

Der dunkle, kristalline Feststoff wird aus EtOH/AcOEt (1/1) und dann aus Dimethylsulfoxid (DMSO) umkristallisiert (Ausbeute an **1** · Br: 4.7 g, 33%). Aus einer Lösung von **1** · Br in EtOH wird mit 70proz. HPF<sub>6</sub> das PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz gefällt. Durch Umkristallisation aus Acetonitril erhält man farblose Nadeln von **1** · PF<sub>6</sub>. Korrekte C,H,N-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 90 MHz, TMS): δ = 9.5 (2H, d), 8.7–9.2 (6H, m), 8.15 (2H, pseudo-q). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 22.6 MHz, TMS): δ = 139.17, 137.73, 136.43, 131.75, 129.80, 126.35, 123.04, 120.83. UV/VIS (EtOH): λ<sub>max</sub> [nm] = 220 (lg ε = 4.58), 240 (4.15), 252 (4.16), 272 (4.4), 295 (3.96), 306 (sh. 3.89), 343 (sh. 3.77), 358 (3.92), 377 (3.86).

Eingegangen am 7. Dezember 1988 [Z 3077]

- [1] DPPH = α,α'-Diphenyl-β-picrylhydrazyl, ein stabiles Radikal, das als EPR-Referenz verwendet wird.
- [2] V. Enkelmann, *Adv. Chem. Ser.* 217 (1988) 177.
- [3] G. Sachs, E. Dormann, M. Schwörer, *Solid State Commun.* 53 (1985) 73.
- [4] E. Dormann, G. Sachs, W. Stöcklein, B. Bail, M. Schwörer, *Appl. Phys. A 30* (1983) 227.
- [5] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303.
- [6] M. Jørgensen, T. Bjørnholm, K. Bechgaard, *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.* (Santa Fe, NM, USA, 1988), *Synth. Met.* 27 (1988) 159.
- [7] Der Weg, auf dem die Stammverbindung sowie einige anders substituierte Analoga von **5** erhalten worden sind, eignete sich für die Synthese von **5** nicht: A. Fozard, C. K. Bradsher, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2966.
- [8] T. Kato, H. Yamanaka, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 910.
- [9] M. C. Venuti, *Synthesis* 1982, 61.
- [10] Alle elektrochemischen Kriterien für Reversibilität sind bei kleinen Scan-Geschwindigkeiten (unter 100 mV s<sup>-1</sup>) erfüllt. Für Einzelheiten siehe: A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980, S. 224.
- [11] P. Hanson, *Adv. Heterocyc. Chem.* 25 (1979) 205.
- [12] K. Möbius, M. Plato, *Z. Naturforsch. A 22* (1967) 929.
- [13] **1** · PF<sub>6</sub>: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m mit a = 6.280(3), b = 11.338(2), c = 9.736(1) Å, β = 97.17(3)°, V = 688.1 Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ver</sub> = 1.68 g cm<sup>-3</sup>, μ = 2.589 cm<sup>-1</sup>, F<sub>000</sub> = 176, Raumtemperatur, Graphitmonochromator, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Enraf-Nonius-CAD4-F-Diffraktometer; Strukturlösung mit Direkten Methoden (Enraf-Nonius-SDP-Programm), Wasserstoffatome auf berechneten Positionen in die Berechnung des „scale factor“ einbezogen, aber nicht verfeinert. 950 Reflexe (I > 3 σ(I)) wurden für 112 Parameter verwendet, R = 0.045, R<sub>w</sub> = 0.043, GOF = 0.671. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53732, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] A. C. Hazell, D. W. Jones, J. M. Sowden, *Acta Crystallogr. Sect. B 33* (1977) 1516.
- [15] Aldrich, Reinheitsgrad 98 %.
- [16] E. Heilbronner, P. A. Straub: *Hückel Molecular Orbitals*, Springer, Berlin 1966.

## S<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>, eine blauschwarze höhermolekulare Schwefel-Dicyan-Verbindung mit 6 π- und 8 π-Elektronen-Einheiten\*\*

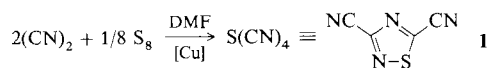
Von Jörg Sundermeyer, Herbert W. Roesky\* und Mathias Noltemeyer

Polycyanfilme (CN)<sub>x</sub> sind bei Raumtemperatur Halbleiter<sup>[1]</sup> und zeigen im Bereich des sichtbaren Lichts Fotoleitfähigkeit<sup>[2]</sup>. Ihre Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden. Unseres Wissens gibt es bis heute auch keine strukturell gesicherten Verbindungen, in denen vier oder mehr Dicyan-Einheiten kovalent über Heteroatome verknüpft sind. Das violettblaue S<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>, das wir hier beschreiben, ist die erste derartige höhermolekulare Verbindung aus der Substanzklasse S<sub>x</sub>(CN)<sub>y</sub><sup>[3]</sup>.

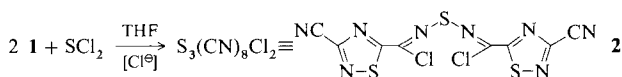
[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Sundermeyer, Dr. M. Noltemeyer Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

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

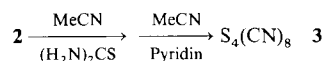
Wie wir bereits berichteten, läßt sich durch Reaktion von Dicyan mit elementarem Schwefel am Kupferkontakt in Dimethylformamid (DMF) 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril **1** gewinnen<sup>[4]</sup>.



Dieses reagiert in Gegenwart katalytisch wirksamer Chlorid-Ionen regioselektiv an der dem Schwefel benachbarten Cyanofunktion mit Schwefeldichlorid zum reaktiven Bis-(imidoylchlorid) **2**<sup>[5]</sup>.

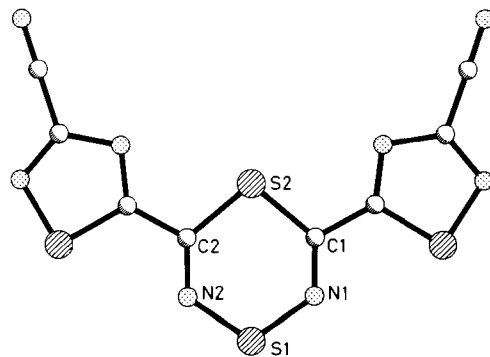


Behandelt man letzteres mit Thioharnstoff und Pyridin, so entsteht spontan eine violettblaue Reaktionslösung, aus der sich blauschwarze Kristallnadeln der Zusammensetzung S<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub> **3** isolieren lassen (Ausbeute: 55 %).

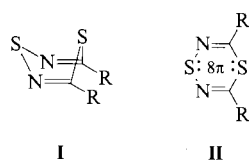


Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** zeigt vier Signale, was auf eine Struktur mit paarweise äquivalenten Kohlenstoffatomen hindeutet. Im IR-Spektrum kann keine Absorption für die C≡N-Valenzschwingung beobachtet werden. Raman-spektroskopische Untersuchungen scheiterten an der starken Fluoreszenz von **3**. Das UV/VIS-Spektrum in MeCN zeigt vier Absorptionsmaxima bei λ = 543, 351, 286 und 218 nm.

Aus Toluol/Pentan lassen sich lange blauschwarze Kristallnadeln erhalten. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle<sup>[6]</sup>. In **3** sind



entsteht. Das Ringsystem **I** ist nicht planar, sondern liegt in einer Boot-Konformation vor. Die orangefarbene Verbindung **I**, R = Ph, ist daher nicht antiaromatisch.



Im Gegensatz dazu weicht das in **3** erstmals vorliegende Ringsystem des Typs **II** nur geringfügig von der Planarität ab (max. Abweichung 6(8) pm), und **3** ist durch eine blauschwarze Eigenfarbe in Lösung und im Kristall gekennzeichnet. In beiden Verbindungen sind die  $\pi$ -Bindungen lokalisiert. Die drei letztgenannten Charakteristika werden auch bei anderen vor wenigen Jahren bekannt gewordenen sechsgliedrigen CNS-Ringsystemen mit antiaromatischer 8 $\pi$ -Elektronenstruktur angetroffen<sup>[8]</sup>.

Die Strukturunterschiede zwischen den beiden Verbindungen führen wir auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten R zurück. Der Thiadiazolylrest in **3** hat eine höhere Elektronenaffinität als der Phenylrest in der von Rees beschriebenen Verbindung. Der elektronische Einfluß der Liganden auf die Planarität und elektronische Struktur ungesättigter CNS-Heterocyclen wurde auch bei unterschiedlich substituierten 1,5-Dithia-2,4,6,8-tetrazocinen beobachtet<sup>[9]</sup>.

Die hier beschriebene Verbindung **3** eröffnet neue Perspektiven für die Suche nach hochmolekularen kristallinen Oligomeren, die überwiegend aus kondensierten Dicyan-Molekülen aufgebaut sind.

### Experimentelles

5,5'-(1,4,2,6-Dithiadiazin-3,5-diyl)bis(1,2,4-thiadiazol-3-carbonitril) **3**: 7,50 g (20 mmol) **2** [5] und 1,52 g (20 mmol) pulverisierter Thioharnstoff werden 1 h bei 40 °C in 150 mL MeCN gerührt. Es bildet sich eine Suspension eines grünlichgelben, mikrokristallinen Feststoffes, der bei 0 °C abfiltriert und mit 50 mL Ether gewaschen wird. Dieser Feststoff wird erneut in 100 mL MeCN suspendiert. Bei Raumtemperatur tropft man innerhalb von 1 h 3,20 g (40 mmol) Pyridin, verdünnt mit 20 mL MeCN, zu, wobei die Lösung sofort blauschwarz wird. Wenn nach ca. 2 h nahezu der gesamte gelbe Feststoff in Lösung gegangen ist, werden alle flüchtigen Anteile bei 40 °C/0,01 mbar abgezogen, und der blauschwarze Rückstand wird mit 3 x 20 mL Toluol extrahiert. Durch langsame Diffusion von Pentandampf in die eingeeigten Toluolextrakte lassen sich lange, blauschwarze Kristallnadeln züchten, die bei 125 °C/0,01 mbar im Kristallgitter eingelagertes Toluol verlieren. Man erhält 3,70 g (55%) blauschwarze Kristalle vom Fp = 169–170 °C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1576, 1520, 1475, 1390, 1304, 1292, 988, 978, 857, 842, 812, 788, 710, 678, 665, 625, 555, 505, 432, 410. FI-MS:  $m/z$  336 ( $M^+$ , 55%). EI-MS:  $m/z$  336 ( $M^+$ , 55%), 252 ( $M^+$ –S(CN)<sub>2</sub>, 4), 200 ( $M^+$ –S(CN)<sub>4</sub>, 85), 154 ( $M^+$ –S(CN)<sub>4</sub>–SN, 100). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183,4, 147,1, 143,6, 111,2. UV-VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 218 ( $\epsilon$  = 37 200), 286 (20 000), 351 (3680), 543 (3320).

Eingegangen am 14. Dezember 1988 [Z 3087]

CAS-Registry-Nummern:

**2**: 102247-21-2 / **3**: 119877-45-1.

[1] M. E. Fabian, *J. Mater. Sci.* **2** (1967) 424.

[2] L. S. Polak, A. F. Lunin, A. M. Nechushkin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* **10** (1967) 147; *Chem. Abstr.* **67** (1967) 117 611.

[3] Koordinationspolymere dieser Substanzklasse siehe H. W. Roesky, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **98** (1986) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 84; H. W. Roesky, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *ibid.* **97** (1985) 403 bzw. **24** (1985) 417.

[4] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **95** (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1323; H. W. Roesky, K. Keller (Hoechst AG), DAS 3 309 515 (20. September 1984); *Chem. Abstr.* **102** (1985) 45 954e.

[5] H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, T. Gries, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 162.

[6] Kristallstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 571,4(8)$ ,  $b = 2278,4(30)$ ,  $c = 1461,0(20)$  pm,  $\beta = 99,4(10)^\circ$ ,  $V = 1,877$  nm<sup>3</sup>,  $C_8H_4N_4S_4 \cdot PhCH_3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,516$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,5$  mm<sup>-1</sup>, 5055 Reflexe gemessen, davon 2443 symmetrieunabhängig, 1408 mit  $F_0 > 3 \sigma(F_0)$  in der Verfeinerung berücksichtigt:  $R = 0,08$ ,  $R_w = 0,064$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0004 F^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53483, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

[7] S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 207; S. T. A. K. Daley, C. W. Rees, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 57.

[8] A. W. Cordes, M. Hojo, H. Koenig, M. C. Noble, R. T. Oakley, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1137; T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, O. Treu, Jr., M. Trsic, *ibid.* **25** (1986) 2119.

[9] I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1540; R. Gleiter, R. Bartetzko, D. Cremer, *ibid.* **106** (1984) 3437.

## Strukturelle Charakterisierung von kolloidalem Platin durch hochauflösende Elektronenmikroskopie und EXAFS-Analyse\*\*

Von Daniel G. Duff, Peter P. Edwards\*, John Evans, J. Trevor Gauntlett, David A. Jefferson, Brian F. G. Johnson, Angus I. Kirkland und David J. Smith

Strukturen und Morphologien kleiner Metallpartikel, besonders von Pd, Pt, Ru und Cu, sind gegenwärtig von großem Interesse, da sie für kommerzielle Katalysatoren verwendet werden. Zur strukturellen Charakterisierung solcher Partikel wird derzeit vor allem eine Kombination von Hell- und Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>[1, 2]</sup> sowie Elektronenbeugungsanalyse verwendet. TEM liefert dabei Informationen über Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Probe; mit den Elektronenbeugungsdaten größerer Teilchen lassen sich hingegen Zelldimensionen und Orientierung bestimmen. Von großer Bedeutung ist ferner die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM), mit der präzise Auskunft über die Anordnung der Atome und die Natur von Defektstrukturen wie Zwillings Ebenen und Packungsfehler erhalten wird<sup>[3–5]</sup>. Bei Partikeln in kolloidalen Lösungen treten jedoch spezifische Probleme auf. Die Homogenität eines Sols läßt sich zwar zuverlässig bestimmen, indem man mehrere Proben und mehrere Probenbereiche charakterisiert, doch ist nicht sicher, ob das elektronenmikroskopische Bild des Präparats die Verhältnisse in Lösung korrekt wiedergibt. Elektronenmikroskopie erfordert eine vollkommene Trocknung der Probe und eine Bestrahlung mit Elektronen; beides kann zu Veränderungen der Probe führen. So fanden Thomas, Millward und Harriman<sup>[6]</sup> eine strahlungsinduzierte Reduktion von Iridiumdioxid-Kolloiden. Eigene Untersuchungen zeig-

[\*] Dr. P. P. Edwards, D. G. Duff, Dr. D. A. Jefferson, Dr. B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland  
Department of Chemistry,  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

Dr. J. Evans, Dr. J. T. Gauntlett  
Department of Chemistry, The University,  
Southampton SO9 5NH (England)

Prof. D. J. Smith  
Center for Solid State Science, Arizona State University  
Tempe, AZ 40587 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC), der Ernest Oppenheimer Foundation und British Alcan sowie der US National Science Foundation (Grant DMR-8677609 für D. A. J.) gefördert.