

Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Mn-C03 204(1), C03-O03 121(1), C03-HF 120, Mn-P1, P2, P3 220.7(3), 220.2(3), 219.7(3); Mn-C03-O03 126.5(5), Mn-C03-HF 131.3, P2-Mn-P3 168.8(1), P1-Mn-P2 94.3(1), P1-Mn-P3 96.8(1), C01-Mn-C02 177.3(2).

Eingegangen am 11. Mai 1984 [Z 828]

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- [2] B. D. Dombek, *Adv. Catal.* **32** (1983) 325; B. D. Dombek, A. M. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2485; B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 467.
- [3] J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 1; P. C. Ford: *Catalytic Activation of Carbon Monoxide*, ACS Symp. Ser. 152, American Chemical Society, Washington 1981; C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, W. D. Jones, S. G. Harsy, *J. Mol. Catal.* **13** (1981) 43.
- [4] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 302.
- [5] W. K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 530.
- [6] D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7109.
- [7] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1927.
- [8] H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 150; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 214.
- [9] W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1** (1982) 525.
- [10] R. A. Fazio, J. L. Vidal, R. L. Pruitt, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) C4; G. Doyle, *ibid.* **224** (1982) 355.
- [11] H. Berke, G. Weiler, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 431.
- [12] 1 mmol der Komplexe **1** wird in wasserfreiem THF bei -80°C mit 1 mL einer 1 M Lösung von KHB(O-iPr)_3 in THF versetzt und kurz auf 20°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Man filtriert unlösliche Bestandteile unter Schutzgas über Silicagel ab und gibt nach Einengen des Filtrats bis zur beginnenden Ausfällung Petrolether zu. Bei -40°C erhält man **2** als blaßgelbe Kristalle in 80–90% Ausbeute.
- [13] **2a**: IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2020$ (w), 1970 (vs), 1950 (s), 1580 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , rel. TMS, -30°C): $\delta = 14.19$ (s, CHO), 7.05–7.40 (m, C_6H_5). **2b**: IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2030$ (w), 1970 (vs), 1950 (s), 1600 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. TMS, -30°C): $\delta = 14.12$ (s, CHO), 7.0–7.3 (m, C_6H_5), 2.16 (s, CH_3). **2c**: IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1970$ (w), 1932 (s), 1585 (s) cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. TMS, 35°C): $\delta = 14.48$ (d, t, $J(\text{PH}) = 24/4$ Hz, CHO), 6.68–7.2 (m, C_6H_5).
- [14] Blaßgelbe Kristalle durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **2c** in Toluol. $a = 1201.2(8)$, $b = 2359(2)$, $c = 2231(2)$ pm, $\beta = 127.89(5)^{\circ}$, $V = 4987.7 \cdot 10^6$ pm 3 , Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $F_{000} = 2216$, $\rho_{\text{ber}} = 1.43$ g/cm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.4$ cm $^{-1}$, Mo $\text{K}\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega = 1.1^{\circ}$, $2.2 \leq \omega \leq 29.3^{\circ}$ min $^{-1}$, $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$), $T = -60^{\circ}\text{C}$, 4360 Reflexe ($I \geq 2\sigma$). Strukturlösung: Direktmethoden (SHELXTL), Lösung in $P2_1$ -Subzelle, Transformation sämtlicher Schweratome nach $P2_1/c$, Mn, alle CO-Liganden, P- und alle übrigen O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome teilweise gefunden (HF), teilweise nach idealer Geometrie berechnet (388 Variable). $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.069$. Weitere Einzelheiten zur

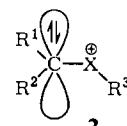
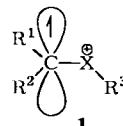
Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] J. Engelbrecht, T. Greiser, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **204** (1981) 79; M. A. Bennett, G. B. Robertson, R. Watt, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 752.
- [16] M. R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* **3** (1970) 126; C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 436.

Zur Reaktivität von $\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_3^{\oplus\circ}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Elektrophilen und Nucleophilen in der Gasphase, eine FT-Ionenzyklotronresonanz-Untersuchung**

Von Thomas Weiske, Hans van der Wel,
Nico M. M. Nibbering und Helmut Schwarz*

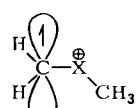
Radikalkationen vom Typ 1, die auch Ion/Dipol-Komplexe genannt werden und deren neutrale Pendants 2 oftmals unbekannt sind, scheint eine zentrale Rolle nicht nur als Intermediaten bei unimolekularen Zerfallsreaktionen, sondern auch bei der Genese organischer Moleküle im interstellaren Raum zuzukommen^[1]. Unter den vielen mittlerweile bekannten Komplexen verdienen die durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation von Chlor- oder Bromessigsäuremethylester) zugänglichen^[2a] nichtklassischen Halonium-Radikalionen **3** besondere Aufmerksamkeit, da sie ungewöhnliche Strukturmerkmale zeigen. Nach ab-initio-Berechnungen^[2b] kann **3a** am besten durch einen Komplex des Chlormethylradikals **4** mit einem Methylkation **5** beschrieben werden, wobei **5** mit einem nichtbindenden Elektronenpaar des Halogenatoms von **4** in Wechselwirkung tritt. Im Komplex **3a** ist der Spin weitgehend am C-1 (0.98 Elektronen) lokalisiert, während die positive Ladung vorwiegend auf C-2 und dessen Wasserstoffperipherie verteilt ist. Die beiden C-Cl-Bindungen sind ungleich: C¹-Cl ist mit 1.76 Å (6-31G*) um ca. 0.1 Å kürzer als C²-Cl.



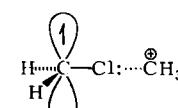
X: Halogen, OH, OAlkyl,
SH, NH₂, PH₂

R¹, R²: H, Alkyl, Halogen

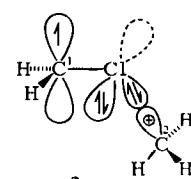
R³: H, Alky



3a, X = Cl
3b, X = Br



5



[*] Prof. Dr. H. Schwarz, T. Weiske

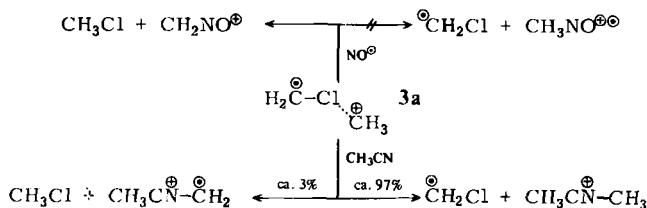
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. N. M. M. Nibbering, H. van der Wel

Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, 1018 WS Amsterdam (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem NATO-Austauschprogramm zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Dr. S. Hammerum, Kopenhagen, danken wir für wertvolle Anregungen.

Die Beschreibung von **3** als Ion/Dipol-Komplex legt die Vermutung nahe, daß **3** bei Ion/Molekül-Reaktionen mit Nucleophilen und Elektrophilen wohldefinierte Reaktionen eingeht. Auf Nucleophile sollte bevorzugt das CH_3^{\oplus} -Ion, auf Elektrophile das $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Radikalkation übertragen werden. Diese Vermutung wird im Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Experiment^[3] glänzend bestätigt: Bei Reaktionszeiten $t = 1.5$ s abstrahiert CH_3CN aus **3a** zu ca. 97% ein CH_3^{\oplus} -Ion und zu nur ca. 3% eine $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Gruppe; das Elektrophil NO^{\ominus} induziert hingegen ausschließlich $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Transfer (Schema 1). Ähnliche Produktverhältnisse werden gefunden, wenn man auf $t = 0$ extrapoliert. Eine völlig analoge Reaktivität zeigt auch **3b**, das auf CH_3CN zu ca. 95% eine CH_3^{\oplus} -Gruppe überträgt (ca. 5% Transfer von $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$), auf NO^{\ominus} hingegen nur das $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Radikalkation^[4].



Schema 1.

NO^{\ominus} reagiert zu einem geringen Teil mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}^{\oplus\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) auch unter Elektronentransfer zu NO^{\oplus} ; wir nehmen jedoch an, daß an dieser Reaktion nicht **3** teilnimmt, sondern das Isomer $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}^{\oplus\ominus}$, das durch Thermolyse der Acetate in der Nähe des heißen Filaments, gefolgt von Ionisierung, entstanden sein könnte. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung untermauert, daß die durch direkte Ionisierung von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erzeugten Molekülionen mit NO^{\ominus} ausschließlich unter Elektronentransfer reagieren. Thermisch induzierte Prozesse könnten auch die Ursache dafür sein, daß die aus den Estern erzeugten Radikalkationen $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}^{\oplus\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) auf CH_3CN ein Proton übertragen, eine Reaktion, die bei den direkt erzeugten $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}^{\oplus\ominus}$ -Spezies ebenfalls auftritt.

Erste Untersuchungen der Ion/Dipol-Komplexe $\text{H}_2\text{C}^{\oplus}\text{XH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) **6** ergaben, daß ihre Reaktivität vollständig dem der höheren Homologen **3** entspricht. Mit Basen wie CH_3CN , CH_2O , H_2O oder CF_2O reagiert **6** unter Protonenübertragung aus der $\text{X}-\text{H}$ -Gruppe, während bei Umsetzung mit NO^{\ominus} $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Transfer stattfindet.

Experimentelles

Die FT-ICR-Studien wurden an einem FT-ICR-Massenspektrometer [3a, b] unter folgenden Bedingungen [3c, d] durchgeführt: Gesamtdruck 10^{-4} – 10^{-5} Pa (jeweils gleiche Partialdrücke der einzelnen Komponenten). In einem typischen Experiment wurden positive Ionen durch einen gepulsten Elektronenstrahl (Pulsdauer 5 ms, Energie 15 eV, Emissionsstrom 500 nA) erzeugt. Positive Ionen wurden in der kubischen ICR-Zelle (15.6 cm^3) bei einem Magnetfeld von 1.4 T durch Anlegen einer kleinen positiven Spannung (+1 V) zwischen den Kondensatorplatten gespeichert. Die zu untersuchenden Ionen wurden von den übrigen durch Erzeugung eines Knotens in der Wellenform des Anregungspulses [3e, f] isoliert und anschließend ihre Reaktionen mit Neutralteilen studiert.

Eingegangen am 14. Mai 1984 [Z 832]

[1] Übersichten: H. Schwarz, *Mass Spectrosc. Tokyo* 32 (1984) 3; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 451.

- [2] a) A. Lorenzi-Riatsch, N. Bild, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1563; b) Y. Apeloig, B. Ciommer, G. Frenking, M. Karni, A. Mandelbaum, H. Schwarz, A. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2186; c) J. L. Holmes, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, H. Schwarz, B. Ciommer, H. Hallim, *Org. Mass Spectrom.* 18 (1983) 208.
- [3] a) J. H. J. Dawson, *Lect. Notes Chem.* 31 (1982) 331; b) A. J. Noest, C. W. F. Kort, *Comput. Chem.* 6 (1982) 111, 115; c) J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 136; d) S. Engemann, N. M. M. Nibbering, S. A. Sullivan, C. H. de Puy, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6520; e) A. J. Noest, C. W. F. Kort, *Comput. Chem.* 7 (1983) 81; f) J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, *Tetrahedron* 39 (1983) 4193.
- [4] Die in Schema 1 aufgeführten Konstitutionen der Produkt-Ionen sind nicht explizit durch ein Experiment bestimmt worden.

Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Ph}_4\text{As}]_4[\text{Au}_{12}\text{S}_8]$, einem würfelförmigen Thioaurat(I)*

Von Gerolf Marbach und Joachim Strähle*

Goldsalze bilden in wässrigen Sulfid- oder Polysulfidlösungen Thio- oder Polysulfidoaurate(I); Hinweise auf die Thioaurate(I) $[\text{AuS}]^{\ominus}$ und $[\text{AuS}_2]^{3\ominus}$ sowie das Trisulfidoaurat(I) $[\text{AuS}_3]^{\ominus}$ findet man bereits in älteren Publikationen^[1]. Wir berichteten kürzlich über Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}]_4[\text{AuS}_8]$, einem cyclischen Nona-sulfidoaurat(I)^[2]. Es entsteht in Ethanol aus $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und Tetraphenylarsoniumpolysulfid. Je nach Schwefelgehalt der Polysulfidlösung werden dabei auch Salze mit dem cyclischen Anion $[\text{Au}_2\text{S}_8]^{2\ominus}$ erhalten^[3,4]. Thioaurate sollen bei der chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenid-schichten Bedeutung haben^[5], wobei $\text{Ag}[\text{AuS}]^{6,7}$ und $\text{Ag}_3[\text{AuS}_2]^{7,8}$ auftreten sollen. Wir erhielten nun das Thioaurat(I) $[\text{Ph}_4\text{As}]_4[\text{Au}_{12}\text{S}_8]$ 1.

Die Goldsulfide Au_2S und Au_2S_3 sowie Tetrachloroaurate(III) lösen sich in einer konzentrierten wässrigen Na_2S -Lösung, wobei vermutlich überwiegend Thioaurat(I)-Ionen $[\text{AuS}_2]^{3\ominus}$ entstehen, die Au^{III} -Verbindungen werden dabei reduziert. Bei Zugabe von Ph_4AsCl fällt aus derartigen Lösungen 1 quantitativ als hellgelber, kristalliner Niederschlag aus^[8].

1 ist in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid mit intensiv gelber Farbe löslich; aus Dimethylsulfoxid scheiden sich säulenförmige Einkristalle von 1 ab, wenn die Lösung durch Kontakt mit einer Wasserdampfatmosphäre langsam H_2O aufnimmt. 1 ist lichtempfindlich; beim Bestrahlen zerstellt es sich unter Schwarzfärbung. Im Dunkeln tritt Zersetzung am Schmelzpunkt bei 230°C ein. Massenspektroskopisch konnten nur Bruchstücke des Kations nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum zeigt neben $\nu(\text{Au}-\text{S})$ als Schulter bei 330 cm^{-1} nur die charakteristischen Banden des Kations. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden bei -60°C durchgeführt^[9]. 1 ist isotyp mit dem Thiocuprat(I) $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$ ^[10].

Das Anion $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ bildet im Kristall von 1 einen verzerrten Würfel, dessen Ecken von Schwefelatomen und dessen Kantenmitten von Goldatomen besetzt sind (Abb. 1). Das Gold(I) erreicht dadurch die von ihm bevorzugte lineare Koordination mit Bindungswinkel S-Au-S zwischen 177.8 und 179.4°. Der mittlere Abstand Au-S (230.6 pm) spricht für eine kovalente Einfachbindung. Die S-Atome überbrücken jeweils drei Au-Atome und schließen

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. G. Marbach
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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