

Tabelle 3. Bereiche der Fundamentalschwingungen [cm^{-1}] mit Wellenzahlen kleiner 630 cm^{-1} (für alle „sites“; Intensität: medium, weak oder very weak) von Ethinol und dessen ^2H -Isotopomeren, gebildet durch Photolyse von Hydroxycyclobutendion.

	ν_6 (A', $\delta(\text{CCH})$)	ν_7 (A', $\delta(\text{CCO})$)	ν_8 (A'', $\gamma(\text{CCH})$)	ν_9 (A'', $\gamma(\text{CCO})$)
$^1\text{HCCO}^1\text{H}$	590–605(w)	380–390(vw)	520–535(m)	330–350(w)
$^1\text{HCCO}^2\text{H}$	590–605(w) [a]	290–300(vw)	520–535(m)	260–270(w)
$^2\text{HCCO}^1\text{H}$	450–460(w)	380–390(vw) [b]	370–380(m) [b]	330–350(w)
$^2\text{HCCO}^2\text{H}$	450–460(w) [a]	290–300(vw)	370–380(m)	260–270(w)

[a] Infolge Überlagerung mit der ν_6 -Bande der im Gemisch vorhandenen O^1H -Isotopomeren nicht eindeutig nachweisbar. [b] Die Bereiche der „sites“ sind möglicherweise überlappend.

der Grundschnwingungen ν_1 bis ν_5 aller Isotopomere stimmen innerhalb 2% mit den Werten überein, die aus dem unskalierten, harmonischen ab-initio-Kraftfeld^[8b] berechnet^[9] wurden. Die fünf höchsten Diagonalelemente des berechneten Kraftfeldes wurden dann variiert, um eine bessere Anpassung an die experimentellen Daten der Tabelle 1 zu bekommen. Die so erhaltenen semiempirischen Kraftkonstanten^[10] gaben eine zufriedenstellende Übereinstimmung (40 Datenpaare, 15 cm^{-1} Standardabweichung). Eine zusätzliche Anpassung der Kreuzterme gab keine signifikante Verbesserung. Relativ große Abweichungen blieben für das $\text{O}^1\text{H}/\text{O}^2\text{H}$ -Verhältnis der Streckschwingung ν_1 (gefunden: 1.35; berechnet: 1.40; vermutlich Anharmonizitätseffekte) und für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen ν_3 von $^2\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$. Letztere können einer Fermi-Kopplung von $2\nu_4$ mit ν_3 zugeschrieben werden, die bei den $^1\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ -Isotopomeren vernachlässigbar ist. Dies äußert sich auch in signifikanten Abweichungen von der Summenregel bei den ν_3 -Banden und in der Tatsache, daß die ν_3 -Banden von $^2\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ durch Komplexierung mit CO ^[2b] um ca. 60 cm^{-1} rotverschoben werden, während die entsprechenden Banden der $^1\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ -Isotopomere nur um 7 cm^{-1} verschoben werden.

Aus den Grundschnwingungsdaten dieser Arbeit und den theoretischen Rotationskonstanten^[8b] erhält man durch Anwendung der üblichen statistisch-mechanischen Beziehungen eine zuverlässige Schätzung der absoluten Entropie, $S_m^\circ(298 \text{ K}) = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, und des Wärmeinhalts, $H_m^\circ(298 \text{ K}) - H_m^\circ(0 \text{ K}) = 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, von gasförmigem Ethinol. Die Entropieänderung bei der Umwandlung von Keten^[6b] in Ethinol berechnet sich zu $\Delta_r S_m^\circ(298 \text{ K}) = 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Unsere Experimente beweisen, daß bei der Bestrahlung von Keten in einer Argonmatrix Ethinol gebildet wird. Folgende Beobachtungen lassen vermuten, daß die Reaktion schrittweise, durch Decarbonylierung von Keten und anschließende Insertion von CO in die C–H-Bindung von Methylen, erfolgt. 1) Die Quantenausbeute der Photoionisierung von Keten in der Matrix ist sehr gering, $\phi \approx 10^{-3}$ ^[11]. Dagegen ist bekannt, daß Keten bei Bestrahlung in der Gasphase mit Licht von 308 nm mit hoher Quantenausbeute zu CO und CH_2 zerfällt^[12]. Vermutlich rekombinieren die Fragmente CH_2 und CO im Matrixkäfig vorwiegend wieder zu Keten und nur selten zu Ethinol. 2) Die Bestrahlung von matrixisoliertem Methylketen gibt ausschließlich CO und Ethen, wie zu erwarten ist, wenn Methylcarben als Primärprodukt bei der Decarbonylierung gebildet wird. 3) Bei genügend hoher Verdünnung entstehen bei der Photoisomerisierung von Keten keine Nebenprodukte. Bei reduziertem Wirt/Gast-Verhältnis gewinnt die Dimerisierung von Methylen zu Ethen zunehmend an Bedeutung.

Oxiren, Oxiranylidene und Formylmethylen wurden als mögliche Zwischenprodukte der Isomerisierung von Keten

zu Ethinol in Betracht gezogen^[13]. Die gleichen Spezies könnten auch bei der Wolff-Umlagerung eine Rolle spielen^[14]. Wir fanden keinen Hinweis für das Auftreten solcher Zwischenstufen in der reversiblen Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol in einer Argonmatrix bei 12 K.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3707]

- [1] a) B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282; b) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; c) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805.
- [2] a) C. Wentrup, P. Lorenčák, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1880; b) R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 181.
- [3] Y. Chiang, A. J. Kresge, R. Hochstrasser, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2355.
- [4] G. J. Fisher, A. F. MacLean, A. W. Schnizer, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 1055.
- [5] Teilweise deuterierte Essigsäure wurde durch unvollständigen $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Austausch von Malonsäure und nachfolgende Decarboxylierung erhalten; ^{18}O wurde durch basische Hydrolyse von Acetonitril in ^{18}O -angereichertem (75%) schwerem Wasser eingeführt. Dies ergab die folgenden H- und O-isotopomeren Zusammensetzungen (ungefähre %-Gehalte) von Keten: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (99); $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (97); $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (50) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (40) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (10); $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (64) + $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (35); $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (64) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (32) + $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ (3) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (1); $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (36) + $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ (24) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (20) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (12) + $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (4) + $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (2).
- [6] a) C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 38 (1963) 2816; b) P. D. Mallinson, L. Nemes, *J. Mol. Spectrosc.* 59 (1976) 470.
- [7] C. Reid, *Chem. Rev.* 71 (1971) 73.
- [8] a) D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2835; b) J. Dornmen, M. Rodler, T.-K. Ha, *Chem. Phys.* 117 (1987) 65.
- [9] D. F. MacIntosh, M. R. Peterson, *QCPE-Programm Nr. 342*.
- [10] $S(\text{OH}) = 7.25$; $S(\text{CO}) = 8.07$; $S(\text{CC}) = 15.55$; $S(\text{CH}) = 5.94 \text{ mdy} \text{ n } \text{\AA}^{-1}$; $S(\text{COH}) = 0.73 \text{ mdy} \text{ n } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$. Die übrigen Kraftkonstanten sind in Tabelle 2 in [8 b] angegeben. Die in jener Arbeit vorgeschlagenen empirischen Skalierungsfaktoren wurden nicht verwendet.
- [11] Diese Schätzung geht aus von der Menge Keten, die auf dem Fenster von 5 cm^2 isoliert wurde (ca. 0.05 mmol), dem Extinktionskoeffizienten von Keten (ca. $10 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 308 nm)^[7] und der Lichtmenge (ca. 0.2 mol), die nötig war, um 50% des Ketens umzusetzen.
- [12] a) R. K. Lengel, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7495; b) C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shobatake, R. L. Sparks, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3607; c) H. Petek, D. J. Nesbitt, P. R. Ogilby, C. B. Moore, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5367; d) H. M. Frey, R. Walsh, *ibid.* 89 (1985) 2445; e) L.-C. Chen, C. B. Moore, *ibid.* 94 (1990) 263, 269.
- [13] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7655; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; c) S. Schröder, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7985; d) M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 378.
- [14] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192; b) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* 83 (1983) 519.

Synthese und Strukturbestimmung von bicyclischem $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{S}_6]]^{**}$

Von Kazuyuki Tatsumi*, Yoshihisa Inoue, Akira Nakamura*, Roger E. Cramer*, William VanDoorne und John W. Gilje

Obwohl die Lithium-Schwefel-Batterie als potentielle Stromquelle hoher Energiedichte anerkannt ist^[1], gab es bis

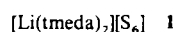
[*] Dr. K. Tatsumi, Prof. Dr. A. Nakamura, Y. Inoue
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. R. E. Cramer, Prof. Dr. W. VanDoorne [+],
Prof. Dr. J. W. Gilje
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu, HI 96822 (USA)

[+] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, Calvin College
Grand Rapids, MI 49506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 85-19289 für R. E. C. und J. W. G.) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert.

jetzt kein Beispiel eines vollständig charakterisierten Lithiumsulfids. Im binären Lithium-Schwefel-System sind nur Li_2S und Li_2S_2 als stabil angesehen worden, obwohl vielleicht – wie im analogen Natrium-Schwefel-System^[2, 3] – höhere Polysulfide existieren. Die Kristallstrukturen einiger Polysulfide von schwereren Alkali- und Erdalkalimetallen sind jedoch bekannt^[4, 5]. Diese enthalten ausschließlich Zickzackketten von S_x^{2-} ($x = 3-6$), die von den Gegenionen getrennt sind. Wir berichten hier, daß der Zusatz von N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu Li_2S_x ($x = 2-6$) in Toluol zur Bildung orangefarbener Kristalle von **1**^[*] führt, das ein bicyclisches Li_2S_6 -Molekülgerüst aufweist^[6].



1 ist im Festkörper nicht ionisch aufgebaut, sondern besteht aus diskreten molekularen Einheiten (Abb. 1). Das wichtigste strukturelle Merkmal von **1** ist die Verbrückung

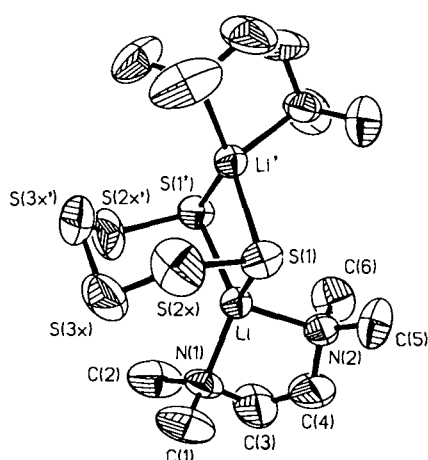


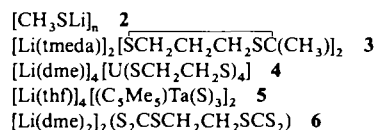
Abb. 1. Struktur von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{S}_6]$ **1** im Kristall. Von den fehlgeordneten „inneren“ Schwefelatomen sind jene mit 59% Besetzung gezeigt (x-Serie). Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Li-S1 2.497(7), Li-S1' 2.489(7), Li-N1 2.138(8), Li-N2 2.136(8), Li-Li' 3.25(1), S1-S2x 2.044(9), S2x-S3x 2.05(1), S3x-S3x' 2.079(7), Li-S1-Li' 81.3(3), S1-Li-S1' 98.3(2), S1-Li-N1 132.2(3), S1-Li-N2 102.1(3), S1'-Li-N1 119.4(3), S1'-Li-N2 117.3(3), Li-S1-S2x 108.2(3), S1-S2x-S3x 108.2(4). – Für die „inneren“ Schwefelatome mit 41% Besetzung (y-Serie) gilt: S1-S2y 1.97(2), S2y-S3y 1.96(2), S3y-S3y' 2.04(1); Li-S1-S2y 95.9(4), S1-S2y-S3y 114.1(6).

der terminalen Schwefelatome von S_6^{2-} durch zwei Lithium-Ionen, das eine „oberhalb“ der S_6^{2-} -Einheit und das andere „unterhalb“, so daß eine ungewöhnliche bicyclische Anordnung resultiert. Für diesen Koordinationstyp gibt es unter den Alkali- und Erdalkalimetallsulfiden kein weiteres Beispiel; er unterscheidet sich auch von dem bekannter Strukturen von Übergangsmetallpolysulfiden^[7]. Die Polysulfide BaS_3 , BaS_4 , K_2S_5 und Ca_2S_6 haben ionische, acyclische Strukturen, und ihre Kationen sind nicht an einzelne Schwefelatome gebunden. In **1** ist Lithium dagegen kein „freies“ Kation, sondern hält die beiden Enden der halbkreisförmigen S_6 -Kette zusammen; dies weist auf ein gewisses Maß an Kovalenz in den Li-S-Bindungen hin.

Eine zweizählige kristallographische Achse führt durch den Mittelpunkt der Verbindungslinie der beiden terminalen

und der der beiden mittleren Schwefelatome. Die vier „inneren“ Schwefelatome (S2x, S3x, S2x', S3x') sind mit einem Besetzungsfaktor von 0.591(9) fehlgeordnet (x-Serie, Abb. 1)^[6]. S_6^{2-} hat in der x- und der komplementären y-Serie (Besetzungsfaktor 0.409(9)) Kronen-Konformation.

Der Mittelwert der S-S-Bindungsängen liegt mit 2.018 Å im erwarteten Bereich^[1, 2, 8]. Das LiS1Li'S1' -Viereck ist gefaltet; der Diederwinkel zwischen den beiden LiS_2 -Dreieckseiten beträgt 10.6°. Die Li-S-Abstände (Mittelwert 2.493 Å) stimmen gut mit denen der Verbindungen **2** (2.4 Å)^[9a], **3** (2.52 Å)^[9b], **4** (Mittelwert 2.42 Å)^[9c] und **5** (Mittelwert



2.48 Å)^[9d] überein und sind kürzer als in **6** (Mittelwert 2.747 Å)^[9c]. Die zusätzliche Chelatisierung durch TMEDA vervollständigt die pseudo-tetraedrische Koordinationssphäre der Lithiumatome. Um die sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen von TMEDA und dem S_6^{2-} -Liganden herabzusetzen, ist TMEDA vom Polysulfid weggedreht, was sich im bedeutend größeren Winkel S1,1'-Li-N1 gegenüber S1,1'-Li-N2 äußert.

Interessant ist das Raman-Spektrum von kristallinem **1** (Abb. 2). Die bis dahin charakterisierten Alkali- und Erdal-

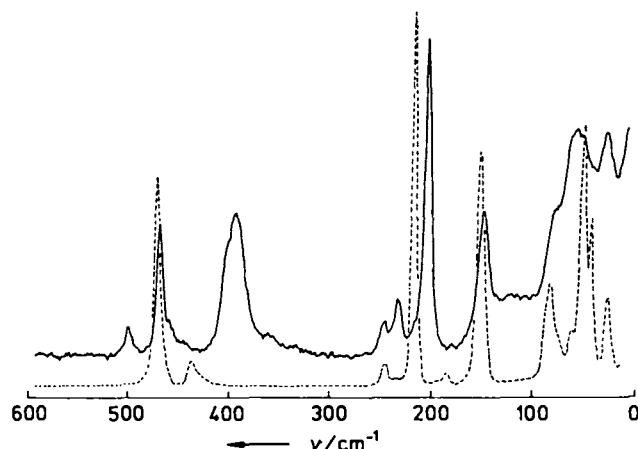


Abb. 2. Vergleich der Raman-Spektren von kristallinem $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{S}_6]$ **1** (—) und S_8 -Pulver (---). Zur Aufnahme der Spektren wurde ein mit einem He-Ne-Laser ausgerüstetes JASCO-R-800-Spektrometer verwendet. Die Proben wurden in Glaskapillaren eingebracht.

kalimetallpolysulfide zeigen Raman-Banden im Bereich 350–500 cm^{-1} , die von S-S-Streckschwingungen stammen^[10]. Dementsprechend beruhen bei **1** die Banden bei 395 (breit) und 471 cm^{-1} wahrscheinlich auf S-S-Streckschwingungen. In den Spektren anderer Polysulfide finden sich normalerweise keine weiteren intensiven Banden, während relativ schwache niederfrequente Banden Gerüst- oder Deformationsschwingungsmoden zugeordnet worden sind. Die starken Banden von **1** bei 205 und 148 cm^{-1} stammen nicht vom TMEDA, sondern scheinen mit der cyclischen Anordnung von Li_2S_6 zusammenzuhängen. Tatsächlich ähnelt das Spektrum von **1** stark dem von Schwefel-Pulver, das ebenfalls intensive Banden bei 218 und 152 cm^{-1} zeigt (Abb. 2). Die beiden niederfrequenten S_8 -Banden hat man als e_1 - und e_2 -Deformationsschwingungen interpretiert, die für den S_8 -Ring charakteristisch sind^[11]. Nach unserer Ansicht sind die entsprechenden Banden bei **1** ähnlich zu erklären.

[*] Anmerkung der Redaktion: Nach Annahme dieser Zuschrift erschien eine Kurzmitteilung, in der über eine andere Synthese von **1** und ebenfalls über die Struktur berichtet wird: A. J. Banister, D. Barr, A. T. Brooker, W. Clegg, M. J. Cunningham, M. J. Doyle, S. R. Drake, W. R. Gill, K. Manning, P. R. Raithby, R. Snaith, K. Wade, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 105.

Der Komplex **1** ist das einzige Lithiumsulfid, das wir aus dem System TMEDA/Li₂S_x ($x = 2-6$)^[12] isolieren konnten. Es ist noch nicht ganz klar, wie der Schwefelgehalt von **1** gesteuert wird. In den meisten Übergangsmetallpolysulfiden sind Polysulfidringe einer spezifischen Größe thermodynamisch stabil, das heißt die Ringgröße variiert in Abhängigkeit vom Übergangsmetallfragment^[13]. Wir prüfen derzeit, ob ein Wechsel des „Hilfs“-Liganden am Lithium die Größe des Dianions S₂²⁻ beeinflusst.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. 2.6 g (34 mmol) Li₂S₂ wurden nach [14] erzeugt und viermal mit je 30 mL THF gewaschen. Die so erhaltene braunrote Lösung ergab nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Pulver, das in 60 mL Toluol aufgeschlämmt wurde. Bei Zusatz von TMEDA im Überschuß (6 mL, 40 mmol) entstand eine orangefarbene Lösung, aus der nach Einengen und ca. 12 h Stehenlassen bei -20°C 1.6 g (3.7 mmol) orangefarbenes **1** kristallisierten (11 % Ausbeute bezogen auf Li)^[15]. Das äußerst feuchtigkeitsempfindliche Produkt löst sich in Benzol, Toluol und THF unter Gelbfärbung, nicht jedoch in Hexan. Eine DMF-Lösung von **1** ist blau (Absorptionsmaximum bei 615 nm), was der Bildung des S₂⁻-Radikalanions in Lösung zugeschrieben werden kann^[16].

Eingegangen am 10. November 1989,
ergänzte Fassung am 3. Januar 1990 [Z 3628]

- [1] J. R. Birk, R. K. Steunenberg, *Adv. Chem. Ser.* **140** (1975) 186, zit. Lit.
- [2] Nach Phasendiagramm-Untersuchungen können oberhalb von 360°C Li₂S₃ oder Li₂S₄ stabil sein: a) P. T. Cunningham, S. A. Johnson, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1448; b) R. A. Sharma, *ibid.* **119** (1972) 1439.
- [3] a) D.-G. Oei, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 435, 438; b) L. S. Marcoux, E. T. Seo, *Adv. Chem. Ser.* **140** (1975) 216.
- [4] a) R. Tegman, *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29** (1973) 1463; b) B. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1314; c) S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25** (1969) 2365; d) S. C. Abrahams, E. Grison, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 206; e) A. Hordvik, E. Stetten, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 3029.
- [5] (Ph₄P)₂S₂ und Ti₂S₂ enthalten ebenfalls ionische, acyclische Polysulfide. Vgl. a) M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 290; b) B. Leclerc, T. S. Kabré, *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **31** (1975) 1675.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Die Glaskapillare mit dem Einkristall wurde unter Argon abgeschmolzen. Kristallgröße $0.7 \times 0.5 \times 0.2$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.808(4)$, $b = 9.194(1)$, $c = 15.038(2)$ Å, $\beta = 129.80(1)^{\circ}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.48$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.13$ cm⁻¹. Nicolet-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator $\theta/2\theta$ -Scan, MoK α -Strahlung. Korrektur auf Lorentz- und Polarisationsseffekte; empirische Absorptionskorrektur; 1255 gemessene Reflexe, davon 931 beobachtete Reflexe mit $F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$ für die Strukturbestimmung verwendet. Strukturlösung mit Direkten Methoden, anschließende „Full-Matrix-Least-Squares“-Verfeinerung bis $R = 0.0463$ und $R_w = 0.0444$. Für die vier „inneren“ Schwefelatome (siehe Text), die paarweise miteinander durch eine kristallographisch bedingte C₂-Achse verknüpft sind, wurde eine Fehlordnung mit den Besetzungsfaktoren 0.591(9)/0.409(9) gefunden (x - y -Serie). GOF = 1.81, $\Delta/\sigma = 0.49$, $(\rho)_{\text{max.}} = 0.20$ eÅ⁻³, $N_o/N_e = 8.8$. Alle Berechnungen mit einem Nicolet-SHELXTL-PLUS-Paket mit Micro VAX II. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fach-

informationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54331, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 742, zit. Lit.
- [8] D. Coucouvanis, P. R. Patil, M. G. Kanatzidis, B. Detering, N. C. Baenziger, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 24.
- [9] a) E. Weiss, U. Joergens, *Chem. Ber.* **105** (1972) 481; b) R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Achweizer, J. Dunitz, *Angew. Chem.* **92** (1980) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 53; c) K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, G. J. Tagoshi, J. A. Golen, J. W. Gilje, unveröffentlicht; d) K. Tatsumi, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorne, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 782.
- [10] a) H. H. Eysel, G. Wieghardt, H. Kleinschmager, G. Weddingen, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 415; b) F. P. Daly, C. W. Brown, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 350; c) G. J. Janz, E. Roduner, J. W. Coutts, J. R. Downey, Jr., *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1751; d) G. J. Janz, J. W. Coutts, J. R. Downey, Jr., E. Roduner, *ibid.* **15** (1976) 1755; e) G. J. Janz, J. R. Downey, Jr., G. J. Wasilczyk, J. W. Coutts, A. Eluard, *ibid.* **15** (1976) 1759; f) H. Ziemann, W. Bues, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **455** (1979) 69.
- [11] a) H. H. Eysel, J. P. McCullough, *J. Mol. Spectrosc.* **13** (1964) 313; b) R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Naturforsch. A33* (1978) 951, zit. Lit.
- [12] Lithiumpolysulfide in flüssigem Ammoniak sind vor kurzem durch Raman- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert worden; die Ergebnisse legen nahe, daß Li₂S₂, Li₂S₃, Li₂S₄ und Li₂S₅, außerdem S₂⁻ und wahrscheinlich Li₂S existieren. Das am schwächsten reduzierte Polysulfid in der Lösung soll interessanterweise S₂⁻ sein: P. Dubois, J. P. Lelieur, G. Lepoutre, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 73.
- [13] So scheint beispielsweise die Größe des Polysulfidringes in (C₅H₅)₂MS_x- und (C₅Me₅)₂MS_x-Systemen vom Organometallfragment abzuhängen; $x = 5$ für (C₅H₅)₂M (M = Ti, Zr, Hf, V) und (C₅Me₅)₂Th, $x = 4$ für (C₅H₅)₂Mo und (C₅H₅)₂W, $x = 3$ für (C₅Me₅)₂Ti: E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2548; M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **80** (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 632; E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 229; E. G. Müller, J. L. Petersen, L. F. Dahl, *ibid.* **111** (1976) 91; J. M. McCall, A. Shaver, *ibid.* **193** (1980) C37; H. Köpf, *Angew. Chem.* **81** (1969) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 375; B. R. Davis, I. Bernal, H. Köpf, *ibid.* **83** (1971) 1018 bzw. **10** (1971) 921; P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *ibid.* **94** (1982) 375 bzw. **21** (1982) 384; D. A. Wroblewski, D. T. Cramer, J. V. Ortiz, T. B. Rauchfuss, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 174.
- [14] „Li₂S₂“ wurde als hellgelbes Pulver aus metallischem Lithium und elementarem Schwefel (1:1) in flüssigem Ammoniak erzeugt. Nach den Raman-Spektren stimmt dieses Material fast völlig mit dem aus LiEt₃BH („Superhydrid“) und 1/8 S₈ hergestellten Material überein und enthält vermutlich geringe Mengen anderer Lithiumsulfide, z. B. Li₂S, Li₂S₃, Li₂S₄ sowie S₈. In THF könnte eine Disproportionierung stattfinden; der Schwefelgehalt in der THF-Waschlösung ist in Anbetracht der dunklen Farbe wahrscheinlich höher als es der Formel Li₂S₂ entspricht. Die anderen Polysulfide Li₂S_x ($x = 3-6$) wurden ebenfalls in flüssigem Ammoniak hergestellt.
- [15] a) Beim Zusatz von TMEDA zu einer Aufschlämmung von „Li₂S₂“ in Toluol und anschließender Standard-Aufarbeitung war die Ausbeute an kristallinem **1** höher, doch ergab die Methode manchmal einen geringen Anteil von S₈-Kristallen als Nebenprodukt. Wie zu erwarten, wurde **1** ebenfalls aus TMEDA/Li₂S_x-Systemen ($x = 3-6$) erhalten. ¹H-NMR von **1** (100 MHz, C₆D₆, Raumtemperatur): $\delta = 2.00$ (s, 4H, CH₂), 2.18 (s, 12H, CH₃). b) Das ¹H-NMR-Spektrum von reinem TMEDA zeigt zwei Singuletts bei $\delta = 2.39$ (CH₂) und 2.26 (CH₃).
- [16] a) R. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 293; b) D. M. Gruen, R. L. McBeth, A. J. Zielen, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6691.