

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 (Cu_3S_3 -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 Cu_3S_3 -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 Cu_4S_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 Cu_6S_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. 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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 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].

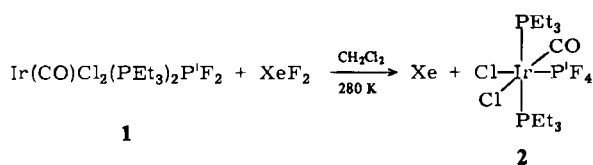
Ein Iridium(III)-Komplex mit metallgebundener PF_4 -Gruppe

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)

$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{P}^*\text{F}_4)$ **2** herstellen, dessen ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig die Existenz der $\text{Ir}-\text{P}^*\text{F}_4$ -Gruppe beweisen. Dazu setzten wir **1** mit XeF_2 um, einem nützlichen milden Fluorierungsmittel^[4].



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 220 K sehr gering, dagegen ab 280 K hoch. Der bei Raumtemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabile PF_4 -Komplex – ein weißer Feststoff – wurde durch partielle Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 bei 300 K zeigt ein breites Quintett aus Triplets, die dem P^* -Kern (Abb. 1a), und ein enges Doublett aus Quintetts, die den P-Kernen zuzuordnen sind (Abb. 1b). Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 220 K im gleichen Lösungsmittel zeigt ein breites Doublett aus Triplets^[5]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist bei 220 K scharf, wird aber bei 190 K sehr unscharf, was das Vorliegen einer fluktuierenden Struktur beweist. Die statische Struktur muß mindestens zwei unterschiedliche F-Positionen enthalten.

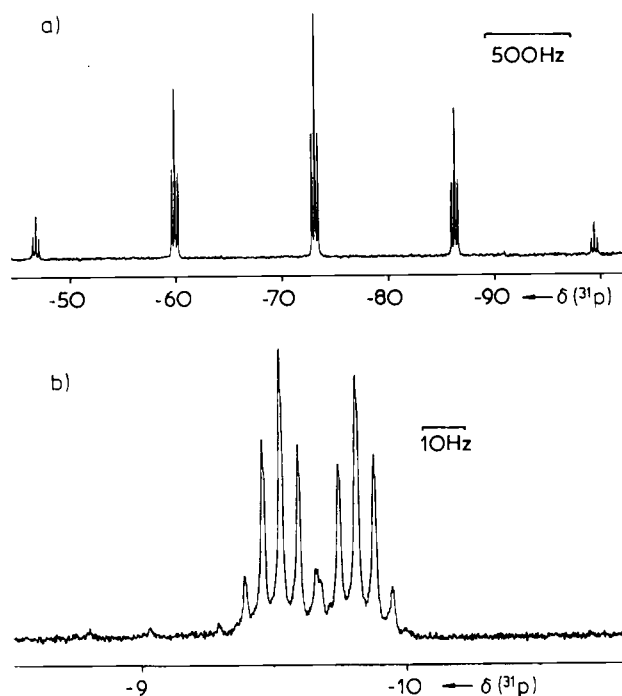


Abb. 1. Ausschnitte aus dem 80.1 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** bei 300 K in CD_2Cl_2 , die a) dem P^* -Kern und b) den P-Kernen zuzuordnen sind.

Eingegangen am 26. März,
in veränderter Fassung am 3. Mai 1984 [Z 776]

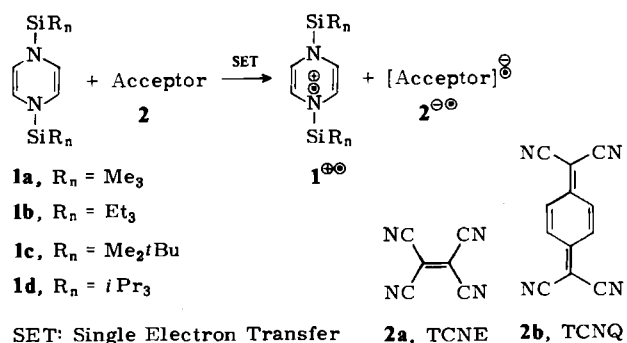
- [1] W. Malisch, H. A. Kaul, E. Gross, U. Thewald, *Angew. Chem.* **94** (1982) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 549; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1281.
[2] J. M. Dupart, A. Grand, S. Pace, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2316.
[3] E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 484.
[4] D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 321; M. J. Atherton, J. H. Holloway, *ibid.* **1977**, 424; **1978**, 254.
[5] **2**, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , Standard 85proz. H_3PO_4 für P, CCl_3F für F): $\delta(\text{P}) = -9.87$, $\delta(\text{P}^*) = -72.9$, $\delta(\text{F}) = -0.20$; $^1J(\text{P}^*\text{F}) = 1062$, $^2J(\text{PP}) = 22.6$, $^3J(\text{PF}) = 5.8$ Hz.

Isoelektronische Radikationen aus Einelektronenübertragungsreaktionen: Direkter Nachweis beständiger, solvensgetrennter Radikalanion/Radikalkation-Paare**

Von Wolfgang Kaim*

Für Reaktionen organischer Verbindungen mit Organometall-Reduktionsmitteln wird die Möglichkeit von Einelektronenübertragungsmechanismen diskutiert^[1]. Obwohl zahlreiche Hinweise auf ein solches Verhalten vorliegen, wurden doch einige Befunde nicht korrekt interpretiert, insbesondere was die Identität der beobachteten langlebigen Radikalspezies betrifft^[1,2]. Das Primärprodukt einer Einelektronenübertragung zwischen diamagnetischen "closed shell"-Reaktanten, das Paar aus entgegengesetzt geladenen Radikationen, ist wegen der Instabilität einfacher Organometall-Radikalkationen^[3] im allgemeinen sehr unbeständig.

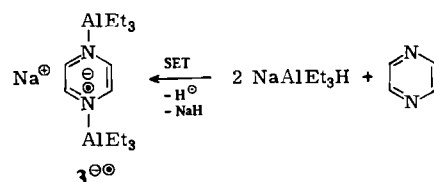
N-silylierte 1,4-Dihydropyrazine **1** sind elektronenreiche^[4] Reduktionsmittel^[5] mit stabiler Radikalzwischenstufe^[4,6]. Bei Umsetzungen von **1** mit den Acceptoren Tetracyanethylen (TCNE) **2a** oder Tetracyanquinodimethan (TCNQ) **2b** konnten nun beide Radikationen nebeneinander nachgewiesen werden.



Dies ist der erste *direkte* Nachweis thermischer Einelektronenübertragung unter Beteiligung organischer Reduktionsmittel wie **1**, die Hauptgruppenmetalle enthalten; frühere derartige Befunde haben sich als nicht zutreffend erwiesen^[2].

Variation der Organometall-Komponente^[4,7] zeigt, daß neben der elektronischen Stabilisierung durch das Pyrazinsystem auch sterische Effekte eine wesentliche Rolle spielen: Je größer die Substituenten R am Silicium, desto beständiger sind die Radikationen-, „Paare“ in Lösung; im Falle der Bis(trisopropylsilyl)-Verbindung **1d** lassen sich beide Spezies bequem bei Raumtemperatur beobachten (Abb. 1).

Vom Pyrazinsystem gesehen verläuft diese Elektronenübertragung in umgekehrter Richtung wie die des oxidierten Pyrazins mit Organometall-Reduktionsmitteln^[8], z. B. zu **3**^{••}.



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.