

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 Semibullvalentetracarbonsäureesters **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 Semibullvalentetracarbonsäureesters **1e** eine Energiebarriere zwischen beiden Strukturen anzeigen^[8].

- [1] a) H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; b) H. Quast, J. Christ, Y. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3653; c) H. Quast, Y. Görlach, 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 μ m 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): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 215$ (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 CH₃), 5.141 (3,7-H, H_A), 5.249 (4,8-H, H_B, $J_{AB} = 11.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 22.3$ (CH₃), 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 rührt 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. Schantl, *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. Gompfer, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438; H. Quast, Y. Görlach, *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 S_8^{2-} -Ions:

$[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]^{4-}$ und $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$

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-Mineralien war vermutet worden^[4], daß besonders im System $\text{Cu}^{n+}/\text{S}_x^{2-}$ zahlreiche polynucleare Komplexe und Cluster existieren. Wir haben bisher Salze der Anionen $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$ ^[4], $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_3]^{2-}$ ^[2], $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_2(\text{S}_4)]^{2-}$, $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ^[2,3a], $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2-}$ ^[5] und $[\text{Cu}_6(\text{S}_5)(\text{S}_4)_3]^{2-}$ ^[6] synthetisiert. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der mehrkernigen Komplex-Anionen $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$ **1** (Abb. 1 oben) und $[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]^{4-}$ **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. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]$ **2a**^[7] wurden durch Röntgen-Strukturanalyse^[8], UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie^[9] charakterisiert^[10]. **1a** kann bei veränderter Lösungsgeschwindigkeit 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 86 40, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 14. März 1984 [Z 758]

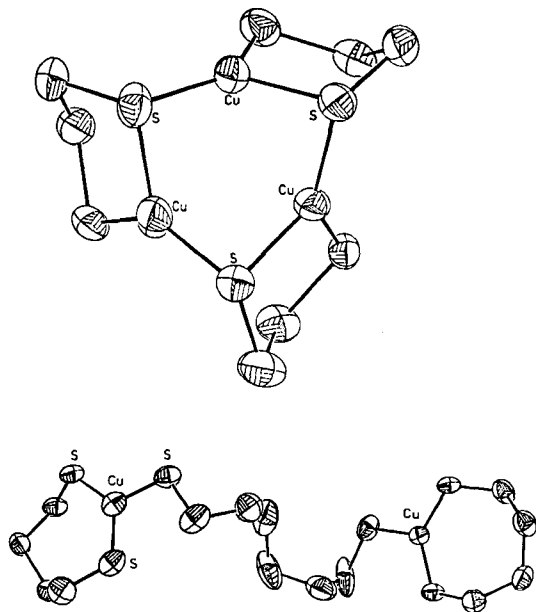


Abb. 1. Oben: Struktur von 1. Bindungslängen: S—S 201.7(9)–212.4(8), Cu—S (im Cu_3S_3 -Ring) 219.5(5)–229.8(5), Cu—S (außerhalb des Cu_3S_3 -Ringes) 222.5(6)–224.1(6), Cu—Cu 295.0(3)–318.5(3) pm; Bindungswinkel (ausgewählte): S—Cu—S (CuS_4 -Ring) 105.5(2)–106.2(2), S—Cu—S (Cu_3S_3 -Ring) 116.3(2)–119.0(2), Cu—S—Cu 81.8(2)–90.6(2), Cu—S—S (im CuS_4 -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 CuS_4 -Fünfringen mit Halbsessel-Konformation und einem zentralen Cu_3S_3 -Sechsring mit alternierenden Cu—S-Bindungslängen und Sessel-Konformation (Abb. 1 oben). Bei MS_4 -Ringssystemen findet man sowohl die hier vorliegende Halbsessel- als auch die Briefumschlag-Konformation. Der anionische Komplex hat annähernd C_3 -Symmetrie.

2 besteht aus zwei CuS_6 -Siebenringen unterschiedlicher Konformation (mit annähernd C_2 - oder C_s -Symmetrie), die über einen S_8^{2-} -Liganden verknüpft sind. Die Cu-Atome sind trigonal-planar koordiniert. Bisher war weder ein Komplex mit einem S_8^{2-} -Liganden, noch ein Salz mit einem isolierten S_8^{2-} -Ion bekannt^[1]. Ein längerer S_x^{2-} -Ligand ist bisher nur im Anion $[\text{AuS}_9]^-$ 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 S_4^{2-} - und S_5^{2-} -Liganden orange oder tieforange sind ($\lambda_{\text{max}} < 400 \text{ nm}$), ist 2a rotbraun; diese Farbe ist auf einen ligandeninternen Übergang in der S_8^{2-} -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. Diekmann 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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ entsteht in reiner Form bemerkenswert einfach durch Einleiten von H_2S (0.5 min) in NH_3 -gesättigtes Acetonitril (100 mL) und Versetzen dieser Lösung mit einer Lösung von 1 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CH_3CN (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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 30 mL CH_3OH (p.a.) wird 10 min NH_3 eingeleitet (Bildung einer blauen Lösung). Nach Zugabe von 0.5 g Schwefel und 0.5 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ wird 0.5 min H_2S (6 L/h) in die Reaktionslösung eingeleitet (ausgefällenes 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 CH_3CN (p.a.) wird 20 min NH_3 eingeleitet. Nach Zugabe von 5.0 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ und 2.0 g Schwefel wird unter kräftigem Rühren 2 min (6 L/h) H_2S eingeleitet (Farbwechsel von blau über grün nach grünlich-braun). Anschließend wird unter kräftigem Rühren eine Mischung von 2.0 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4.0 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]\text{I}$ und 50 mL CH_3CN (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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]$ 1b aus; Kristalldaten: $\text{P}1$, $Z=2$; $a=1266.0(5)$, $b=1489.6(6)$, $c=1493.6(6)$ pm, $\alpha=74.72(3)$, $\beta=86.40(3)$, $\gamma=77.52(3)^\circ$, $V=2652.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Aus dem Filtrat kristallisiert nach 4 d 2a aus.
[8] Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalysen: 1a: $\text{P}2_1/c$, $a=2317.4(7)$, $b=1458.4(4)$, $c=1843.1(5)$ pm, $\beta=108.68(2)^\circ$, $V=5901.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z=4$; $R=0.101$ für 3817 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). – 2a: $\text{P}1$, $a=1058.7(8)$, $b=1342.3(10)$, $c=3733.9(28)$ pm, $\alpha=92.38(6)$, $\beta=97.72(6)$, $\gamma=110.06(6)^\circ$, $V=4917.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z=2$; $R=0.104$ für 4835 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Beide Messungen wurden mit einem Syntex $\text{P}2_1$ -Diffraktometer und $\text{MoK}\alpha$ -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 (CsI): Schwache Banden der $\nu(\text{S—S})$ -Schwingungen bei 468, 455 und 437 cm^{-1} (484 und 456 cm^{-1}); Raman (Festkörper, $\lambda_e=647.1 \text{ nm}$): $\nu(\text{S—S})=469, 435, 425 \text{ cm}^{-1}$; weitere Banden bei 287, 252, 198, 148 cm^{-1} ($\nu(\text{S—S})$ 485, 452, 406 cm^{-1} ; weitere Banden bei 287, 258, 223, 204 cm^{-1}); $\nu(\text{S—S})$ -Banden (mit Ausnahme der bei 485 cm^{-1} (m)) jeweils stark, die anderen mit schwächer bis mittlerer Intensität; UV/VIS (Reflexion; Cellulose als Weißstandard): $\lambda=325 \text{ nm}$ (340, ca. 470 nm (sh)).
[10] $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$ wurde neben $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{3-}$ in einer Matrix von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]$ 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 PF_4 -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 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{P}^+\text{Cl}_4)$ 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)