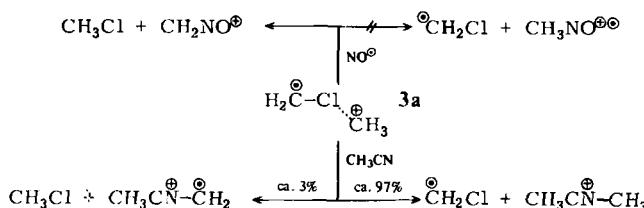


Die Beschreibung von **3** als Ion/Dipol-Komplex legt die Vermutung nahe, daß **3** bei Ion/Molekül-Reaktionen mit Nucleophilen und Elektrophilen wohldefinierte Reaktionen eingeht. Auf Nucleophile sollte bevorzugt das  $\text{CH}_3^{\oplus}$ -Ion, auf Elektrophile das  $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Radikalkation übertragen werden. Diese Vermutung wird im Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz(FT-ICR)-Experiment<sup>[3]</sup> glänzend bestätigt: Bei Reaktionszeiten  $t = 1.5$  s abstrahiert  $\text{CH}_3\text{CN}$  aus **3a** zu ca. 97% ein  $\text{CH}_3^{\oplus}$ -Ion und zu nur ca. 3% eine  $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Gruppe; das Elektrophil  $\text{NO}^{\ominus}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu ca. 95% eine  $\text{CH}_3^{\oplus}$ -Gruppe überträgt (ca. 5% Transfer von  $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ ), auf  $\text{NO}^{\ominus}$  hingegen nur das  $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -Radikalkation<sup>[4]</sup>.



Schema 1.

$\text{NO}^{\ominus}$  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  $\text{NO}^{\oplus}$ ; 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  $\text{NO}^{\ominus}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\overset{\oplus}{\text{H}_2\text{C}}-\text{XH}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) **6** ergaben, daß ihre Reaktivität vollständig dem der höheren Homologen **3** entspricht. Mit Basen wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CF}_2\text{O}$  reagiert **6** unter Protonenübertragung aus der X-H-Gruppe, während bei Umsetzung mit  $\text{NO}^{\ominus}$   $\text{CH}_2^{\oplus\ominus}$ -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 ( $15.6 \text{ cm}^3$ ) 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)<sup>\*\*</sup>

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<sup>[1]</sup>. Wir berichteten kürzlich über Synthese und Struktur von  $[\text{Ph}_4\text{As}]_4[\text{AuS}_8]$ , einem cyclischen Nonasulfidoaurat(I)<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3,4]</sup>. Thioaurate sollen bei der chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidschichten Bedeutung haben<sup>[5]</sup>, 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  $\text{Au}_2\text{S}$  und  $\text{Au}_2\text{S}_3$  sowie Tetrachloroaurate(III) lösen sich in einer konzentrierten wässrigen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung, wobei vermutlich überwiegend Thioaurat(I)-Ionen  $[\text{AuS}_2]^{3\ominus}$  entstehen, die  $\text{Au}^{III}$ -Verbindungen werden dabei reduziert. Bei Zugabe von  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  fällt aus derartigen Lösungen 1 quantitativ als hellgelber, kristalliner Niederschlag aus<sup>[8]</sup>.

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  $\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt. 1 ist lichtempfindlich; beim Bestrahen zerfällt es sich unter Schwarzfärbung. Im Dunkeln tritt Zersetzung am Schmelzpunkt bei  $230^\circ\text{C}$  ein. Massenspektroskopisch konnten nur Bruchstücke des Kations nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum zeigt neben  $\nu(\text{Au}-\text{S})$  als Schulter bei  $330 \text{ cm}^{-1}$  nur die charakteristischen Banden des Kations. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden bei  $-60^\circ\text{C}$  durchgeführt<sup>[9]</sup>. 1 ist isotyp mit dem Thiocuprat(I)  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$ <sup>[10]</sup>.

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.

Au-S-Au-Winkel zwischen 86.7 und 93.1° ein. Eine vergleichbare Anordnung liegt im Komplexion  $[S(AuPPh_3)_3]^{4-}$  (Au-S: 230.2–234.2 pm, Au-S-Au 82.9–95.0°)<sup>[11]</sup> vor.

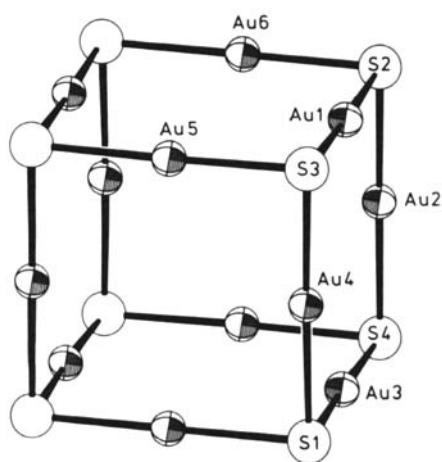


Abb. 1. Struktur des Thioaurats(I)  $[Au_{12}S_8]^{4-}$  im Kristall von 1. Der Übersichtlichkeit halber wurden für die Darstellung der Au- und S-Atome je gleichgroße Kreise gewählt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Au-S 223.7(5)–234.6(5); Au-Au 317.9(1)–335.1(1), S-Au-S 177.8(2)–179.4(2), Au-S-Au 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  $[Ph_4P][Cu_{12}S_8]^{10-}$  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.

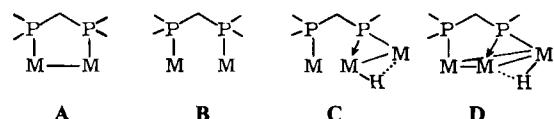
Eingegangen am 21. Mai,  
ergänzt am 15. Juni 1984 [Z 842]

- [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<sub>2</sub>S werden in überschüssiger wässriger Na<sub>2</sub>S-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<sub>4</sub>AsCl in 40 mL H<sub>2</sub>O 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<sub>1</sub>/n,  $a = 1428(2)$ ,  $b = 2640(2)$ ,  $c = 1300(2)$  pm,  $\beta = 91.5(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $R = 0.063$  für 1600 symmetrieeinabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4; MoK<sub>α</sub>). 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\*\*

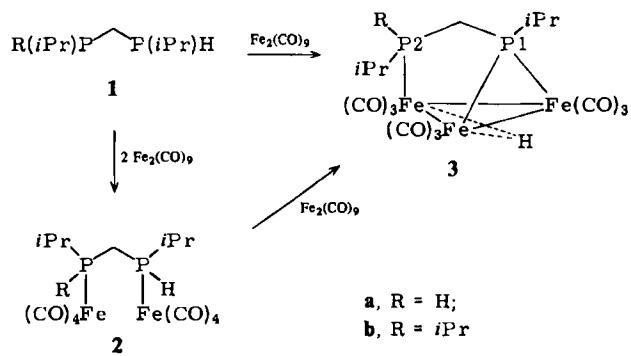
Von David J. Brauer, Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer\*

Ditertiäre Phosphane  $R_2P-CH_2-PR_2$  können Metall-Metall-Bindungen unter Bildung eines  $M_2P_2C$ -Fünfrings A<sup>[1]</sup> spannungsfrei überbrücken. Mit den PH-funktionellen Liganden  $R_2P-CH_2-PRH$  und  $RPH-CH_2-PRH$  sind bisher weder derartige Ringsysteme noch kettenförmige Komplexe B<sup>[2]</sup> bekannt. Beide Zweikernkomplexe sind für die Synthese ligandenstabilisierter Cluster von Interesse, da das Gerüst H-P-CH<sub>2</sub>-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  $\mu_3$ -Ligand für dreikernige Cluster D<sup>[3]</sup>.

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



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  $\mu_2$ -Phosphido- und Fe-P(iPr)R-Gruppen ( $R = H, iPr$ ) typischen Werten der chemischen Verschiebung und den für P-C-P-Systeme charakteristischen Kopplungskonstanten:  $\delta_{P2}$  3a: 37.8, 3b: 55.2;  $\delta_{P1}$  3a: 201.2, 3b: 189.5.  $^2J(P,P)$  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 Pseudoasymmetrieffekte 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.