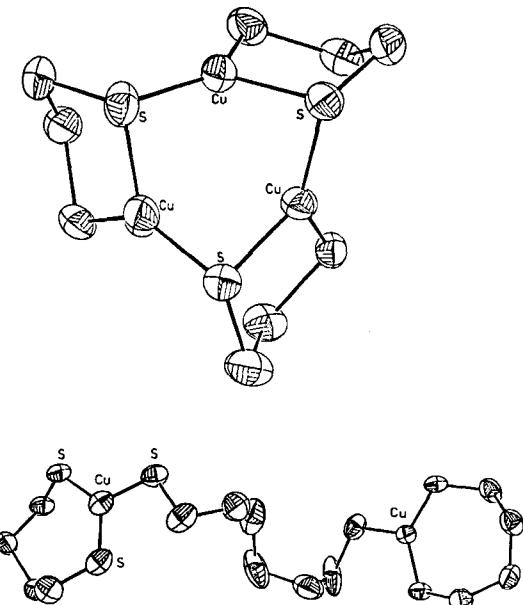


Abb. 1. Oben: Struktur von **1**. Bindungslängen: S-S 201.7(9)-212.4(8), Cu-S (im Cu_3S_3 -Ring) 219.5(5)-229.8(5), Cu-S (außerhalb des Cu_3S_3 -Ringes) 222.5(6)-224.1(6), Cu-Cu 295.0(3)-318.5(3) pm; Bindungswinkel (ausgewählte): S-Cu-S (Cu₄-Ring) 105.5(2)-106.2(2), S-Cu-S (Cu₃S₃-Ring) 116.3(2)-119.0(2), Cu-S-Cu 81.8(2)-90.6(2), Cu-S-S (im Cu₃S₃-Ring) 98.9(3)-100.7(3), S-S-S 104.5(3)-105.6(4)°. Unten: Struktur von **2**. Bindungslängen: S-S (Ring) 200.7(9)-208.9(9), S-S (Kette) 197.0(12)-211.8(12), Cu-S 220.8(7)-226.1(6) pm; Bindungswinkel (ausgewählte): S-Cu-S (Ring) 130.9(3) und 128.1(2), S(Ring)-Cu-S (Kette) 112.9(3)-118.8(3), S-S-S (Ring) 107.0(4)-111.9(4), S-S-S (Kette) 103.9(5)-109.6(4)° [8].

1 ist ein System aus drei CuS₄-Fünfringen mit Halbsessel-Konformation und einem zentralen Cu₃S₃-Sechsring mit alternierenden Cu-S-Bindungslängen und Sessel-Konformation (Abb. 1 oben). Bei MS₄-Ringsystemen findet man sowohl die hier vorliegende Halbsessel- als auch die Briefumschlag-Konformation. Der anionische Komplex hat annähernd C₃-Symmetrie.

2 besteht aus zwei CuS₆-Siebenringen unterschiedlicher Konformation (mit annähernd C₂- oder C₅-Symmetrie), die über einen S₈²⁻-Liganden verknüpft sind. Die Cu-Atome sind trigonal-planar koordiniert. Bisher war weder ein Komplex mit einem S₈²⁻-Liganden, noch ein Salz mit einem isolierten S₈²⁻-Ion bekannt^[1]. Ein längerer S_x²⁻-Ligand ist bisher nur im Anion [AuS₉]²⁻ gefunden worden^[11].

Während die oben erwähnten früher synthetisierten Dreikern- und Vierkern-Cluster (die kurzen Cu-Cu-Abstände deuten auf Metall-Metall-Wechselwirkungen hin und rechtfertigen den Begriff Cluster) mit S₄²⁻- und S₅²⁻-Liganden orange oder tieforange sind ($\lambda_{\text{max}} < 400$ nm), ist **2a** rotbraun; diese Farbe ist auf einen ligandeninternen Übergang in der S₈²⁻-Kette (Schulter bei ca. 470 nm^[9]) zurückzuführen.

Eingegangen am 4. April 1984 [Z 786]

- [1] Literaturübersichten über Polysulfido-Komplexe: M. Schmidt, G. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* B 34 (1979) 451; A. Müller, E. Diemann in G. Wilkinson, J. A. McCleverty, R. J. Gillard: *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, im Druck, Band 1, Teil 2, Kap. 16.1; A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.
- [2] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39.
- [3] a) A. Müller, M. Römer, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 43; b) A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 159.

- [4] A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L187.

[5] Die tieforange Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cu}_4(\text{S}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ entsteht in reiner Form bemerkenswert einfach durch Einleiten von H₂S (0.5 min) in NH₃-gesättigtes Acetonitril (100 mL) und Versetzen dieser Lösung mit einer Lösung von 1 g Cu(CH₃COO)₂ · H₂O in CH₃CN (50 mL) in Gegenwart von Sauerstoff und Spuren Schwefel.

- [6] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 348; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *ibid.* 1984, 314.

[7] *Arbeitsvorschrift: 1a*: In eine Suspension von 1.0 g Cu(CH₃COO)₂ · H₂O in 30 mL CH₃OH (p.a.) wird 10 min NH₃ eingeleitet (Bildung einer blauen Lösung). Nach Zugabe von 0.5 g Schwefel und 0.5 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{Br}$ wird 0.5 min H₂S (6 L/h) in die Reaktionslösung eingeleitet (ausgefallenes Kupfersulfid wird abfiltriert). Die nach 2 d (geschlossenes Gefäß; 5°C) aus dem Filtrat ausgefallenen orangen Kristalle von **1a** werden mit Methanol und Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.3 g. - **2a**: In 200 mL CH₃CN (p.a.) wird 20 min NH₃ eingeleitet. Nach Zugabe von 5.0 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{Br}$ und 2.0 g Schwefel wird unter kräftigem Rühren 2 min (6 L/h) H₂S eingeleitet (Farbwechsel von blau über grün nach grünlich-braun). Anschließend wird unter kräftigem Rühren eine Mischung von 2.0 g Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, 4.0 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{J}$ und 50 mL CH₃CN (p.a.) (diese wurde 20 min gerührt) hinzugefügt, 0.5 min erneut gerührt und filtriert. Aus dem braunen Filtrat fallen nach 1-3 d (geschlossenes Gefäß; Ar-Atmosphäre; 20-25°C) rotbraunes **2a** und Schwefel aus. Es wird abfiltriert und mehrmals mit Toluol gewaschen. Ausbeute: 1.8 g. - Unter den in [5] angegebenen Versuchsbedingungen, aber bei Zugabe von 0.8 g Schwefel, fällt nach 1 d $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)]$ **1b** aus; Kristalldaten: Pl, Z=2; a=1266.0(5), b=1489.6(6), c=1493.6(6) pm, $\alpha=74.72(3)$, $\beta=86.40(3)$, $\gamma=77.52(3)$, $V=2652.9 \cdot 10^6$ pm³. Aus dem Filtrat kristallisiert nach 4 d **2a** aus.

[8] Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalysen: **1a**: P₂/₁c, a=2317.4(7), b=1458.4(4), c=1843.1(5) pm, $\beta=108.68(2)$ °, $V=5901.0 \cdot 10^6$ pm³, Z=4; R=0.101 für 3817 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). - **2a**: Pl, a=1058.7(8), b=1342.3(10), c=3733.9(28) pm, $\alpha=92.38(6)$, $\beta=97.72(6)$, $\gamma=110.06(6)$ °, $V=4917.5 \cdot 10^6$ pm³, Z=2; R=0.104 für 4835 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Beide Messungen wurden mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer und Mo_{Kα}-Strahlung durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50869, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] Charakteristische IR-, Raman- und UV/VIS-Banden von **1a** (von **2a** in Klammern): IR (Cst): Schwache Banden der S-S-Schwingungen bei 468, 455 und 437 cm⁻¹ (484 und 456 cm⁻¹); Raman (Festkörper, $\lambda_c=647.1$ nm): ν(S-S)=469, 435, 425 cm⁻¹; weitere Banden bei 287, 252, 198, 148 cm⁻¹ (ν(S-S) 485, 452, 406 cm⁻¹; weitere Banden bei 287, 258, 223, 204 cm⁻¹); ν(S-S)-Banden (mit Ausnahme der bei 485 cm⁻¹ (m)) jeweils stark, die anderen mit schwacher bis mittlerer Intensität; UV/VIS (Reflexion; Cellulose als Weißstandard): $\lambda=325$ nm (340, ca. 470 nm (sh)).

[10] $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)]^{2-}$ wurde neben $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)]^{2-}$ in einer Matrix von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cu}_3(\text{S}_4)]$ nachgewiesen: G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, Chemiedozententagung, Konstanz 1984; siehe auch P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.

[11] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246, vgl. auch [2].

Ein Iridium(III)-Komplex mit metallgebundener PF₄-Gruppe

Von E. A. V. Ebsworth*, John H. Holloway, Nicholas J. Pilkington und David W. H. Rankin

Man kennt nur wenige Verbindungen, in denen Metallatome an fünffach koordinierte P-, As- oder Sb-Atome gebunden sind^[1-3]. Kürzlich haben wir den NMR-spektroskopisch sowie analytisch charakterisierten Komplex Ir(CO)Cl₂(PEt₃)₂(PCl₄) beschrieben^[3]; da Lösungen des Komplexes nicht leitfähig sind, nehmen wir an, daß P⁺ pentakoordiniert ist. Wir konnten nun

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, N. J. Pilkington, Dr. D. W. H. Rankin
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Dr. J. H. Holloway
Department of Chemistry, University of Leicester
University Road, Leicester LE1 7RH (England)