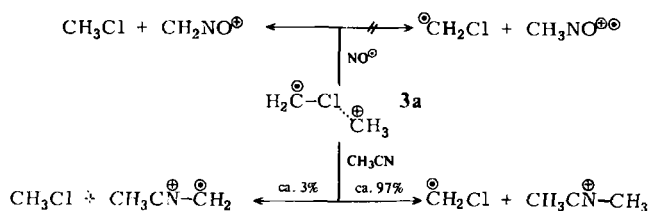


Die Beschreibung von **3** als Ion/Dipol-Komplex legt die Vermutung nahe, daß **3** bei Ion/Molekül-Reaktionen mit Nucleophilen und Elektrophilen wohldefinierte Reaktionen eingeht. Auf Nucleophile sollte bevorzugt das CH_3^\oplus -Ion, auf Elektrophile das CH_2^\oplus -Radikalkation übertragen werden. 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 CH_2^\oplus -Gruppe; das Elektrophil NO^\oplus induziert hingegen ausschließlich CH_2^\oplus -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 CH_2^\oplus), auf NO^\oplus hingegen nur das CH_2^\oplus -Radikalkation^[4].



Schema 1.

NO^\oplus reagiert zu einem geringen Teil mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}^{\oplus\oplus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) auch unter Elektronentransfer zu NO^\oplus ; wir nehmen jedoch an, daß an dieser Reaktion nicht **3** teilnimmt, sondern das Isomer $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}^{\oplus\oplus}$, 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^\oplus ausschließlich unter Elektronentransfer reagieren. Thermisch induzierte Prozesse könnten auch die Ursache dafür sein, daß die aus den Estern erzeugten Radikalkationen $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}^{\oplus\oplus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) auf CH_3CN ein Proton übertragen, eine Reaktion, die bei den direkt erzeugten $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}^{\oplus\oplus}$ -Spezies ebenfalls auftritt.

Erste Untersuchungen der Ion/Dipol-Komplexe $\text{H}_2\text{C}-\text{XH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) **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^\oplus CH_2^\oplus -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. Halim, *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 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}_{12}\text{S}_8]$, einem würfelförmigen Thioaurat(1)**

Von Gerolf Marbach und Joachim Strähle*

Goldsalze bilden in wäßrigen Sulfid- oder Polysulfidlösungen Thio- oder Polysulfidoaurate(1); Hinweise auf die Thioaurate(1) $[\text{AuS}]^\oplus$ und $[\text{AuS}_2]^\oplus$ sowie das Trisulfidoaurat(1) $[\text{AuS}_3]^\oplus$ findet man bereits in älteren Publikationen^[1]. Wir berichteten kürzlich über Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuS}_9]$, einem cyclischen Nonasulfidoaurat(1)^[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 $[\text{Au}_2\text{S}_8]^{2\oplus}$ erhalten^[3,4]. Thioaurate sollen bei der chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidschichten Bedeutung haben^[5], wobei $\text{Ag}[\text{AuS}]$ ^[6,7] und $\text{Ag}_3[\text{AuS}_2]$ ^[7] auftreten sollen. Wir erhielten nun das Thioaurat(1) $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}_{12}\text{S}_8]$ **1**.

Die Goldsulfide Au_2S und Au_2S_3 sowie Tetrachloraurate(III) lösen sich in einer konzentrierten wäßrigen Na_2S -Lösung, wobei vermutlich überwiegend Thioaurat(1)-Ionen $[\text{AuS}_2]^\oplus$ 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 Wasserdampf-atmosphäre langsam H_2O aufnimmt. **1** ist lichtempfindlich; beim Bestrahlen zersetzt 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(1) $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$ ^[10].

Das Anion $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4\oplus}$ bildet im Kristall von **1** einen verzerrten Würfel, dessen Ecken von Schwefelatomen und dessen Kantenmitten von Goldatomen besetzt sind (Abb. 1). Das Gold(1) erreicht dadurch die von ihm bevorzugte lineare Koordination mit Bindungswinkeln $\text{S}-\text{Au}-\text{S}$ zwischen 177.8 und 179.4° . Der mittlere Abstand $\text{Au}-\text{S}$ (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.

Au-S-Au-Winkel zwischen 86.7 und 93.1° ein. Eine vergleichbare Anordnung liegt im Komplexion $[S(AuPPh_3)_3]^{40}$ (Au-S: 230.2–234.2 pm, Au-S-Au 82.9–95.0°)^[11] vor.

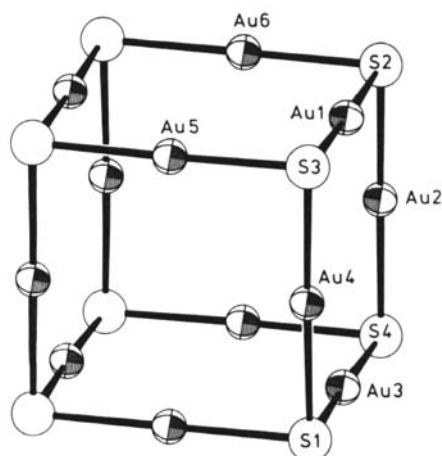


Abb. 1. Struktur des Thioaurats(I) $[Au_{12}S_8]^{4-}$ im Kristall von 1. Der Übersichtlichkeit halber wurden für die Darstellung der Au- und S-Atome je gleichgroße Kreise gewählt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Au-S 223.7(5)–234.6(5); Au-Au 317.9(1)–335.1(1), S-Au-S 177.8(2)–179.4(2), Au-S-Au 86.7(2)–93.1(2).

Die Au-Atome des Anions $[Au_{12}S_8]^{4-}$ sind clusterartig in Form eines nahezu idealen Kubooktaeders angeordnet. Die Au-Au-Abstände liegen zwischen 318 und 335 pm. Zwischen einzelnen Anionen treten keine Au-Au- oder Au-S-Kontakte auf. Im Unterschied zu 1 sind im analogen Thiocuprat $[Ph_4P]_4[Cu_{12}S_8]^{10}$ die Cu-Atome in Richtung auf das Zentrum des Kubooktaeders verschoben. Dadurch ergeben sich kürzere Cu-Cu-Abstände und eine deutlichere Winkelung der Baugruppen S-Cu-S.

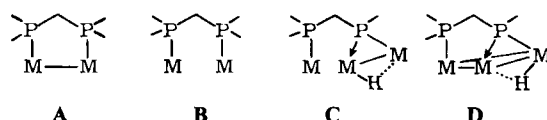
Eingegangen am 21. Mai,
ergänzt am 15. Juni 1984 [Z 842]

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System-Nr. 62: Gold, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [2] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246.
- [3] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39.
- [4] G. Marbach, J. Strähle, unveröffentlicht.
- [5] J. W. Mitchell, *Photogr. Sci. Eng.* 25 (1981) 170.
- [6] S. H. Ehrlich, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 348.
- [7] T. J. M. Smit, E. Venema, J. Wiersma, G. A. Wiegers, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 309.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: 426 mg (1 mmol) Au_2S werden in überschüssiger wäßriger Na_2S -Lösung (ca. 0.4 M) unter Erwärmen auf 70–90°C gelöst. Nach Abfiltrieren des möglicherweise verbliebenen Rückstands wird die klare, gelbe Lösung mit einer Lösung von 315 mg (0.75 mmol) Ph_4AsCl in 40 mL H_2O versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber, kristalliner Niederschlag von 1, der abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute ist quantitativ.
- [9] 1 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1428(2)$, $b = 2640(2)$, $c = 1300(2)$ pm, $\beta = 91.5(1)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.063$ für 1600 symmetrieunabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4; MoK_α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50914, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.
- [11] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2777.

Eisencluster mit gekoppelten Phosphido-Phosphan-Brücken**

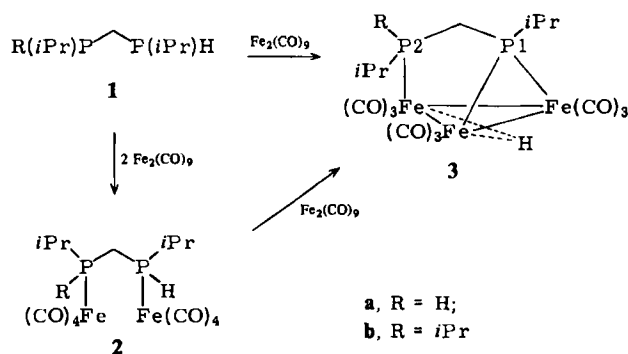
Von David J. Brauer, Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer*

Ditertiäre Phosphane $R_2P-CH_2-PR_2$ können Metall-Metall-Bindungen unter Bildung eines M_2P_2C -Fünfrings $A^{[1]}$ spannungsfrei überbrücken. Mit den PH-funktionellen Liganden R_2P-CH_2-PRH und $RHP-CH_2-PRH$ sind bisher weder derartige Ringsysteme noch kettenförmige Komplexe $B^{[2]}$ bekannt. Beide Zweikernkomplexe sind für die Synthese ligandenstabilisierter Cluster von Interesse, da das Gerüst $H-P-CH_2-P$ ein drittes Metallatom durch Einschiebung zwischen P und H zu C binden kann. Der geringe Abstand der Metallatome in C begünstigt ihre weitere Verknüpfung zum Cluster D.



Die Phosphido-Phosphan-Gruppe $RR'P-CH_2-PR$ ($R' = R, H$) ist ein neuer μ_3 -Ligand für dreikernige Cluster $D^{[3]}$.

Die Cluster 3a und 3b (Typ D) (siehe Tabelle 1) entstehen spontan bei Umsetzung der Liganden 1a bzw. 1b^[4] mit $Fe_2(CO)_9$ im Molverhältnis 1 : 6. Als Zwischenprodukte lassen sich die orangefarbenen zweikernigen Metallkomplexe 2a und 2b (Typ B) isolieren^[5].



3a und 3b (intensiv violett) zeigen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (32.2 MHz, 85% H_3PO_4 ext.) vom Typ AB mit den für μ_2 -Phosphido- und $Fe-P(iPr)R$ -Gruppen ($R = H, iPr$) typischen Werten der chemischen Verschiebung und den für $P-C-P$ -Systeme charakteristischen Kopplungskonstanten: δP_2 3a: 37.8, 3b: 55.2; δP_1 3a: 201.2, 3b: 189.5. $^2J(PP)$ 3a: 86.5, 3b: 79.2 Hz. Die 1H -NMR-Signale für die Fe-gebundenen H-Atome bei $\delta = -19.3$ (3a) und -22.5 (3b) sind durch die Kopplung mit den Phosphoratomen 1 und 2 in Dubletts von Dubletts aufgespalten. $J(PH)$ 3a: 47.6, 8.9, 3b: 28.0, 17.5 Hz. Asymmetrie- und Pseudoasymmetrieeffekte führen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von 3a

* Prof. Dr. O. Stelzer, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dr. S. Hietkamp, Dipl.-Chem. H. Sommer
FB 9, Anorganische Chemie, Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

** 8. Mitteilung über lineare Oligophosphaalkane. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 7. Mitteilung: H. Sommer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.