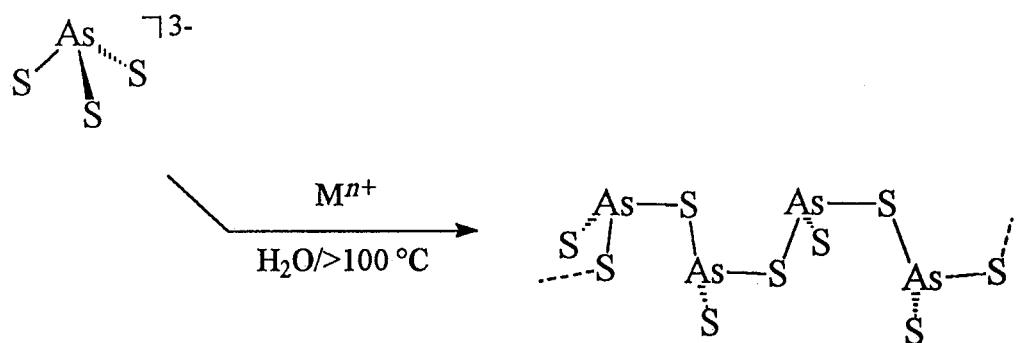
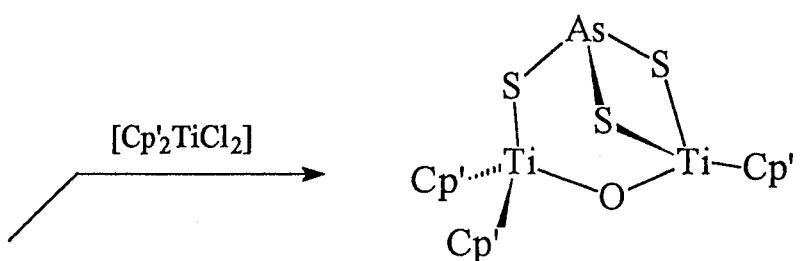
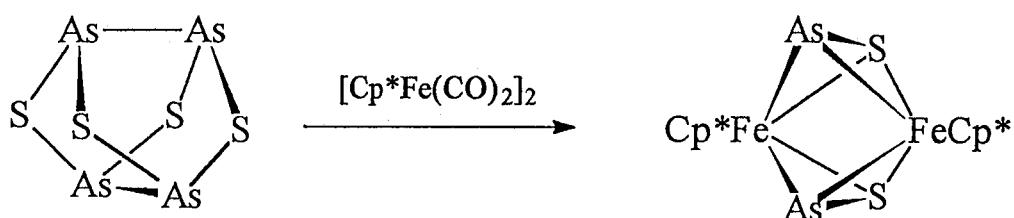


„AsS“ (aus As_4S_4) und AsS_2^- (aus AsS_3^{3-}) sind die kleinsten Bau- steine, aus denen sich der mole- kulare Käfig von Realgar (rot) bzw. die unendlichen PbAs_2S_4 -Ketten im Sulfosalz- mineral Sartorit (schwarzglänzend) aufbauen.

Welche Verbindungen im Labor mit den genannten Ausgangsmaterialien zugänglich sind, ist mit drei Umsetzungen illustriert.



Gemischte Liganden aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe: Schnittstelle zwischen Festkörper- und Molekülchemie

Joachim Wachter*

Heteroatomar zusammengesetzte Liganden aus den Elementen P, As, Sb (E) einerseits und S, Se, Te (X) andererseits finden sich in dem weiten Bereich von einfachen Salzen über neutrale und anionische Käfigmoleküle bis hin zu Festkörpern. Von aktuellem Interesse ist ihr Verhalten gegenüber einer Vielzahl von Metallverbindungen, das von der Bildung zweiatomiger Liganden in metallorganischen Komplexen bis zu der ausgedehnter Strukturen in Festkörpern reicht. Neben neutralen Clustern wie $E_4X_{3(4)}$ spielen Zintl-Phasen und kovalente Festkörper eine zunehmende Rolle bei der Entwicklung neuer E/X-Liganden. Typische

Synthesestrategien sind die Reduktion binärer Phasen durch nucleophile Komplexe und die Einführung metallorganischer Komplexfragmente ML_n ($L = CO, Cyclopentadienyl$) in neutrale und anionische Käfigmoleküle. Beim Versuch einer Ligandenklassifizierung lassen sich drei Gruppen unterscheiden: a) kleine, kovalent gebundene E/X-Liganden mit unterschiedlichen π -Bindungsanteilen und ausgeprägter Tendenz zur „Selbstkondensation“, b) heteroatomar zusammengesetzte Zintl-Anionen, die unter partieller Fragmentierung in elektronenpräzise Komplexe eingebaut werden, und c) neutrale Käfigmoleküle, mit deren

Hilfe sich Fragmentierungsmechanismen studieren und neue Hybridcluster mit anorganischem Kern und metallorganischen Randgruppen aufbauen lassen. Von besonderem Interesse sind bei letzteren die labilen „Primärkomplexe“, die noch den intakten Eduktkäfig enthalten. Strukturelle und andere Aspekte beim Ab- und Umbau dieser Cluster in Abhängigkeit von den verwendeten Haupt- und Nebengruppenelementen und den Reaktionsbedingungen werden beschrieben.

Stichwörter: Festkörperchemie · Hauptgruppenelemente · Liganden · Übergangsmetalle

1. Einleitung

Thiosalze des Arsen und Antimons sind jedem(r) Chemiker(in) in den ersten Jahren der Ausbildung in klassischer analytischer Chemie reichlich begegnet. Der mannigfachen Erscheinungsformen dieser Verbindungen in der Natur dürfte sich zumindest in dieser Phase kaum einer der Studierenden bewußt geworden sein. So sind flache trigonale Pyramiden die Grundbausteine, die unter dem Einfluß von Metallionen zu Ketten-, Band- und Ringstrukturen kondensieren, womit eine gewisse Ähnlichkeit mit der Silicatchemie besteht. Auf diese Weise kommt die nach strukturellem Aufbau und Aussehen faszinierende Substanzklasse der Sulfosalze^[1] zustande. Ebenfalls ein Produkt der Natur, jedoch als molekularer Käfig grundverschieden aufgebaut, ist der rote Realgar As_4S_4 ,^[2] der gerne als Ligandenlieferant für Übergangsmetallkomplexe verwendet wird. In Anlehnung an die natürlichen Prozesse lassen sich synthetische Festkörper mit Thioanionen der 5.

Hauptgruppe im Labor mittels hydro- und solvothermalen Verfahren gewinnen. Diese Arbeiten finden sich in einer aktuellen Übersicht zusammengefaßt.^[3]

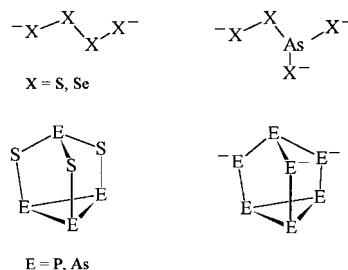
Molekulare Ausschnitte von so hergestellten Festkörpern finden sich in gemischten polyatomaren Anionen, deren Natur vom zentrierten Anion (z.B. Phosphattyp) bis zu Hauptgruppenelementclustern reicht, aber auch in Übergangsmetallkomplexen. Die Synthese- und Strukturchemie von gemischten Anionen im Hinblick auf das Zintl-Ionen-Konzept ist bereits ausführlich dargestellt worden.^[4] Neben der Stabilisierung diskreter Anionen durch geeignete Kationen erlangt die Synthese von Hybridclustern aus Carbonylübergangsmetallkomplexfragmenten und Hauptgruppenelementen^[5] zunehmende Bedeutung. Dabei werden kovalente Bindungen zwischen Haupt- und Nebengruppenelement gebildet, wie sie für Komplexe mit unsubstituierten („nackten“) homoatomaren Liganden der 5. und 6. Hauptgruppe typisch sind.

Die Suche nach neuen Strukturen mit Pnicogen-Liganden „E“ wurde wesentlich von der Isolobalbeziehung $P(As) \rightarrow CH$ geprägt,^[6] von den höheren Homologen Antimon und Bismut liegen dagegen weniger Ergebnisse vor.^[7] Die Komplexchemie von Chalkogenliganden „X“ wurde unter mehreren Gesichtspunkten zusammengefaßt: Sie neigen vor

[*] Dr. J. Wachter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Fax: (+49) 941-943-4439
E-mail: Joachim.Wachter@chemie.uni-regensburg.de

allem im Fall der schwereren Elemente zur Oligomerisierung,^[8] wobei unterschiedliche Kettenlängen und vielfältige Koordinationseigenschaften in eine umfangreiche Strukturchemie münden.^[9] Im Vergleich zu all diesen Komplexen mit homoatomaren Liganden fällt die Zahl von Übergangsmetallkomplexen mit gemischten Liganden bescheiden aus.

Der Vorteil des Einbaus von dreibindigen E⁻-Bausteinen in Polychalkogenid-Gerüste liegt zunächst nach einem Vorschlag von Kanatzidis et al.^[10] in zusätzlichen Verzweigungsmöglichkeiten (Schema 1 oben). Die Substitution von Schwei-



Schema 1. Polychalkogenide erhalten durch den Ersatz eines Atoms X durch E⁻ eine Verzweigungsstelle (oben), aus neutralen schwefelhaltigen Käfigmolekülen werden bei einem ähnlichen Ersatz Zintl-Ionen (unten).

fel durch E⁻ in neutralen gemischten Käfigmolekülen wie E₄S₃ stellt dagegen einen Bezug zu Zintl-Ionen oder deren Komplexen her (Schema 1 unten).^[11] Erweitert man diesen Formalismus, so stellt sich die Frage, wie eine Kombination aus m E- und n X-Liganden zu gemischten Liganden E_mX_n unter dem Einfluß von reaktiven Metallkomplexfragmenten die unterschiedlichen koordinativen und elektronischen Eigenschaften beider Elementgruppen auszudrücken vermag.

Daher ist es die Absicht dieses Beitrags, den bisherigen, rasch expandierenden Kenntnisstand hinsichtlich Übergangsmetallkomplexen mit gemischten Liganden der schwereren Elemente zusammenzufassen – also unter Ausschluß von NO- und NS-Liganden^[12, 13] – und gegebenenfalls Trends innerhalb einer Gruppe des Periodensystems aufzuspüren. Neben Carbonylmetallkomplexfragmenten^[4, 5] wird die Bedeutung von Cyclopentadienyl-^[*] und anderen Komplexen für die Stabilisierung molekularer Verbände diskutiert. Am Beispiel

[*] Im folgenden verwendete Abkürzungen: Cp = η^5 -Cyclopentadienyl, Cp^(*) = beliebig substituiertes Cyclopentadienyl, Cp^{*} = C₅Me₅ und/oder EtC₅Me₄, en = Ethyldiamin, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, np₃ = Tris(2-diphenylphosphinoethyl)amin, PPN = Bis(triphenylphosphan)iminium.

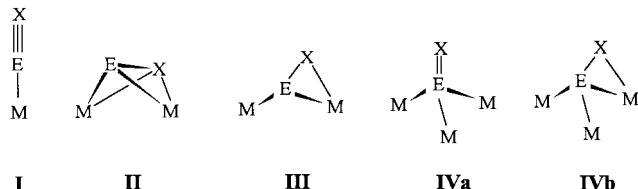
der Thioarsenat(III)-Chemie soll gezeigt werden, daß es einen fließenden Übergang von niedermolekularen Hauptgruppen-elementclustern zu kovalenten Festkörperstrukturen mit und ohne Einschluß von Nebengruppenmetallen gibt. In polymeren Feststoffen und Molekülverbindungen auftretende gemeinsame oder ähnliche Baueinheiten sollen das Interesse des Komplexchemikers auf diesen Liganden-„Pool“ im Schnittpunkt von Festkörper- und Molekülchemie lenken.

2. Synthese- und Strukturchemie zwei- bis vieratomiger Liganden

Die einfachsten gemischten Liganden lassen sich durch die Kombinationen EX, E₂X, EX₂, E₂X₂ und EX₃ ausdrücken. Entsprechend vielfältig ist das Koordinationsverhalten dieser bis auf PS^[14] und diverse EX₃-Spezies (siehe Abschnitt 2.4) weder im freien Zustand noch in Lösung existenzfähigen Liganden. Der Übergang von diskreten Ionen zu ausgedehnten Strukturen ist vor allem im Thioarsenitsystem so fließend, daß es angebracht scheint, auch dessen Kondensationsreaktionen zu behandeln. Für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen kommen in erster Linie die Fragmentierung von E₄X_n-Käfigen ($n = 3, 4$) und die Chalkogenierung von Pnictogen-Liganden zur Anwendung. Dagegen liefern die Extraktion von binären oder ternären Chalkogenid/Pnictid-Phasen in polaren Solventien, z.B. Ethyldiamin unter Zusatz großer organischer Kationen, und Reaktionen in überhitzten bis überkritischen wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmitteln^[3] je nach den Bedingungen diskrete Ionen oder mehr oder weniger ausgedehnte Strukturen.

2.1. EX-Liganden

Zweiatomige Liganden existieren in den Koordinationsformen **I–IV** (Schema 2), wobei auffällt, daß als Chalkogen X



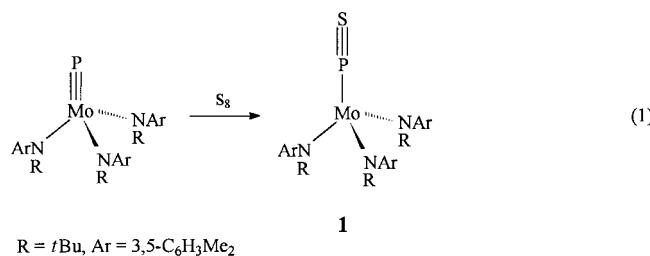
Schema 2. Verschiedene Formen der Koordination durch zweiatomige EX-Liganden.



Joachim Wachter wurde 1945 in Böhmen geboren. Er studierte Chemie bis zum Diplom an der Universität München und promovierte 1976 bei Professor Dr. H. Brunner an der Universität Regensburg. 1978/79 verbrachte er ein Postdoc-Jahr bei Professor J. G. Riess in Nizza, und 1987 und 1992 war er als Professeur associé an der Universität von Dijon eingeladen. Seit 1977 ist er Leiter einer wissenschaftlichen Arbeitsgruppe an der Universität Regensburg. Den Schwerpunkt der Forschungtätigkeiten bilden die metallorganische Chemie der Chalkogene und der gemischten Liganden aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe sowie die Clusterchemie von hochreaktivem Tellur.

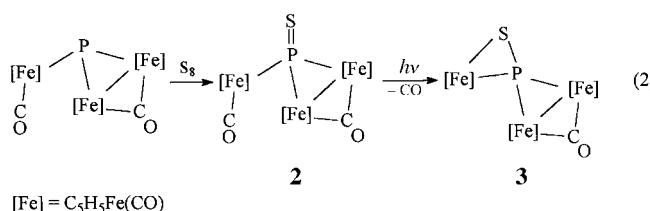
mit einer Ausnahme ($X = \text{Se}$ in einem Komplex vom Typ **II**) bisher nur Schwefel Verwendung gefunden hat. Anders als bei Kombinationen, an denen eines der leichteren Elemente N und O beteiligt ist (erinnert sei an die reichhaltige Komplexbildung von NO und NS,^[12] aber auch an den „Exoten“ $\text{PO}^{[15]}$), überwiegt bei den schwereren Elementen eindeutig die Tendenz zur Brückenbildung. Semiempirische Rechnungen^[16] an den freien Molekülen PO , PS , AsS und AsSe weisen auf eine Abnahme der Donorfähigkeit des ungepaarten π -Elektrons (π^* -HOMO) in der Reihenfolge $\text{PO} > \text{PS} > \text{AsS} > \text{AsSe}$ hin. Die Energien der beiden gefüllten π -Orbitale nehmen dagegen in der umgekehrten Reihenfolge $\text{AsSe} > \text{AsS} > \text{PS} > \text{PO}$ ab und lassen damit für AsSe , AsS und PS bessere π -Ligand-Metall-Wechselwirkungen erwarten als für PO .

Einziges Beispiel für den Koordinationstyp **I** ist der Komplex **1**. Die Existenz des terminalen PS-Liganden wird aus spektroskopischen Daten und nicht zuletzt auch aus der Synthesemethode [Gl. (1)] abgeleitet. Strukturparameter liegen noch nicht vor.^[17]

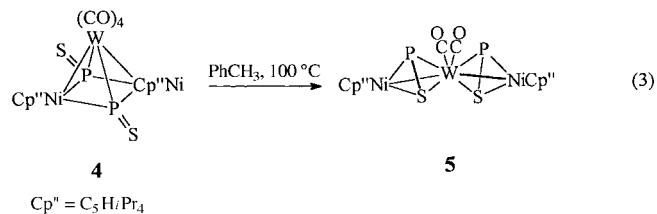


Die symmetrische Brücke des Koordinationstyps **II** gehört zur großen Familie der zweiatomigen η^2 -Liganden, die von homonuklearen E_2 -Liganden ($E = \text{P, As}$)^[6] und X_2 -Liganden ($X = \text{S, Se}$)^[9, 18] gebildet wird. Homonukleare Beispiele für den $\eta^1:\eta^2$ -Koordinationstyp **III** finden sich bisher nur in Chalkogenidkomplexen ($X = \text{S, Se, Se}$), ein heteronukleares Beispiel wird in Abschnitt 2.1.1 gegeben.

Der Koordinationstyp **IVa** ($X = \text{S, E = P}$) ist durch oxidative Addition von Schwefel an μ_3 -P-Liganden zugänglich (**2**, **4**).^[21] Diese Methode dürfte wegen der Häufigkeit von μ_3 -E-Liganden ein breiteres Anwendungspotential aufweisen (siehe auch [Gl. (6)]). Der μ_3 -PS-Ligand ($d_{\text{P,S}} = 2.008(5) \text{ \AA}$) in **2** hat die Fähigkeit zur Verdrängung von CO unter Bildung von **3**, in dem ein 5e-Donor mit dem Koordinationstyp **IVb** vorliegt [Gl. (2)].^[21a] Strukturdaten sind jedoch nicht verfügbar.



bar. Während in diesem Liganden sämtliche Valenzelektronen des Phosphors zur Koordination herangezogen werden, liegen in dem Bis(dimettallatetrahedran) **5** [Gl. (3)] zwei η^2 -PS-Liganden vor, die aus μ_3 -PS-Brücken (**4**) durch Umlagerung des Clustergerüsts und Elektronenumverteilung im Liganden gebildet werden.^[21c]



Ein Vergleich der P-S-Abstände der Komplexe **2**, **4** und **5** erlaubt eine vorsichtige Zuordnung von Einfach- und Doppelbindungsbereich (Tabelle 1). Der für das PS-Radikal er-

Tabelle 1. Klassifizierung zweiatomiger EX-Liganden in Übergangsmetallkomplexen.

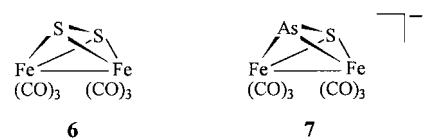
Ligand	Komplex	$d_{\text{E,X}} [\text{\AA}]$	$n^{[a]}$	BO ^[b]	Lit.
$\text{PS}^{[c]}$	–	1.8977	–	2.5	[14]
$\mu_3\text{-PS}$	2	2.008(5)	3	2	[21a]
$\mu_3\text{-PS}$	4	1.952(2)	3	2	[21c]
$\mu,\eta^2\text{-PS}$	5	2.092(2)	5	1	[21c]
$\mu,\eta^2\text{-AsS}$	7	2.227(2)	5	1	[23]
$\mu,\eta^2\text{-AsS}$	8(S)	2.165(2)	5	1	[24]
$\mu,\eta^2\text{-AsSe}$	8(Se)	2.281(3)	5	1	[25]
$\mu,\eta^1:\eta^2\text{-AsS}$	14	2.170(4)	3	1	[31]

[a] Valenzelektronenzahl. [b] Formale Bindungsordnung. [c] Aus PSCl_3 in einer He-Entladung.

mittelte Abstand^[14] ist noch kürzer als die hier gefundenen, und in ihm ist das ungepaarte π^* -Elektron vorzugsweise am Phosphor lokalisiert.^[16]

2.1.1. η^2 -Brückenliganden (Typ II)

Die in $\eta^2\text{-EX}$ - gegenüber X_2 -Liganden um ein Elektron verminderte Valenzelektronenzahl wird in isostrukturellen Komplexen bei gleichem Zentralmetall durch zusätzliche negative Ladung ausgeglichen. Dieser Formalismus lässt sich am Komplexbau [Fe₂(S₂)(CO)₆] **6**^[22] und [Fe₂(AsS)(CO)₆][–] **7**^[23] illustrieren. **7** entsteht bei der reduktiven Kupplung von



$\text{S}_2\text{O}_4^{2–}$ und $\text{AsO}_4^{2–}$ durch $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ unter Hydrothermalbedingungen und ist damit eines der ersten Beispiele für die Anwendung der Hydrothermalsynthese in der metallorganischen Chemie.

Zwei $\eta^2\text{-EX}$ -Liganden liegen in dem sandwichartig aufgebauten Cp^*Fe -Komplex **8(S)** vor, der zusammen mit dem topologisch grundlegend verschiedenen Komplex **9** in der Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ mit As_4S_4 in siedendem Toluol [Gl. (4)] gebildet wird.^[24] Die analoge Reaktion mit As_4Se_4 liefert dagegen ausschließlich $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Se}_2]$ **8(Se)** (Abb. 1).^[25]

Die Strukturen der Komplexe **8** sind durch zwei coplanare $\eta^2\text{-AsX}$ -Brücken, diejenige von **9** durch einen „Korb“, gebildet mit einer alternierend mit As und S besetzten Kette, charakterisiert. **8(S)** lässt sich durch milde Schwefelpreßspender in

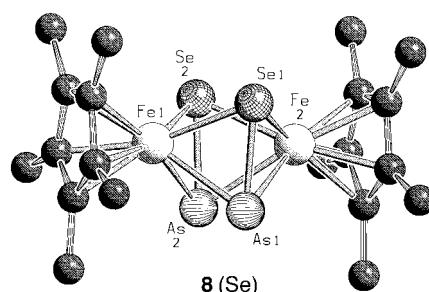
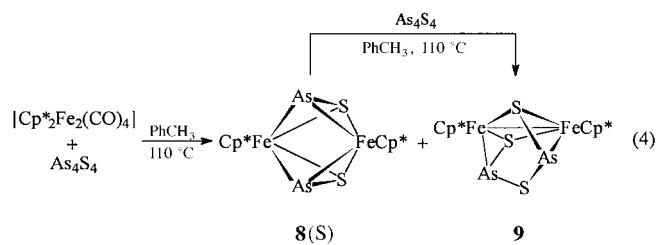


Abb. 1. Molekülstruktur von $[(C_5Me_5)_2Fe_2(AsSe)_2]$ 8(Se) im Kristall.

9 überführen [Gl. (4)], dessen Käfigstruktur über das Cr(CO)₅-Bisaddukt **10** ermittelt werden konnte (Abb. 2).^[24] Das eintretende Schwefelatom lagert sich zwar zwischen den beiden As-Atomen ein, es entsteht jedoch kein planarer

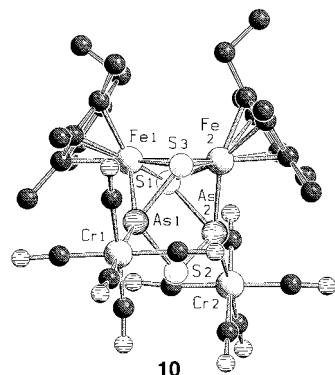
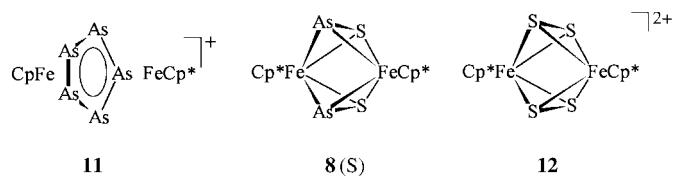


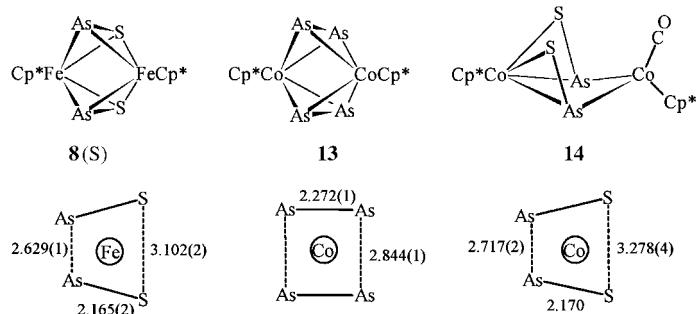
Abb. 2. Molekülstruktur von $[(C_5Me_4Et)_2Fe_2As_2S_3[Cr(CO)_5]_2]$ 10 im Kristall.

As₂S₃-Ring (ähnlich dem As₅-Ring in **11**, siehe Schema 3), sondern eine fünfgliedrige, verdrillte As-S-Kette. Die Cr(CO)₅-Gruppen in **10** sind an die beiden As-Atome unter erheblicher Verzerrung der Tetraedergeometrie (Winkel Fe-As-Cr 145.8°) gebunden. Weitere Auswirkungen ihrer sterischen Wechselwirkungen mit den C₅Me₄Et-Liganden sind die Beeinträchtigung der freien Rotation der Cyclopentadienylringe und die Rückbildung von **9** durch Dissoziation der Cr(CO)₅-Gruppen beim Erwärmen.^[24]

Wie das Dikation $[Cp^*_2Fe_2S_4]^{2+}$ **12**^[26] verfügen die Komplexe **8** über 36 Valenzelektronen (VE). Strukturchemisch ist der „gemischte“ Komplex **8(S)** als Bindeglied zwischen den „reinen“ Sandwichkomplexen $[CpCp^*Fe_2As_5]^+$ **11**^[27] (30 VE) und **12** anzusehen (Schema 3). Die Konfiguration ist bezüglich der trapezartig angeordneten AsS-Liganden ausschließlich cisoid mit As-As-Abständen im Einfachbindungsbereich (Schema 4). Die Werte von 2.629(1) Å (**8(S)**) und 2.587(3) Å



Schema 3. Beispiele für Cyclopentadienyleisen-Sandwichkomplexe mit homo- und heteroatomaren Liganden.



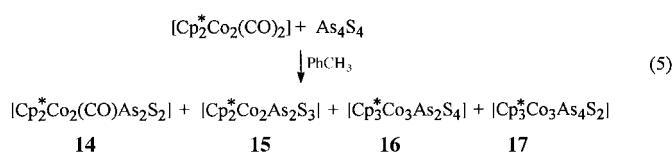
Schema 4. Vergleich der Strukturen von **8(S)**, **13** und **14** mit Schnitten durch die Ligandenebenen.

(**8(Se)**) liegen an der Obergrenze der bisher ermittelten As-As-Bindungslängen (z.B. 2.593(6) Å in β -As₄S₄^[28] und 2.602(3) Å in Diarsadisilabicyclo[1.1.0]butan^[29]). Eine Erklärung für diese interessante Anordnung gibt es noch nicht. Dagegen bildet die As₄-Ligandenebene in $[Cp^*_2Co_2As_4]$ **13** ein rechteckig verzerrtes Mitteldeck mit deutlich voneinander separierten As₂-Brücken.^[30]

2.1.2. Der $\eta^1:\eta^2$ -Koordinationstyp III

Für diese Koordinationsform liegt bis jetzt erst ein einziges Beispiel vor: In $[Cp^*_2Co_2(CO)(AsS)]$ **14** bilden zwei $\eta^1:\eta^2$ -AsS-Liganden eine trapezoide, jedoch gegen ein Metallzentrum gekippte Ebene.^[31] Der As-As-Abstand ist etwas länger als in den Komplexen **8** (siehe Schema 4); die As-S-Abstände sind dagegen nahezu unverändert, obwohl jeder einzelne Ligand nur als 3e-Donor wirkt. Ein Unterschied lässt sich allerdings gegenüber **7** feststellen, dessen signifikant längere As-S-Distanz (Tabelle 1) auf die π -Acceptoreigenschaften der EX-Liganden – erhöhte Rückbindung durch negative Ladung – hinweist. Generell jedoch sind sämtliche bisher diskutierten As-S-Abstände kürzer als diejenigen in der trigonalen AsS₃-Pyramide (vgl. Abschnitt 2.4.1).

14 bildet sich als Hauptprodukt in einem relativ engen Temperaturbereich um 80 °C aus $[Cp^*_2Co_2(CO)_2]$ und As₄S₄, während bei höheren Temperaturen bevorzugt die Komplexe **15–17** entstehen, in denen die As/S-Verhältnisse von dem im Ausgangsmaterial beträchtlich abweichen [Gl. (5)].^[31] Die Struktur von **15**^[32] ist bis auf die fehlende Metall-Metall-Bindung analog zu der von **9**. Dagegen liegt in **16** zwar



ebenfalls ein As_2S_3 -Kern vor, ein trigonal-pyramidales AsS_3 -Zentrum sorgt jedoch für eine dreifach verbrückende Wirkung des Liganden, dessen einer Arm durch ein As-Atom verlängert ist (Abb. 3). Die Struktur des arsenreichen Clusters **17** konnte noch nicht ermittelt werden.

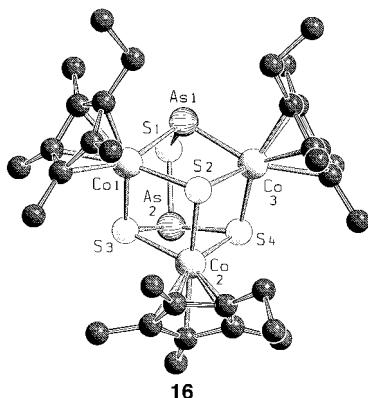
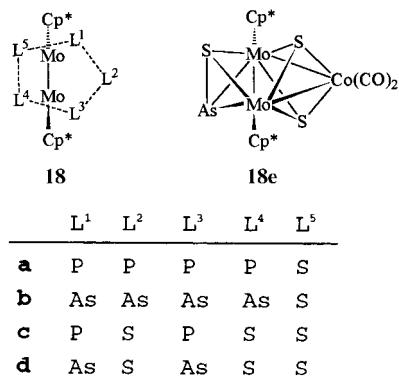


Abb. 3. Molekülstruktur von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3\text{Co}_3\text{As}_2\text{S}_4]$ **16** im Kristall.

2.1.3. Metallorganische Sandwichkomplexe

Aus Gründen der Vollständigkeit müssen noch die bereits hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse ausführlich diskutierten^[6] Cp-Sandwichkomplexe von Metallen der 6. Nebengruppe erwähnt werden. Ihre Kombination mit E/S-Liganden führt zu Dimeren des Typs **18** (Beispiel Mo), in denen



zueinander parallele Fünfringe das dominierende Strukturrelement sind. Ausgehend von *cyclo-E₅⁻* als zentralem Ring^[27] führt Substitution von E durch S zu dessen zunehmender Verzerrung und zur Separation zunächst in ein ES/E₃⁻ und anschließend in ein S₂/E₂S-Brückenligandenpaar, wobei der π -Bindungsanteil von **18a,b** („(P/As)₄S²⁻-Ringe“)^[33, 34] zu **18c,d** („(P/As)₂S₃“)^[34] kontinuierlich abnimmt.^[6]

Im Mitteldeck von **18** lässt sich ein Hauptgruppenligand durch ein Komplexfragment ersetzen, wie die Bildung des 48e-Clusters **18e** aus **18d** und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zeigt, in dem das $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragment und der AsS-Ligand als 13e- bzw. 5e-Bausteine für eine abgeschlossene Valenzschale sorgen. Der As-S-Abstand in **18e**, dem ersten Beispiel für einen AsS-Liganden überhaupt, beträgt 2.237(3) Å.^[35] Das Analogon mit P statt As ist ebenfalls bekannt.

2.2. E_2X_2 -Liganden

Während man die Komplexe **8(S)** und **14** allenfalls als Grenzfälle für As_2S_2 -Liganden betrachten kann, bildet ein „echter“ P_2Se_2 -Ligand das Rückgrat in $[\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_4\text{P}_2\text{Se}_2]$ **19**, einem der vielen Fragmentierungsprodukte des P_4Se_3 -Käfigs in seiner Reaktion mit $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ (siehe Abschnitt 4.1.1). Die angenäherte Z-Konformation wird offensichtlich durch die vier $\text{CpCr}(\text{CO})_2$ -Fragmente erzwungen (Abb. 4).^[36] Die P-P- und P-Se-Abstände (2.237(5) bzw.

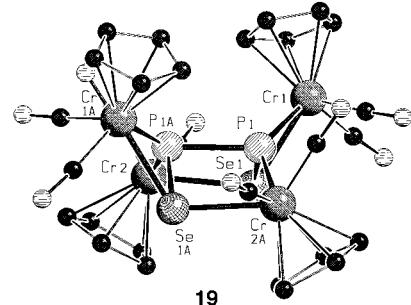
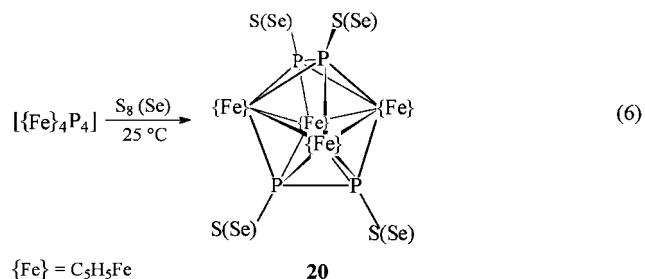


Abb. 4. Molekülstruktur von $[\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_4\text{P}_2\text{Se}_2]$ **19** im Kristall.^[36]

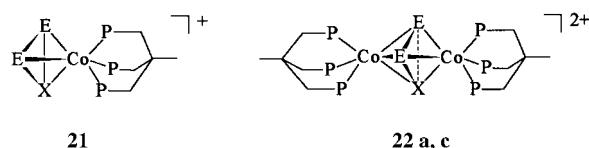
2.250(3) Å) liegen beide im Einfachbindnungsbereich. P_2X_2 -Liganden ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in nahezu planarer Konformation liegen in den Clustern **20** vor.^[37] Diese sind durch Chalkogenaddition an die vorgegebenen E_2 -Liganden in $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4\text{P}_4]$ zugänglich [Gl. (6)], wobei sich die Gesamtgeometrie der Cluster nicht



ändert. Die P-P-Abstände (Mittel 2.38 Å) werden durch die Oxidation kaum beeinflusst. Die P-S-Abstände (Mittel 1.965(8) Å) sind nach einem Vergleich mit den Werten in Tabelle 1 typisch für Doppelbindungen, und gleiches gilt für die P-Se-Abstände (Mittel 2.10 Å).

2.3. E_mX_{3-m} -Liganden ($m = 1, 2$; $\text{E} = \text{P, As}; \text{X} = \text{S, Se, Te}$)

Bevorzugte Strukturelemente unter den dreiatomigen E/X-Liganden sind die in den pseudotetraedrischen Clustern $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3-\text{E}_2\text{X})]^+$ **21** enthaltenen Kombinationen **a–e**. Diese Substanzklasse ist in erster Linie zugeschnitten auf die Kombination von Co^{II} -Salzen und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) mit den entsprechenden 4e-Liganden, die aus der Fragmentierung von E_4X_3 -Käfigmolekülen (siehe Schema 7) oder As_2X_3 -Schichtgittern ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) stammen, und wurde hinsichtlich Synthese, Struktur und

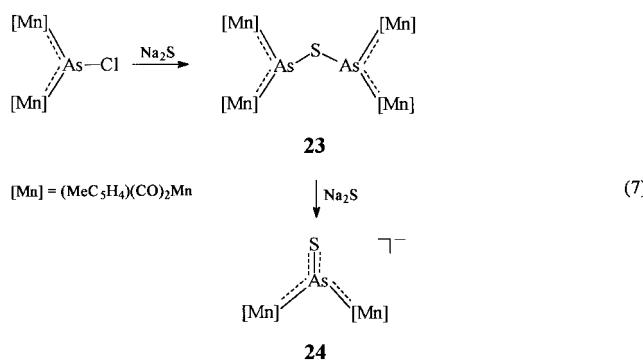


E	P	P	As	As	As
X	S	Se	S	Se	Te
	a	b	c	d	e

Reaktivität bereits ausführlich beschrieben.^[38] Die elektronische Situation des eingesetzten Komplexfragments entscheidet, ob heteroatomare (wie in **21**) oder homoatomare Dreiringe (wie in [(triphos)Ni(P₃)]⁺^[39] und [Cp*(CO)₂Mo(E₃)] (E = P, As)^[40]) aus den gemischten E₄X₃-Käfigverbänden herausgeschnitten werden.

Mit (triphos)Co^{II}-Salzen reagieren **21a,c** zu **22a,c**. Diese Komplexe gehören zur Substanzklasse der 32-Valenzelektronen-Tripeldecker. Anders als bei den analogen $\eta^3\text{-P}_3$ -Tripeldeckern^[40] ist das Mitteldeck jedoch stark verzerrt, was zwei unterschiedlich lange As-S-Abstände (2.336(5) und 3.099(6) Å) belegen.^[41]

Als Diarsinidenkomplex, in dem Schwefel eine Brückefunktion hat, ist **23** zu verstehen [Gl. (7)].^[42] In dem As₂S-Liganden sind die trigonal-planar umgebenen As-Atome



zusammen mit den Mn-Zentren Bestandteil des ursprünglichen 4π-Elektronensystems. Mit weiterem Sulfid reagiert **23** unter S-Brückenspaltung zu **24**, in dem ein Vierzentren-6π-Elektronensystem mit einem relativ kurzen As-S-Abstand von 2.123(3) Å vorliegt (Vergleichswerte siehe Tabelle 1).^[42]

Das bisher einzige Beispiel für einen EX₂-Liganden ist in [W(=Se)(PSe₄)(PSe₄)]²⁻ **25**, als PPh₄-Salz kristallisiert, zu finden (Abb. 5).^[43] Die Strukturdaten sind in Einklang mit

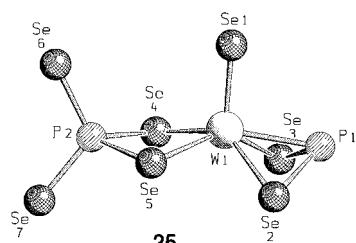


Abb. 5. Struktur des Dianions von (PPh₄)₂-**25** im Kristall.^[43]

einem side-on koordinierten Heteroallyl-Liganden der Formalladung -1, der zudem isoelektronisch mit NO₂⁻ ist. Der Selenophosphatligand wird in Abschnitt 3.1 näher kommentiert.

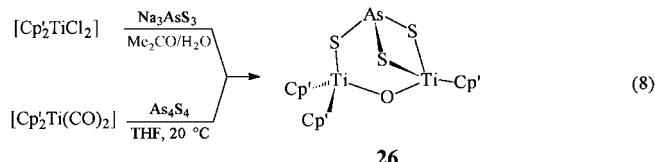
2.4. EX₃-Bausteine – ein ungenutztes Ligandenpotential?

EX₃-Bausteine sind als einzige unter den zwei- bis vieratomigen Elementkombinationen als Ionen in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, wenn auch eingeschränkt, stabilisierbar. In der Natur spielen sie eine wichtige Rolle als strukturtragender Bestandteil der ausgedehnten Mineralgruppe der Sulfosalze:^[1] Trigonale ψ -EX₃-Pyramiden (E = As, Sb, Bi; X = S, Se, Te) mit stereochemisch aktivem freiem Elektronenpaar (ψ) bilden entweder EX₃-Inseln oder sind über gemeinsame X-Brücken zu polymeren Verbänden aus Ketten, Bändern und Ringen „kondensiert“.^[44] Als hochgeladene Liganden bilden sie mit Metallen wie Tl, Pb, Cu, Ag, Zn, Hg, Mn, Co und Ni hauptsächlich kovalent aufgebaute Festkörper. Für den Komplex- und Festkörperchemiker sind Aspekte der Mineralgenese, also die Mobilisierung von Thioarsenit-, aber auch Thioantimonit- und Thiobismutit-Ionen, in der Schmelze oder in hydrothermalen Lösungen und ihr Einbau in das Kristallgitter beim Abkühlen^[45], insoweit von Interesse, als zum Verständnis dieser Prozesse die Entwicklung von Modellsystemen auf der Basis löslicher Verbindungen erforderlich ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß aus diesen Arbeiten eine Fülle von potentiellen Liganden erwächst.

2.4.1. Chemie von diskretem Thioarsenat(III)

Das einfachste diskrete Thioanion des dreiwertigen Arsens kann als Na₃AsS₃ durch Zusammenschmelzen von Na₂S und As₂S₃ gewonnen werden.^[46] Modernere Varianten bevorzugen die Reaktion von As₂S₃ mit M₂S (M = K, Rb, Cs) in flüssigem NH₃.^[47] Die Reaktion von As₂S₃ mit Na₂S in wäßrigem Medium resultiert in einer instabilen gelben Lösung, aus der durch Zugabe von (PPN)Cl (PPN)₃[AsS₃] isoliert werden kann.^[48] Erwärmen der Thioarsenat-Lösungen führt unter Sulfidverlust und Kondensation (siehe Schema 5) zu ein-dimensionalen NaAsS₂-Ketten, in denen eckenverknüpfte AsS₃-Pyramiden vorliegen.^[49] Es stellt sich damit die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Einzelschritte der Kondensationen nachweisbar sind.

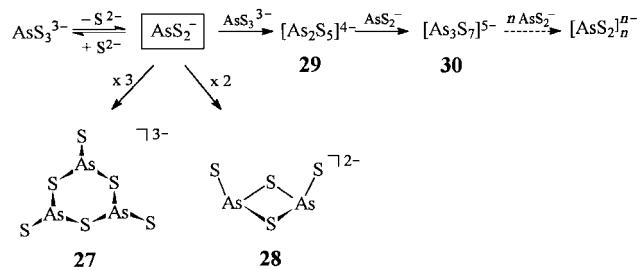
Zunächst jedoch wird der erste metallorganische Komplex mit einer AsS₃-Baugruppe vorgestellt: **26** bildet sich aus Na₃AsS₃ und [(MeC₅H₄)₂TiCl₂] [Gl. (8)] in einer Metathesereaktion.^[48] Einziger „Schönheitsfehler“ ist ein μ -Oxo-Ligand, der vermutlich der Stabilisierung des Moleküls dient. Der gleiche Komplex ist auch durch milde Degradierung von



Realgar As_4S_4 erhältlich [Gl. (8)],^[48] wobei schon jetzt auf die unterschiedliche As-S-Konnektivität in Edukt und Produkt hingewiesen sei (vgl. Abschnitt 4.3). Durch die elektronisch ungleichwertigen Ti-Zentren in **26** sind die As-S-Abstände in der AsS_3 -Brücke signifikant unterschiedlich ($\Delta d = 0.07 \text{ \AA}$). Im Gegensatz hierzu ist die trigonale AsS_3 -Pyramide im allgemeinen durch gleich große As-S-Abstände und S-As-S-Winkel charakterisiert. Eine Auswertung von Strukturdaten synthetischer und natürlicher Sulfosalze ergibt Schwankungsbreiten von $2.26 - 2.36 \text{ \AA}$ für $d(\text{As-S})$ und $(98.0 \pm 2)^\circ$ für die Winkel am As-Atom.^[46, 50]

2.4.2. Polymetathioarsenit-Verbindungen

AsS_3^{3-} in flüssigem Ammoniak dissoziiert leicht zu S^{2-} und Metathioarsenit AsS_2^- .^[51] Bereits 1960 wurde bei der Untersuchung des Systems $\text{AsO}_2^-/\text{HS}^-$ unter alkalischen Bedingungen eine Trimerisierung von AsS_2^- zu *cyclo*- $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ **27** vorgeschlagen (Schema 5).^[52] Als $(\text{enH}_2)_3[\text{As}_3\text{S}_6]_2$ ließ sich **27** auch in Sub-



Schema 5. Unter Laborbedingungen realisierte Teilschritte der Metathioarsenit-Oligomerisierung.

stanz fassen.^[53] Hierzu wurde As_2S_3 in Ethyldiamin aufgelöst, das auch die erforderlichen Protonen zur Kationenbildung liefert. In dem sesselförmigen **27** sind die exocyclischen As-S-Bindungen ca. 0.15 \AA kürzer als die übrigen As-S-Bindungen.

Die formal einfachste Oligomerisierung von AsS_2^- würde zum Dimer **28** führen. Dieses konnte bisher aber nur auf dem Umweg über As_4S_4 und Kalium in Gegenwart von 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan ([2.2.2]Cryptand) hergestellt werden. Bemerkenswert an der Struktur von **28** ist die Verknüpfung zweier AsS_3 -Pyramiden über eine gemeinsame Kante,^[54] denn dieses Bauprinzip ist in der As/S-Sulfosalz-Chemie eher selten.

Das Koordinationsvermögen der anionischen Liganden wird bei Hydrothermalsynthesen genutzt. Hierzu werden in der Regel ein Metallsalz und ein Thioarsenat(III)-Lieferant unter Hydrothermalbedingungen (Tabelle 2) erhitzt.^[3] Kondensationsgrad und Konformation der Ketten werden durch die Metallkationen gesteuert. Ein eventueller Überschuß an negativer Ladung wird

Tabelle 2. Wege zu Thioarsenat(III)- und ausgewählten Polymetathioarsenit-Verbindungen.

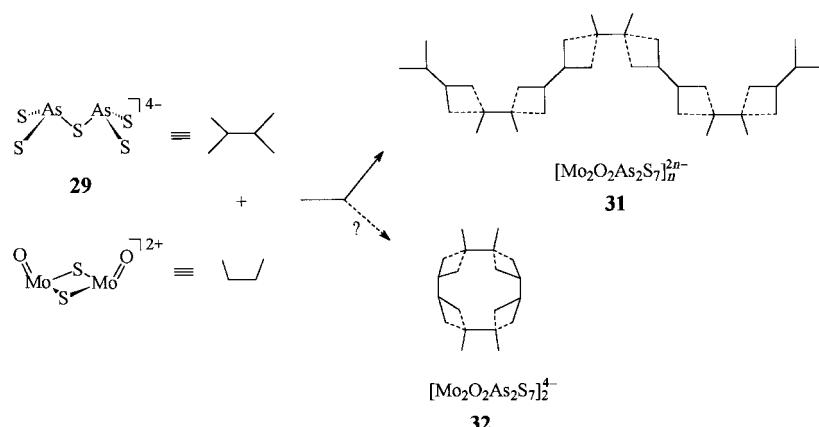
Verbindung	As/S-Struktur turelement	Edukte	Bedingungen	Lit.
M_3AsS_3	ψ -Pyramide	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{S}_8, \text{M}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	NH_3 (fl)	[47]
Na_3AsS_3	ψ -Pyramide	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{Na}_2\text{S}$	Schmelze	[46]
$(\text{PPN})_3[\text{AsS}_3]$	ψ -Pyramide	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{Na}_2\text{S}, (\text{PPN})\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	[48]
$[\text{Cp}'\text{Ti}_2(\text{AsS}_3)\text{O}] \quad \mathbf{26}^{[a]}$	ψ -Pyramide	$[\text{Cp}'\text{TiCl}_2], \text{Na}_3\text{AsS}_3$	Aceton/ H_2O	[48]
$[\text{K}(\text{crypt})_3][\text{As}_2\text{S}_4]$	28	$\text{As}_4\text{S}_4, \text{K}, [2.2.2]\text{Cryptand}$	NH_3 (fl); CH_3CN	[54]
$(\text{enH}_2)_3[\text{As}_3\text{S}_6]_2$	27	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{en}$	en, 20°C	[53]
$(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Rb}[\text{BiAs}_6\text{S}_{12}]$	27	$\text{BiCl}_3, \text{Rb}_3\text{AsS}_3, \text{Me}_4\text{NCl}$	$\text{H}_2\text{O}, 120^\circ\text{C}$	[47]
$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{As}_2\text{S}_7]$	29	$\text{MoO}_3, \text{K}_3\text{AsS}_3, \text{Me}_4\text{NCl}$	$\text{H}_2\text{O}, 110^\circ\text{C}$	[55]
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{InAs}_3\text{S}_7]$	30	$\text{InCl}_3, \text{K}_3\text{AsS}_3, \text{Ph}_4\text{PBr}$	$\text{H}_2\text{O}, 120^\circ\text{C}$	[47]
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Hg}_2\text{As}_4\text{S}_9]$	33	$\text{HgCl}_2, \text{K}_3\text{AsS}_3, \text{Ph}_4\text{PBr}$	$\text{H}_2\text{O}, 130^\circ\text{C}$	[57]
NaAsS_2	$[\text{AsS}_2]_\infty$	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{Na}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}, 80^\circ\text{C}$	[49]
TlAsS_2	$[\text{AsS}_2]_\infty$	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{Tl}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}, 225 - 340^\circ\text{C}$	[58]

[a] $\text{Cp}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$.

durch nicht polarisierbare organische Kationen (z. B. Ph_4P^+ , Me_4N^+) kompensiert, die damit als Spacer zwischen den Anionketten dienen.

Das einfachste Teilstück der Metathioarsenit-Oligomerisierung (Schema 5), $[\text{As}_2\text{S}_5]^{4-}$ **29**, lässt sich durch Reduktion von MoO_3 mit K_3AsS_3 (Tabelle 2) in den unendlichen, sinusförmigen Ketten von $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{As}_2\text{S}_7]^{2n-}$ **31** realisieren (Schema 6).^[55] Als doppelter Chelatbildner verbrückt **29** zwei molekulare $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ -Einheiten, deren thiophiler Charakter durch viele Koordinationsverbindungen mit Sulfiden und Polysulfiden gut dokumentiert ist.^[56] Eine all-*cis*-Verknüpfung der Einzelbausteine könnte dagegen zu löslichen cyclischen Verbindungen führen, z. B. zu $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{As}_2\text{S}_7]_2^{4-}$ **32**, dessen Bildung bereits 1984 von Rauchfuss auf alternativem Weg postuliert wurde (siehe Abschnitt 3.4).^[48]

Die Kombination $\text{BiCl}_3/\text{Rb}_3\text{AsS}_3$ (Tabelle 2) ergibt dagegen ein zweidimensionales, aus dem cyclischen Anion **27** und oktaedrisch koordiniertem Bi^{3+} bestehendes Netzwerk, dessen Schichten durch Me_4N^+ - und Rb^+ -Ionen getrennt sind.^[47] Das auf **29** folgende Glied, $[\text{As}_3\text{S}_7]^{5-}$ **30** (siehe Schema 5), lässt sich durch Reaktion von InCl_3 mit K_3AsS_3 realisieren (Tabelle 2). Durch den Einbau einer zusätzlichen AsS_2 -Einheit wird eine weitere Koordinationsmöglichkeit geschaffen, so daß In^{3+} mit der Koordinationszahl 5 vorliegt (Abb. 6).^[47] Im $[\text{Hg}_2\text{As}_4\text{S}_9]^{2-}$ -Dianion **33** werden As_4S_9 -Ketten durch trigonal-



Schema 6. Schematisierte Darstellung der Synthese von eindimensionalem **31**^[55] und cyclischem **32**^[48] aus $[\text{As}_2\text{S}_5]^{4-}$ **29** und $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$.

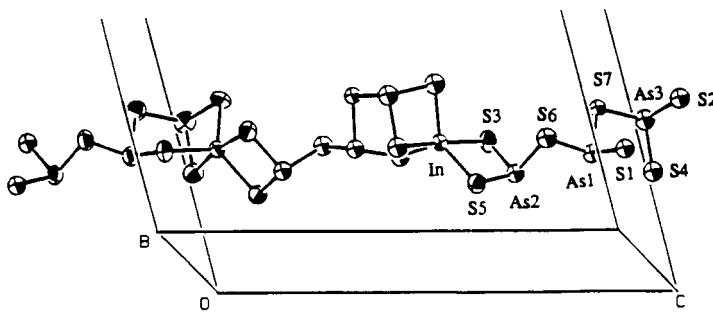
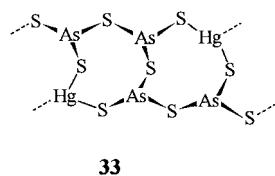


Abb. 6. Ansicht eines InAs₃S₇-Strangs im Kristallgitter von (Ph₄P)₂[InAs₃S₇].^[47]



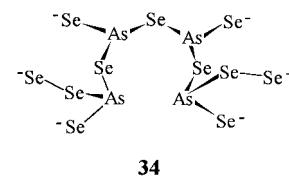
planar umgebene Hg^{II}-Zentren zu Achtringen gefaßt, die ihrerseits eine eindimensionale Struktur ergeben.^[57] Am Ende der Reaktionsfolge stehen polymere Ketten [As₂S]_nⁿ⁻, wie in NaAs₂^[49b, c]

oder TlAs₂.^[58] Allen Verbindungen gemeinsam sind eckenverknüpfte As₃-Pyramiden, deren Bildung sich durch „Kondensation“ von As₃³⁻ unter Sulfidverlust erklären läßt.

Die in Schema 5 aufgeführten Anionen werden in erster Linie in kovalente Gitter eingebaut; **27** und **28** sind jedoch auch in diskreter Form erhältlich. Die in Form der anionischen Liganden **27–30** gesicherten Einzelschritte können als modellhaft für die Bildung von Sulfosalzmineralien gelten. Tatsächlich kommt z.B. *cyclo*-[As₃S₆]³⁻ **27** als essentielles Bauelement in Trechmannit, AgAs₂,^[59] und mit axialer Konformation der exocyclischen Schwefelatome in Smithit, AgAs₂,^[60] vor. In Baumhauerit, Pb₃As₄S₉, liegen dagegen As₃S₇⁻, As₄S₉⁻ und As₅S₁₁⁻-Kettenbruchstücke vor.^[61] Natürlich vorkommende Beispiele für Endlosketten sind das erste auch im Labor hergestellte Sulfosalz, TlAs₂ (Lorandit)^[58, 62] (Tabelle 2), sowie PbAs₂S₄^[63] (Sartorit).

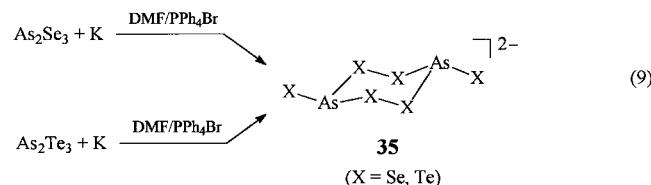
2.4.3. Sulfosalzverbindungen aus den schwereren Elementen Sb, Bi und Se, Te

Verbindungen der schwereren As- und S-Homologen Sb, Bi bzw. Se, Te zeigen eine zunehmende Tendenz zur Bildung komplexer Anionen mit Käfigstruktur,^[4, 64] von denen einige bereits erfolgreich als Liganden in Übergangsmetallkomplexen getestet wurden (siehe Abschnitt 3.3). Von Verbindungen mit Sulfosalzstrukturelementen analog zu Schema 5 seien erwähnt: das Se-Analogon von **27**^[65] und das Sb/Se-Analogon von **28**^[54] als diskrete Anionen sowie das Se-Analogon von **29**^[55] und das Sb-Analogon von **30**^[66] in eindimensionalen Strukturen ([Mo₂O₂(μ-Se₂)As₂Se₅]²⁻ bzw. [Ag₃Sb₂S₇]²⁻). Analogieschlüsse von Thio- auf Selenoarsenate sind jedoch nicht immer möglich. So liefert das System HgCl₂/K₂AsSe₃/Me₄NCl unter Bedingungen nach Tabelle 2 nicht das etwa zu erwartende, As₄Se₆⁶⁻ enthaltende Analogon zu **33**, sondern das [As₄Se₁₁]⁶⁻-Anion **34** in dem die Selbstkondensation von AsSe₃³⁻^[10] zu einer AsSe₄-Subspezies mit Se-Se-Bindungen als neuem Strukturelement führt (vgl. Abschnitt 3.2).^[67]



Ternäre Phasen der Zusammensetzung MAsSe₂ (M = Na, K, Rb, Cs) bestehen analog zu den As-Sulfosalzen aus unendlichen Ketten;^[68] ebenso das äußerst hydrolyseempfindliche (NEt₄)[BiSe₂.^[69] Dieses erste Selenobismutat ist in Ethyldiamin und CH₃CN löslich, wahrscheinlich unter Bruch der Ketten. Dagegen sind die SbSe₂-Anionenketten in KSbSe₂ aus kantenverknüpften ψ-SbSe₄-Tetraedern aufgebaut.^[70]

Es kann erwartet werden, daß sich in stark basischen Lösungsmitteln und in Gegenwart geeigneter Kationen Anionencluster aus binären Phasen extrahieren lassen,^[4] die ihrerseits als Liganden Verwendung finden könnten. Wie solche Verbindungen aussehen könnten, demonstrieren die cyclischen Dianionen **35**, die bereits eine gewisse Bedeutung als Ligandenvorstufen erlangt haben (Abschnitt 3.2). Formal ist ihre Bildung durch oxidative Cyclisierung gemäß $2\text{EX}_3^{\cdot-} \rightarrow \text{E}_2\text{X}_6^{2-} + 4\text{e}^-$ denkbar, tatsächlich erfolgt die Synthese am günstigsten durch Reduktion von As₂Se₃^[71] oder As₂Te₃^[72, 73] mit Kalium in DMF [Gl. (9)]. Das System reagiert sehr sensibel auf Solvoseinflüsse, worüber bereits ausführlich berichtet wurde.^[74]

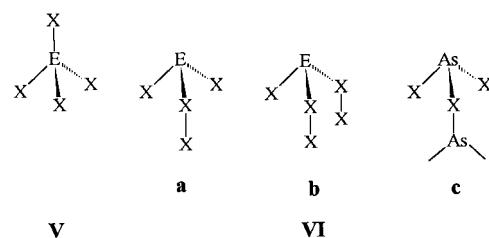


3. Gemischte Zintl-Anionen als Liganden

Bereits bei der Synthese der molekularen Sulfosalzanionen **27** und **28** wurde darauf hingewiesen, daß basische Lösungsmittel binäre E/X-Phasen über Elektronentransferreaktionen unter schonenden Bedingungen in komplexe Zintl-Anionen zu überführen vermögen. Diese Wirkung wird durch das Arbeiten in polaren Lösungsmitteln (z. B. DMF, en) und die Gegenwart von Alkalimetallen noch verstärkt. Die Stabilisierung der Komplexanionen erfolgt mit großen Gegenionen, wie Me₄N⁺ und Ph₄P⁺, oder unter Zusatz von Kryptanden.^[4, 5]

Für die Verwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen müssen die so hergestellten gemischten Hauptgruppenelementcluster möglichst selektiv zugänglich und in organischen Lösungsmitteln löslich sein. Diese Anforderungen erfüllen vor allem die cyclischen Anionen [As₂X₆]²⁻ **35** und [P₂Se₈]²⁻ **36** (siehe Abschnitt 3.1), die allerdings nie unversehrt in Übergangsmetallkomplexe eingebaut, sondern stets zu fünf- bzw. sechsatomigen E/X-Liganden fragmentiert werden. Fünfatomige E/X-Liganden lassen sich in die Untergruppen **V** (Zentralatom E mit Koordinationszahl 4) und **VIa**

(ein den Sulfosalzen nahestehender trigonal-pyramidaler Strukturtyp, Koordinationszahl 3) einteilen. Formal gilt

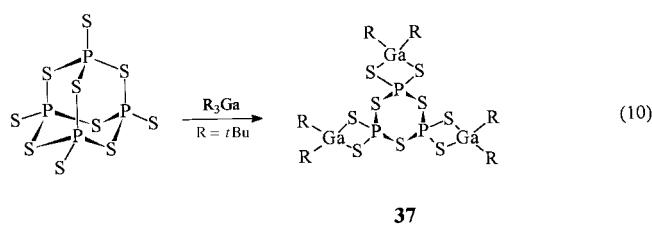


zwischen beiden Strukturtypen die Redoxbeziehung **V**³⁻ + 2e⁻ ⇌ **VI**³⁻. Wie die bisher realisierten Beispiele zeigen, scheint für Arsenchalkogenide das Gleichgewicht in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen auf der rechten Seite zu liegen, was die Bildung von X-X-Bindungen begünstigt. Schwere Chalkogenide sind zur Bildung eines zweiten Dichalko-Arms (**VIb**) befähigt. Ersetzt man am Ende der Seitenkette von **VIa** X durch As, so gelangt man zu **VIc**; dieser Strukturtyp ist für X=S im μ_3 -As₃S₃-Liganden von **16** verwirklicht. Ersetzt man die Verzweigungsstelle E(X) durch X, so ähneln die Dichalkothioarsenite **VIa** aus komplexchemischer Sicht Tetrachalkogenidliganden (Schema 1), und wie diese bilden sie bevorzugt Chelatfünfringe aus.^[9c, 75]

3.1. Thio- und Selenophosphatkoplexe

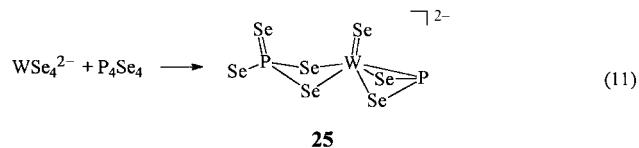
Während eine Fülle an ternären und quaternären Festkörperverbindungen mit anionischen P/S- und P/Se-Liganden bekannt ist,^[76] sind molekulare Komplexe mit P/X-Liganden noch relativ selten. Dies hat offensichtlich mit den Schwierigkeiten zu tun, diskrete PX₄³⁻-Ionen, die sich aus wäßrigen Lösungen wohl als Hydrate isolieren lassen, in Verbindungen zu überführen, die in organischen Solventien löslich sind.^[4]

Das erste molekulare Beispiel für ein cyclisches Phosphor(V)-sulfid, **37**, ist durch Reaktion von P₄S₁₀ mit tBu₃Ga zugänglich [Gl. (10)]. Dabei wird formal eine P=S-Gruppe



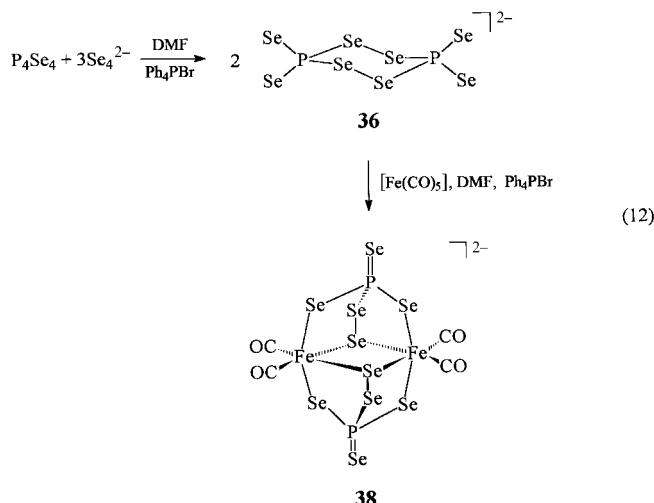
von der Spitze des P₄S₁₀-Adamantangerüsts entfernt. Zentraler Bestandteil des Moleküls ist ein gewellter P₃S₃-Ring; die darin integrierten Thiophosphatgruppen wirken nunmehr als Chelatbildner.^[77]

Das einzige molekulare Beispiel für einen Komplex mit der PSe₄-Baueinheit ist bisher [W(=Se)(PSe₄)(PSe₂)]²⁻ **25**.^[43] Die Verbindung ist aus glasigem P₄Se₄ und (Ph₄P)₂[WSe₄] zugänglich [Gl. (11)]. Sie enthält neben dem side-on koordinierten PSe₂-Liganden eine zweizähnige PSe₄-Gruppe (siehe Abb. 5),



die durch oxidative Se-Addition an dreiwertigen Phosphor gebildet werden müssen.

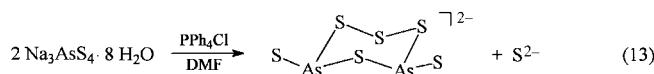
Die Nutzbarkeit von Selenophosphaten als Liganden wird durch das in Substanz isolierbare cyclische Phosphorselenid **36** belegt, das mit [Fe(CO)₅] zu dem Fe^{II}-Zweikernkomplex **38** reagiert [Gl. (12)].^[78] In diesem ist zwar die ursprüngliche



Geometrie um das P-Atom erhalten geblieben, aber aus der Stoffbilanz folgt, daß im Laufe der Reaktion Selen aus **36** freigesetzt wird, das sich offensichtlich in den beiden Perselenophosphatliganden von **38** wiederfindet.

3.2. Dichalkoarsenat(III)-Komplexe

Ausdruck der offensichtlichen Labilität von fünfwertigem Thioarsenat sind die Komplikationen, die bei dem Versuch auftreten, Na₃AsS₄-Hydrat in ein in organischen Solventien lösliches Salz zu überführen: Unter Sulfid-Verlust bildet sich ein zu **35** (für X=S) isomerer Sechsrings (39) [Gl. (13)].^[79] Dieser enthält zwei verschieden lange Schwefel-Segmente und zwei As^{III}-Zentren. Im Gegensatz hierzu scheinen Lösungen von SbS₄³⁻ in Ethyldiamin hinreichend beständig zu sein.^[69]



Während **39** noch nicht auf seine Ligandenfähigkeit geprüft wurde, reagiert das cyclische Dianion **35** (X=Te) mit [Fe(CO)₅] zu **40** [Gl. (14)], das strukturell **38** ähnelt (Abb. 7).^[73] Auch bei dieser Reaktion wird also entgegen der ursprünglichen Stöchiometrie ein Dichalko-Seitenarm gebil-

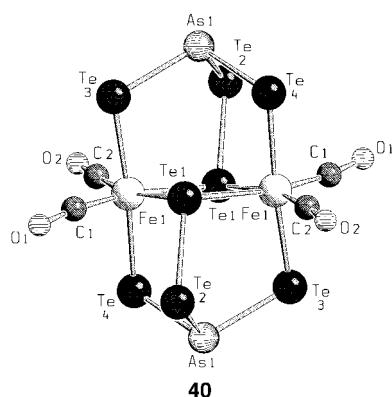
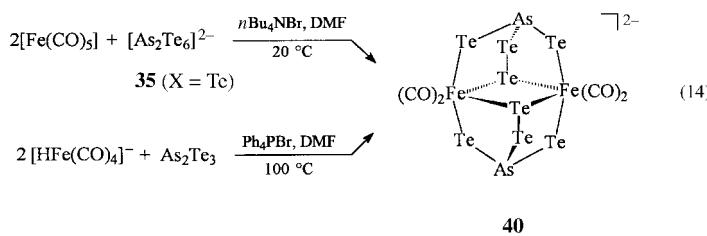
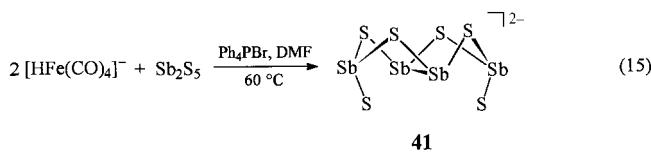


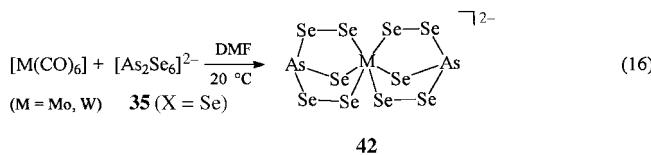
Abb. 7. Struktur des Dianions von $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-40}$ im Kristall.^[73]

det. Interessanterweise entsteht die gleiche Verbindung bei der Reduktion von As_2Te_3 -Glas mit $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ [Gl. (14)], was zeigt, daß binäre E/X-Phasen auch durch nucleophile Übergangsmetallkomplexe in gemischte anionische Käfigliganden überführt werden können.

Bei der Reduktion von Sb_2S_5 mit dem gleichen Carbonylreagens wird dagegen kein neuer Komplex erhalten, sondern „nur“ der neue Hauptgruppenelementcluster $[\text{Sb}_4\text{S}_6]^{2-}$ **41** mit einer ungewöhnlichen Konformation der SbS -Flügelspitzen [Gl. (15)].^[80]



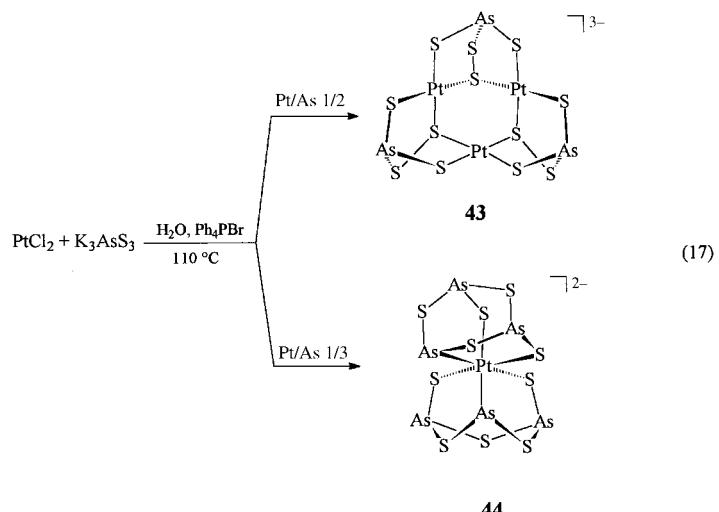
Im Prinzip wird bei Reaktionen nach Gleichung (14) und (16) (siehe unten) die trigonale As^{III} -Pyramide erhalten, was bedeutet, daß durch partielle Zersetzung des Liganden freigesetztes Chalkogen zur Bildung neuer X-X-Bindungen verwendet wird. Ungewöhnlich große Se/Metall-Verhältnisse liegen in den Komplexen **42** vor, die durch komplett Decarbonylierung von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) unter milden Bedingungen zugänglich sind [Gl. (16)].^[81] Auffallend ist die



coaxiale Anordnung der beiden AsSe_5 -Käfige, die durch schwache Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden

Se-Atomen ($\text{Se} \cdots \text{Se}$ 2.702–3.017 Å) erklärt werden könnte. Der in den Gleichungen (12), (14) und (16) vorgestellte Reaktionstyp ähnelt im Prinzip der oxidativen Decarbonylierung von Carbonylmetallkomplexen durch Polyselene und -telluride.^[75] Allerdings bedingt der Einbau des dreiwertigen Arsens in einen MX_4 -Fünfring die Schaffung einer Verzweigungsstelle und damit eine veränderte elektronische Situation für das Zentralmetall.

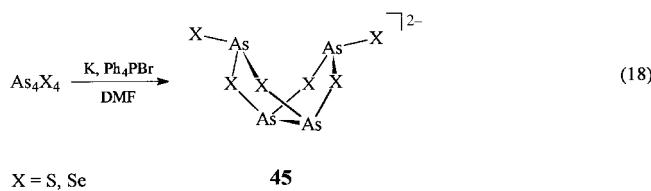
Daß AsS_3^{3-} -Bausteine unter Hydrothermalbedingungen außer zu Kondensationsreaktionen auch zur Bildung diskreter Cluster fähig sind, ist in Gleichung (17) gezeigt. In



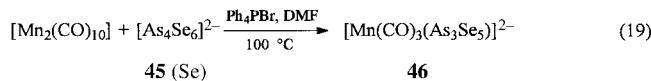
Abhängigkeit vom Pt/As-Verhältnis werden aus PtCl_2 und K_3AsS_3 $[\text{Pt}_3(\text{AsS}_4)_3]^{3-}$ **43** und $[\text{Pt}(\text{As}_3\text{S}_3)_2]^{2-}$ **44** gebildet, die sich in ihren Pt-Oxidationsstufen unterscheiden.^[82] Dominierendes Strukturelement in **43** (planar umgebenes Pt^{II}) sind drei AsS_4 -Gruppen des Typs **VIA**. Die Struktur von **44** lässt sich durch zwei As_3S_3 -Ringe beschreiben, die mit einem der Arsenatome sowie zwei zusätzlichen Schwefelatomen ein Pt^{IV} -Zentrum oktaedrisch umgeben. Dies könnte auf eine mögliche Beteiligung von *cyclo*- $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ **27** hinweisen, das dann von dem ursprünglich vorliegenden Pt^{II} zu $[\text{As}_3\text{S}_5]^{3-}$ und Sulfid reduziert würde.^[82]

3.3. Stabilisierung von Käfiganionen in Carbonylmetallkomplexen

Gemischte Clusteranionen, in denen das Realgar-Grundgerüst noch zu erkennen ist, sind die $[\text{As}_4\text{X}_6]^{2-}$ -Verbindungen **45**^[54, 71b, 83] [Gl. (18)]. Die zusätzlich zu den freien Elektronenpaaren des Käfigs vorhandenen nucleophilen AsX -Flügelspitzen sollten die Reaktivität verstärken. In der Tat lassen die Reaktionen von **45(Se)** mit Carbonylübergangsmetallkomplexen auf eine gewisse Mittelstellung der Reaktivität zwischen denen von Polychalkogeniden^[9c, 75] und klassischen Zintl-Anionen wie E_7^{3-} ^[84] schließen, da je nach verwendetem Carbonylkomplex neben M-X- auch M-E-Bindungen gebildet werden.



In die bisherigen Untersuchungen wurde lediglich $[\text{As}_4\text{Se}_6]^{2-}$ **45(Se)** einbezogen, das mit $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ den Cluster **46** liefert [Gl. (19)]. Dessen Molekülgerüst (Abb. 8)



lässt sich formal vom Realgar-Käfig ableiten, indem man ein As-Atom durch ein $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment ersetzt.^[73] Somit enthält **45(Se)** bereits den Großteil der erforderlichen Bauteile, da nur die Eliminierung von terminalem „AsSe“ nötig scheint, und

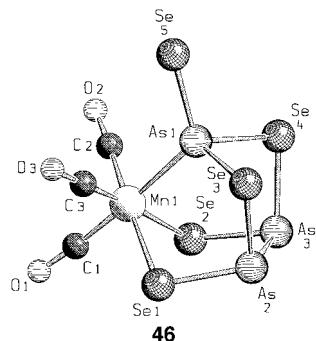


Abb. 8. Struktur des Dianions von $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{-46}$ im Kristall.^[73]

der Ringschluß durch Koordination von As1 an Mn1 bewerkstelligt wird. In **46** sind die As-Se-Abstände drei Kategorien zuzuordnen. Der Abstand As1-Se5 ist dabei mit 2.254(4) Å um 0.07 Å kürzer als der Abstand As2-Se1 und um 0.16 Å kürzer als der Abstand As1-Se3. Der mittlere Abstand von 2.354(4) Å ist gut mit As-Se-Einfachbindungen vereinbar. Insgesamt ist der Ligand als 6e-Donor mit der Formalladung -3 zu sehen, was zu einem Mn^1 -Zentrum mit 18 Valenzelektronen führt.

Auch die Komplexe **47**^[73] und **48**^[81], die durch oxidative Decarbonylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) mit **45(Se)** zugänglich sind [Gl. (20)], lassen sich von bekannten E/X-Käfiggrundstrukturen ableiten: Sie gehören zu dem Typ metallsubstituierter E_4X_3 -Käfige, in denen ein basales E-Atom durch ein ML_n -Fragment ersetzt ist (siehe Abschnitt 4.2). In **47** und **48** teilen sich nun zwei As_3Se_3 -Bauelemente ein Metallzentrum als gemeinsame Ecke. Von den denkbaren Konformationen sind nur diejenigen mit benachbarten As-Atomen realisiert, wobei sich **47** und **48** jedoch leicht in der Anordnung dieser Atome unterscheiden (Abb. 9). Keine Erklärung gibt es für die vergleichsweise kurzen As-As-Abstände (z. B. 2.381(4) Å in **47**) innerhalb der Käfigliganden (siehe Tabelle 3).

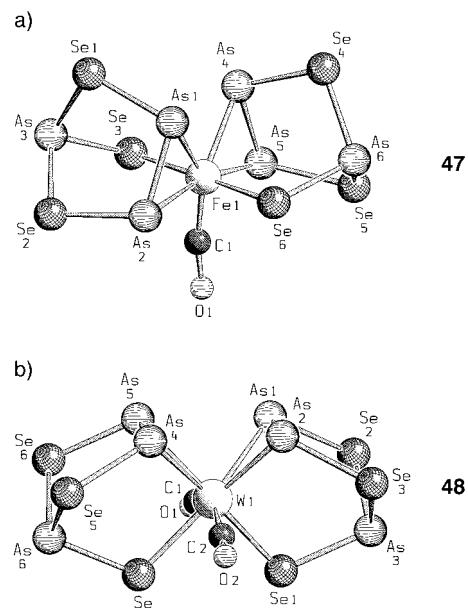
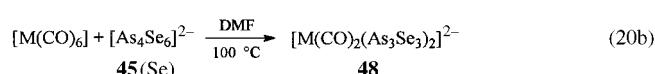
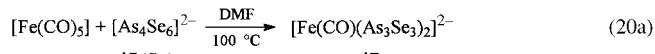
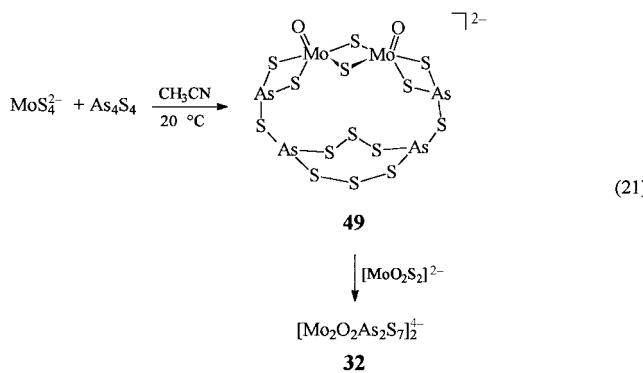


Abb. 9. Die unterschiedlichen Konformationen der As_3Se_3 -Käfige in a) **47**^[73] und b) **48**^[81] in Schakal-Darstellungen. Gegenion in den kristallographisch untersuchten Salzen: Ph_4P^+ .

Der Komplex **47** ist auch durch Reduktion von As_4Se_4 mit $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ in DMF bei 100°C zugänglich. As_2Te_3 wird dagegen unter den gleichen Bedingungen zu **40** umgeformt [siehe Gl. (14)], was eventuell mit den unterschiedlichen Strukturen der binären Phasen zu tun haben könnte. Die Umwandlung der As_3Se_3 -Käfige in **48** in Polyselenidarsenat-(III)-Liganden vom Typ **VIIb** in **42** gelingt durch Reaktion mit rotem Selen, wobei CO eliminiert wird [Gl. (20b)]. Oxidative Addition von Se an Arsen zum Strukturtyp **V** wird also nicht beobachtet; vielmehr werden sämtliche As- durch Se-Atome substituiert, wodurch der Verzweigungsgrad im Käfig sinkt.^[81]

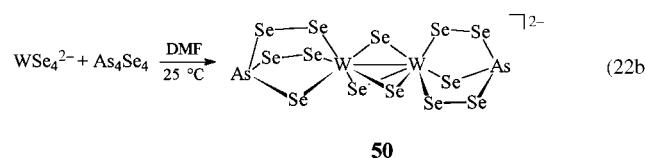
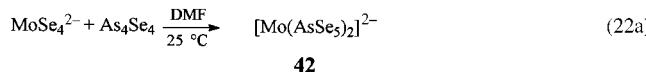
3.4. Käfigbausteine auf der Basis von Tetrathio- und Tetraselenometallaten

Neutrale Käfigmoleküle wie As_4S_4 lassen sich durch Alkalimetallchalkogenide in gemischte E/X-Clusteranionen überführen.^[4] Ähnlich nucleophil wirken Tetrathio- und Tetraselenometallate. Die erste Reaktion in diesem Sinn war die Umsetzung von MoS_4^{2-} mit As_4S_4 [Gl. (21)], deren Produkt **49** eine Kombination aus dem Komplexfragment $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ und einem $\text{As}_4\text{S}_{12}^{4-}$ -Chelat ist.^[48] Die Herkunft der Sauerstoffliganden ist unklar. Die nahe Verwandtschaft zu Komplexen



mit Sulfosalzbauelementen zeigt die Reaktion von **49** mit $[\text{MoO}_2\text{S}_2]^{2-}$, in der überschüssiger Schwefel eliminiert wird.^[48] In dem höchstwahrscheinlich ringförmigen **32** könnten dann $\text{As}_2\text{S}_3^{4-}$ -Glieder **29** die Rolle von vierzähligen Chelatliganden übernehmen (siehe Schema 6).

Die Tetraselenometallate MSe_4^{2-} ($\text{M} = \text{Mo, W}$) bilden mit As_4Se_4 dagegen die Cluster **42** ($\text{M} = \text{Mo}$) und **50** [Gl. (22)], die beide AsSe_3^{3-} -Liganden enthalten, sich aber in den



Oxidationsstufen der Metalle unterscheiden. Im zweikernigen Wolfram(v)-Komplex **50** verknüpft ein $\text{W}_2\text{Se}_3^{4+}$ -Kern die „terminalen“, leicht gegeneinander verdrillten Käfigliganden.^[85] Eine alternative Synthese von **42** ($\text{M} = \text{Mo}$) ist in Gleichung (16) beschrieben. An dieser Stelle sei nochmals an die Reaktion von WSe_4^{2-} mit P_4Se_4 erinnert, die zum gleichen Typ wie die Reaktionen (22) gehört, jedoch ein grundverschiedenes Ergebnis liefert [Gl. (11)].

4. Die Aktivierung von neutralen Käfigmolekülen

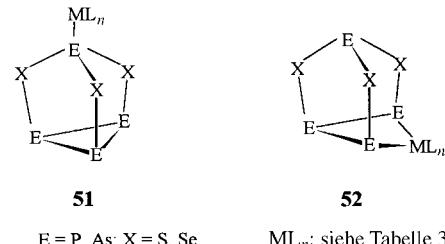
Bei den gemischten neutralen Hauptgruppenelementclustern ist vor allem die Koordinationschemie der Käfigmoleküle E_4X_n ($n = 3, 4$; $\text{E} = \text{P, As}; \text{X} = \text{S, Se}$) untersucht worden.^[38, 86] Anders als bei den gemischten Komplexanionen lassen sich bei diesen mit reaktiven Übergangsmetallkomplexen unter schonenden Bedingungen „Primärkomplexe“ isolieren, d.h. durch Lewis-saure Komplexfragmente oder periphere, sterisch anspruchsvolle Gruppen aus metallorganischen Komponenten oder mehrzähligen Phosphanchelaten stabilisierte intakte anorganische Käfige. Ihre Stabilität hängt von den Reaktionspartnern und -bedingungen ab, was sich in den unterschiedlichsten Fragmentierungsmustern unter Bildung verschieden großer Ligandenbruchstücke äußert. Da es nahe liegt, daß alle Fragmentierungsreaktionen über Primärprodukte ablaufen, sollen diese zuerst behandelt werden.

4.1. Primärkomplexierung

4.1.1. E_4X_3 -Käfige ($\text{E} = \text{P, As}; \text{X} = \text{S, Se}$) als Liganden

E_4X_3 -Verbindungen liegen als vom Tetraeder abgeleitete molekulare Käfige vor.^[86] Die durch Zusammenschmelzen der Elemente leicht zugänglichen Verbindungen sind in organischen Solventien hinreichend löslich, vor allem aber enthalten sie unterschiedlich reaktive nucleophile Zentren.

Apicale Koordination an P_4X_3 ($\text{X} = \text{S, Se}$) zum Komplextyp **51** lässt sich für sterisch anspruchsvolle, Lewis-saure Komplexfragmente wie $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)^[87] und $[(\text{np}_3)\text{M}]$



($\text{M} = \text{Ni, Pd}$)^[88] nachweisen. Dieses Koordinationsmuster ist vereinbar mit der Elektronenstruktur von P_4S_3 , die für das apicale Phosphoratom Donoreigenschaften erwarten lässt, die denen von tertiären Phosphanan vergleichbar sind, während sich die basale P_3 -Einheit wie P_4 verhalten sollte.^[89] Tatsächlich sind Kantenöffnungen für P_4 ^[90] und As_4 ^[30] typisch, was im Fall von P_4S_3 unter oxidativer Addition von Ir^+ - oder Pt^0 -Metallkomplexfragmenten zum Komplextyp **52** führt.^[91] Die elektronisch ungesättigten Produkte dimerisieren oder trimerisieren zu stabilen Verbänden (siehe Schema 7).

Wesentlich schwieriger realisierbar scheint die Totalkomplexierung von As_4S_3 zu sein, denn bis jetzt konnten nur je ein Beispiel für η^1 - (**51d**)^[92] und η^2 -Koordination (**52c**)^[31] nachgewiesen werden (Tabelle 3). Sowohl apicale Koordination als auch Einschub in die Basis ändern wenig an den Abständen im E_4X_3 -Käfig, wenn man von der deutlich verlängerten aufgebrochenen E-E-Bindung absieht.

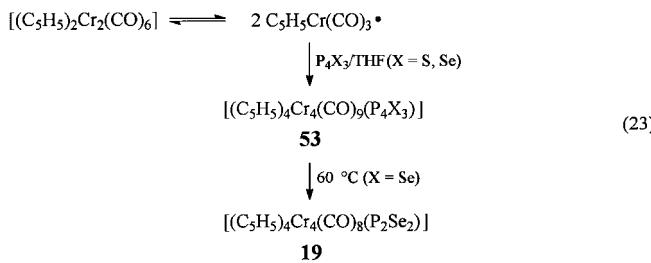
Merkwürdigerweise existiert für ein bestimmtes Metallkomplexfragment jeweils nur ein Komplextyp. Daher ist bisher nicht bekannt, ob es einen Zusammenhang zwischen den beiden Koordinationsformen **51** und **52** gibt, z.B. in Form einer Metallwanderung von der Spitze zur Basis, und welche Rolle die X-Atome dabei spielen. Ein wichtiger Schritt wäre der Nachweis einer Koordination an die Brückenschwefelatome, die schon deswegen zu erwarten wäre, weil sich auch S-Liganden hervorragend als Nucleophile gegenüber 16e-Komplexfragmenten eignen.^[93] Einen Hinweis auf die Beteiligung der Schwefelbrücken liefert die spektroskopisch gesicherte Addition von bis zu vier $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Mo, W}$) an P_4S_3 , allerdings fehlt hierfür noch die strukturelle Bestätigung.^[86]

Wenig untersucht ist bisher die Rolle von metallorganischen Radikalen bei der Käfigaktivierung. Ein erstes Beispiel ist die Reaktion von P_4X_3 ($\text{X} = \text{S, Se}$) mit aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ gebildeten $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Radikalen [Gl. (23)]: Die Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Cr}_4(\text{CO})_9(\text{P}_4\text{X}_3)]$ ($\text{X} = \text{S, Se}$,

Tabelle 3. E-E- und E-X-Abstände in Komplexen mit $E_4X_{4(3)}^-$ - und E_3X_3 -Bauelementen und in den anorganischen Käfigvorstufen.

Komplex	$n^{[a]}$	$d(E-E)$ Å	$d(E \cdots E)$ Å	$d(E_{\text{bas}}-X)$ Å	$d(E_{\text{ap}}-X)$ Å	Lit.
$[(CO)_3Mo(P_4S_3)] \mathbf{51a}$	0	2.24(1)		2.12(4)	2.13(1)	[87]
$[(np_3)Ni(P_4S_3)] \mathbf{51b}$	0	2.23(1)		2.09(1)	2.12(1)	[88a]
$[(np_3)Ni(P_4Se_3)] \mathbf{51c}$	0	2.21(1)		2.238(5)	2.280(3)	[88b]
$[(CO)_3Cr(As_4S_3)] \mathbf{51d}$	0	2.484(5)		2.21(1)	2.21(1)	[92]
$[IrCl(CO)(P_4S_3)(PPh_3)]_2 \mathbf{52a}$	1	2.265(5) ^[c]	3.055(5)			[91a]
$[Pt(P_4S_3)(PPh_3)]_3 \mathbf{52b}$	1	2.22(1)	3.03(3)	2.11(2) ^[c]	2.10(2) ^[c]	[91b]
$[(C_5Me_4Et)Co(CO)(As_4S_3)] \mathbf{52c}$	1	2.470(1)	3.251(4)	2.209(4), 2.263(3) ^[b]	2.252(4)	[31]
$[(C_5H_5)_4Cr_4(CO)_9(P_4S_3)] \mathbf{53a}$	3	2.201(5) ^[c]		2.001(4) ^[d]		[94a, c]
$[(C_5H_5)_4Cr_4(CO)_9(P_4Se_3)] \mathbf{53b}$	3	2.237(5) ^[c]		2.250(3) ^[d]		[94b]
$[(C_5Me_4Et)Co(CO)(As_4S_4)] \mathbf{54a}$	1	2.519(6)	3.714(6)	2.252(7) ^[c]		[31]
$[(\text{triphos})Rh(P_3S_3)] \mathbf{57a}$		2.165(6)				[100]
$[(\text{triphos})Ir(P_3S_3)] \mathbf{57b}$		2.164(7)				[100]
$[(\text{triphos})Rh(P_3Se_3)] \mathbf{57c}$		2.15(1)				[100]
$[Fe(CO)(As_3Se_3)_2]^{2-} \mathbf{47}$		2.381(4)		2.403(5) ^[c]	2.358(5) ^[c]	[73]
$[W(CO)_2(As_3Se_3)_2]^{2-} \mathbf{48}$ (M = W)		2.356(7) ^[c]		2.440(7) ^[c]	2.354(8) ^[c]	[81]
P_4S_3		2.23(1)		2.09(1)	2.09(1)	[105]
P_4Se_3		2.22(1)		2.24(1)	2.24(1)	[106]
As_4S_3		2.45(1)		2.20(1)	2.22(1)	[107]
As_4S_4		2.569(1) ^[e]		2.237(2) ^[c]		[2, 28]
$As_4Se_4^{[e]}$		2.57(1)		2.38(1)		[108]

[a] Zahl der Kantenöffnungen. [b] Metallkoordiniertes As. [c] Mittelwert. [d] P-X_{terminal}. [e] Strukturdaten zu As_4Se_3 liegen nicht vor.^[109]



53a, X = Se, **53b**) erfordert den Bruch von P-P- und P-X-Käfigbindungen. Da eine P-P-Bindung neu gebildet wird, so daß alle P-Atome miteinander verknüpft sind, liegt nunmehr ein zentraler P_4S -Ring vor, wie für **53a** in Abbildung 10

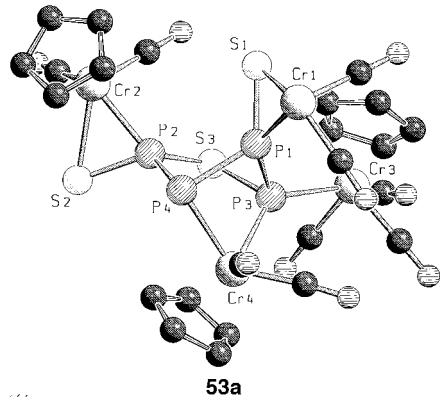


Abb. 10. Molekülstruktur von $[(Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4S_3)] \mathbf{53a}$ ^[94] im Kristall. Der Cp-Ring an Cr1 ist weggelassen.

gezeigt.^[94] Die Cr-Zentren sind entweder direkt an diesen Ring oder an die peripheren P/X-Gruppen koordiniert. Erwartungsgemäß sind **53a,b** thermisch nicht stabil, was zu einer ganzen Serie von Fragmentierungsprodukten führt (siehe unten). Erstes isolierbares Zwischenprodukt ist bei **53b** $[(C_5H_5)_4Cr_4(CO)_8(P_2Se_2)] \mathbf{19}$ [siehe Gl. (23) und Abb. 4].

Von den zahlreichen anderen bekannten, vom P_4 -Tetraeder abgeleiteten Phosphorsulfiden liegen nur wenige Untersuchungen vor. So leidet das System $P_4S_7/[Mo(CO)_6]$ unter der Schwerlöslichkeit des Eduktkäfigs und der Lichtempfindlichkeit der Produkte.^[86]

4.1.2. Komplexe mit As_4S_4 -Liganden

Während das Koordinationsverhalten der E_4X_3 -Käfigmoleküle bereits relativ gut untersucht ist, liegen über E_4X_4 -Verbindungen^[95] vergleichsweise wenige Ergebnisse vor. Ein erster Hinweis auf die mögliche Aktivierung des gesamten Realgar-Moleküls durch einen Komplex ist die Insertion von „ $Cp^*Co(CO)$ “ (aus $[(Cp^*Co(CO))_2]$) in eine der beiden As-As-Bindungen zu $[(Cp^*Co(CO))As_4S_4]$ **54a** (Abb. 11).^[31] Wie bei den E_4X_3 -Komplexen vom Typ **52** bewirkt der Einschub des Co-Komplexfragments eine Vergrößerung des betreffenden As-As-Abstands und eine Aufweitung der damit verbundenen Winkel; die restlichen Abstände gleichen denen im freien Liganden (Tabelle 3). Allerdings handelt es sich bei **54a** nur um ein Nebenprodukt [die Hauptprodukte sind **14–17**, vgl. Gl. (5)]; das gleiche gilt für den aus $[(Cp^*_2Ir_2(CO)_3)]$ und As_4S_4 zugänglichen homologen Komplex $[(Cp^*_2Ir(CO))As_4S_4]$ **54b**.^[96] Die planmäßige Aktivierung von Realgar durch koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexfragmente und die

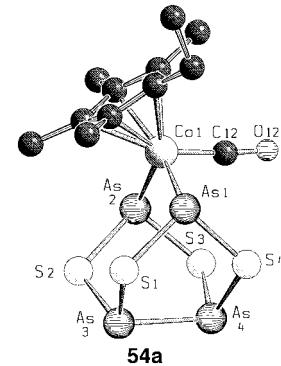


Abb. 11. Molekülstruktur von $[(C_5Me_4Et)Co(CO)(\eta^2-As_4S_4)] \mathbf{54a}$ im Kristall.

Nutzung der neuen Komplexe in der metallorganischen Synthese bleiben somit ein erstrebenswertes Ziel.

Einen um zwei Metallatome vergrößerten As_4S_4 -Käfig erhält man mit $[\text{Cp}_2^*\text{Ru}_2\text{As}_4\text{S}_4]$ **55** (Abb. 12) aus der Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$ und $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ ^[97] in siedendem Decan.

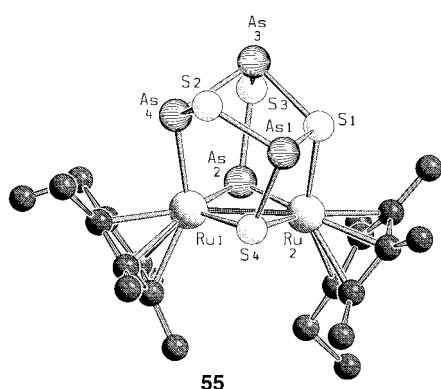
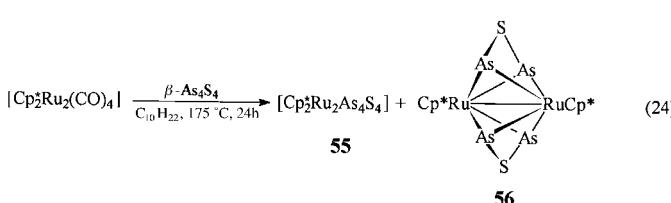


Abb. 12. Molekülstruktur von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2\text{As}_4\text{S}_4]$ **55** im Kristall.

[Gl. (24)]. Als Neben- und „klassisches“ Fragmentierungsprodukt entsteht **56**.^[98] Ein Vergleich der As-S-Verknüpfungen in **55** mit denen in den bekannten As_4S_4 -Formen ergibt



eher eine strukturelle Beziehung zu dem äußerst seltenen As_4S_4 (II),^[99] da in diesem Fall lediglich die beiden Cp^*Ru -Fragmente in die Bindungen $\text{As}_2\text{-As}_4$ und $\text{As}_2\text{-S}_4$ eingeschoben werden müssten (Abb. 13). Da eine Phasenumwandlung von $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ in As_4S_4 (II) ausgeschlossen wurde,^[28] dürfte **55**

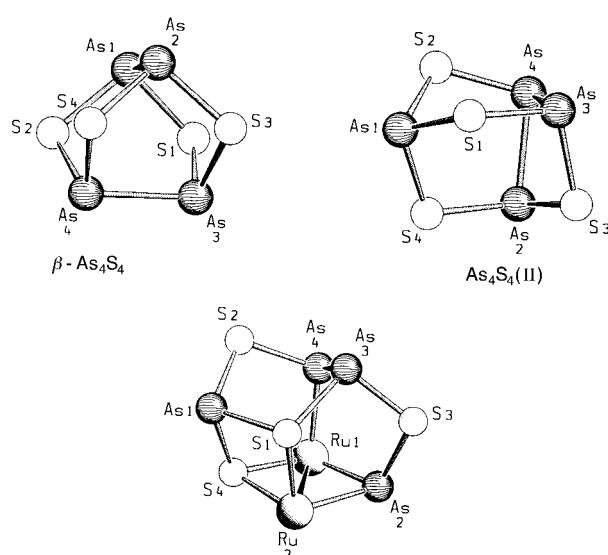


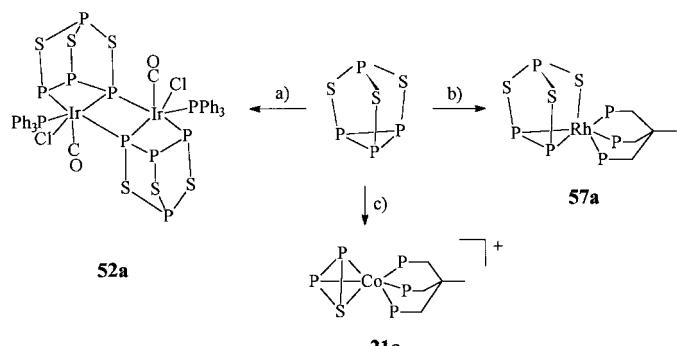
Abb. 13. Vergleich der Molekülstrukturen von $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ ^[2] und As_4S_4 (II)^[99] mit dem Kern von **55** (unten) in Schakal-Ansichten.

wohl eher ein Rekombinationsprodukt aus intermediär gebildeten kleineren Bausteinen sein. In diesem Sinn lässt sich auch die Bildung von **55** aus den schwefelärmeren Phasen As_4S_3 und As_2S_3 interpretieren.^[98]

Die sandwichartige Struktur von **56** ist ein Ergebnis der coplanaren Anordnung der beiden As_2S -Liganden, deren As-Atome ein angenähertes Quadrat beschreiben, mit eventuell schwach bindenden Wechselwirkungen (Abstände 2.824(2)–3.065(4) Å). Die strukturelle Verwandtschaft zu $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2(\mu\text{-As}_2)_2]$ **13** (siehe Schema 4) ist offensichtlich,^[30] allerdings sind S-Insertionen in As-As-Bindungen bis jetzt noch nicht beschrieben worden.

4.2. Metallsubstituierte E_4X_3 -Käfige

Formaler Ersatz eines P-Atoms in der Basis von P_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) durch ein ML_n -Fragment führt zum Komplextyp $[\text{ML}_n(\text{P}_3\text{X}_3)]$. In der Praxis werden die neutralen Komplexe $[\text{M}(\text{triphos})(\text{P}_3\text{X}_3)]$ **57** durch Umsetzung von $[\text{MCl}(\text{cod})]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; cod = 1,5-Cyclooctadien) mit P_4X_3 ^[100] in Gegenwart von Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan hergestellt (Schema 7). Entscheidend dafür, ob der Käfig nur unter



Schema 7. Exemplarische Darstellung der unterschiedlichen Reaktionsweisen von P_4S_3 . a) Öffnung einer basalen Kante mit $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$; b) Ersatz eines Basisatoms durch Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2/\text{triphos}$; c) Käfigfragmentierung durch $\text{Co}(\text{BF}_4)_2/\text{triphos}$.

Öffnung einer Basiskante (**52a**) eingebaut oder milde zum 3e-Liganden fragmentiert wird (**57**), ist das Zusammenspiel von sterischem Anspruch der Stützliganden (triphos, np₃) und Elektronenkonfiguration des Metalls.^[38] Verwendet man dagegen Co^{II} - oder Ni^{II} -Salze, so werden aus der Basis P_2X - oder P_3 -Fragmente herausgeschnitten und zu η^3 -Liganden umgeformt (**21a**).^[38]

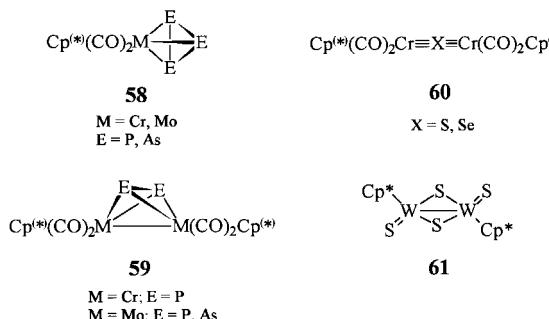
In den Komplexen **57** sind die basalen P-P-Bindungen gegenüber den Eduktkäfigen leicht, aber signifikant verkürzt, was in noch stärkerem Maß für die As-As-Bindungen in den strukturverwandten anionischen As_3Se_3 -Clustern **47** und **48** gilt (siehe Tabelle 3).

As_4S_4 bildet mit (triphos) M^{I} -Komplexen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) unter vergleichbaren Bedingungen die zu **57a** analogen Komplexe $[(\text{triphos})\text{M}(\text{As}_3\text{S}_3)]$ **57b**, das heißt, in diesem Fall sind „AsS“-Eliminierung sowie eine Umlagerung des Käfiggerüsts erforderlich.^[101] Unter Einwirkung von (triphos) M^{II} -Komplexen ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) wird das Realgar-Molekül zu $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-As}_2\text{S})]$ „zerlegt“ ($\text{M} = \text{Co}, \text{21c}$).^[38]

4.3. Fragmentierungs- und Rekombinationsreaktionen in metallorganischen Komplexen

Die Grundidee der Reaktionen von metallorganischen Komplexen mit E/X-Käfigen bestand über viele Jahre darin, unter thermischen Bedingungen möglichst stabile Komplexe zu gewinnen, wobei bewußt Fragmentierungen in Kauf genommen wurden. Als Substrate wurden dimere, CO-haltige Cyclopentadienylkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen oder labilen Metall-Metall-Einfachbindungen eingesetzt. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen gelingt es nunmehr zusehends, Zwischenprodukte zu isolieren und gezielt auf ihren Zerfall zu stabilen Endprodukten zu untersuchen. Dabei werden nicht nur neue Strukturen erhalten, sondern es zeigt sich auch die Bedeutung kleiner gemischter Liganden, die unter geeigneten Bedingungen zu größeren Verbänden rekombinieren.

Dimere des Typs $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2(\text{CO})_{4(6)}]$; ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) reagieren mit $\text{E}_4\text{X}_{3(4)}$ vorzugsweise unter „Entmischung“ der E/X-Komponenten des verwendeten Käfigmoleküls (Tabelle 4, Schema 8). Einzige Ausnahme sind die gemischten



Schema 8. Stabile Endprodukte der Reaktionen von P_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) und As_4S_4 mit $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2(\text{CO})_{4(6)}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Sandwichkomplexe $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$ **18a** und $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{E}_2\text{S}_3]$ **18c, d**. Reaktionsmechanistisch wenig beachtet wurde bisher die Bildung der Metallatetrahedrane **58**, die den einfachsten Fall einer Rekombination atomarer Fragmente widerspie-

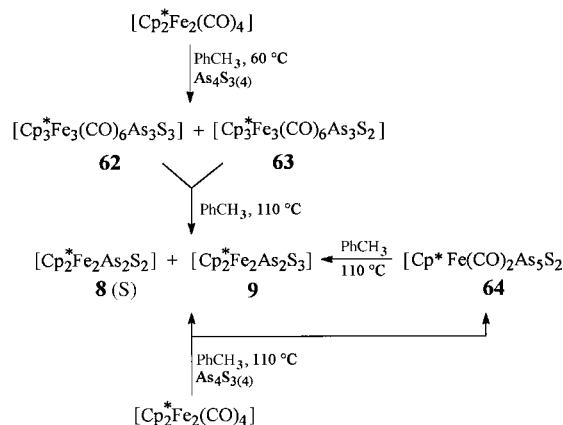
Tabelle 4. Produktspektrum der Reaktionen von $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2(\text{CO})_{4(6)}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{E}_4\text{X}_{3(4)}$.

Reaktionspartner	T [°C]	Zwischenprodukte	E/X-entmischte Endprodukte ^[a]	Lit.
$[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]/\text{P}_4\text{S}_3$	20–60	$[\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\text{CO})_9\text{P}_4\text{S}_3]$ 53a	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{CrP}_3]$ 58a [[Cp(CO) ₂ Cr] ₂ P ₂] 59a [[Cp(CO) ₂ Cr] ₂ S] 60a	[94c]
$[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]/\text{P}_4\text{Se}_3$	60	$[\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\text{CO})_9\text{P}_4\text{Se}_3]$ 53b $[\text{Cp}_4\text{Cr}_4(\text{CO})_8\text{P}_2\text{Se}_2]$ 19	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{CrP}_3]$ 58a [[Cp(CO) ₂ Cr] ₂ P ₂] 59a [[Cp(CO) ₂ Cr] ₂ Se] 60b	[94b]
$[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2(\text{CO})_6]/\text{As}_4\text{S}_4$	20		$[[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{S}]$ 60c	[96]
$[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_2(\text{CO})_6]/\text{As}_4\text{S}_4$	110		$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{CrAs}_3]$ 58b	[96]
$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\text{CO})_6]/\text{P}_4\text{S}_3$	110		$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MoP}_3]$ 58c [[Cp [*] (CO) ₂ Mo] ₂ P ₂] 59b	[34b]
$[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\text{CO})_6]/\text{As}_4\text{S}_4$	100		$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MoAs}_3]$ 58d [[Cp [*] (CO) ₂ Mo] ₂ As ₂] 59c	[34a]
$[\text{Cp}_2^*\text{W}_2(\text{CO})_6]/\text{As}_4\text{S}_4$	110		$[\text{Cp}^*_2\text{W}_2\text{S}_4]$ 61	[32]

[a] Nur bei den in Lit.^[34] beschriebenen Umsetzungen werden auch E/X-gemischte Endprodukte erhalten: $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$ **18a**, $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3]$ **18c** und $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3]$ **18d**.

geln. Als mögliche Zwischenprodukte kommen Komplexe wie **19** und **53** in Frage, die nach Gleichung (23) mit $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ -Radikalen entstehen, aber bei höheren Temperaturen zu **58–60** fragmentieren.^[94] In diesem System konnte erstmals Aktivierung und Abbau eines anorganischen Käfigs von Beginn an verfolgt werden. Wie aktuelle Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zeigen, kann die Fragmentierungs geschwindigkeit durch Verwendung elektronenreicher Liganden (Cp^*) beschleunigt und durch Verwendung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_4\text{S}_4$ -Addukten gebremst werden.

Auch die AsS - und As_2S_3 -Liganden in **8(S)** und **9** [siehe Gl. (4)] stammen nicht direkt aus den anorganischen Käfigen, sondern aus den Zwischenprodukten **62–64** mit sehr unterschiedlichen As/S-Verhältnissen, die durch die 17-e-Komplexfragmente $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ stabilisiert sind und erst in Folgereaktionen unter drastischeren Bedingungen zu stabilen Endprodukten mit relativ kleinen Liganden fragmentieren (Schema 9).^[102] Die Strukturen der Eisenkomplexe **62** und **64**

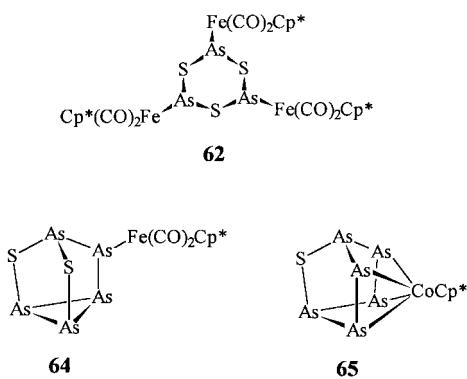


Schema 9. Die stufenweise Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ mit $\text{As}_4\text{S}_3(4)$.

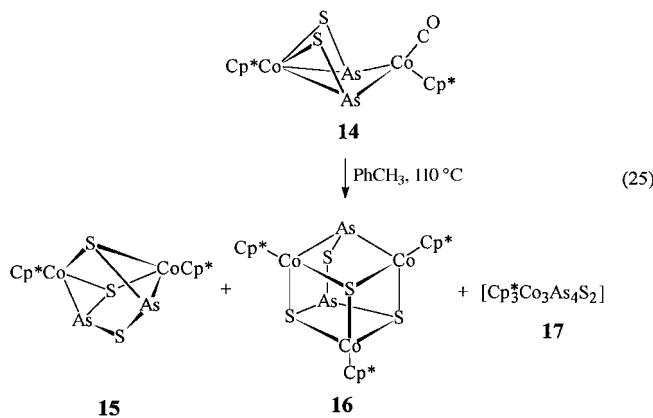
lassen sich durch Analogieschlüsse ableiten: **62** könnte demnach als As-metallierter As_3S_3 -Ring auf *cyclo-As₃S₆³⁻* **27**^[53] zurückzuführen sein, während **64** als metalliertes Derivat aus der Reihe E_4S_3 , E_5S_2^- , E_6S^{2-} und E_7^{3-} formuliert werden kann (vgl. Schema 1).

64 gehört zur strukturell charakterisierten Substanzklasse der Zintl-Ion-Komplexe $[\text{P}_7\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]$,^[11a] $[(\text{P}-\text{H})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}]^2$,^[11b] und $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^3$.^[103] Ein weiteres Mitglied dieser Familie ist der Co-Komplex **65**,^[104] in dem formal zwei As_4S_3 -Schwefelbrücken durch As^- ersetzt sind. Da auch die Basis unter As-As-Bindungsspaltung mit einbezogen ist, ist das Cp^*Co -Fragment insgesamt über vier As-Atome gebunden und erreicht dadurch Edelgaskonfiguration.

65 stammt aus dem durch Zusatz von „ $\text{Cr}(\text{CO})_5$ “ modifizierten System $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2(\text{CO})_2]/\text{As}_4\text{S}_4$, dessen Produkte



in Gleichung (5) zusammengefaßt sind. Intermediär gebildete As₄S₄-Cr(CO)₅-Addukte verändern das Produktspektrum derart, daß in erster Linie As-reiche Verbindungen wie **65** oder [Cp₂*Co₂As₆]^[30] gebildet werden. In der ursprünglichen Reaktionssequenz nach Gleichung (5) kommt dem Komplex **14** die Schlüsselrolle zu, da die kontrollierte Thermolyse seiner Lösungen in Toluol bei 110 °C Produkte mit veränderter As/S-Stöchiometrie und -Konnektivität liefert [Gl. (25)].



Der arsenreichere Cluster **17** dient offensichtlich zum an nähernden Ausgleich der As/S-Stoffbilanz.^[31] Damit gelang erstmals der Nachweis des Aufbaus neuer metallorganischer Käfigverbindungen durch Rekombination kleinerer Ligandenbruchstücke.

In gewisser Weise spiegelt sich in diesem Verhalten die Selbstkondensation von Metathioarseniten wider. In Übereinstimmung hiermit gehen dem Ru-Cluster **55** CO-haltige Zwischenprodukte mit kleineren anorganischen Baueinheiten voraus, die jedoch noch der strukturellen Klärung bedürfen.^[98]

5. Zusammenfassung und Ausblick

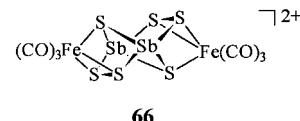
Die Chemie gemischter Liganden aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe ist ein rasch expandierendes, modernes Arbeitsgebiet, das von zweiatomigen, im freien Zustand instabilen oder nicht existenten Liganden bis zu Polymerverbindungen in natürlichen und synthetischen Festkörpern reicht. Zwischen diesen angesiedelt finden sich anionische und

neutrale Hauptgruppenelementcluster, die entweder als Ligandenvorstufen dienen oder (seltener) direkt in Metallkomplexe eingebaut sind.

Diskrete Anionen können zu Festkörpern kondensieren, was durch Metallionen gesteuert werden kann. Räumlich weniger ausgedehnt sind die Verbände, die durch Rekombination von Ligandenbruchstücken zustande kommen. Umgekehrt lassen sich Ausschnitte aus Festkörperstrukturen durch Einführung negativer Ladungen und großer Gegenionen oder metallorganischer Komplexfragmente mit CO- und Cp-Liganden realisieren. Während Hydro- und Solvothermalsynthesen bereits als Standardverfahren zur Herstellung ternärer und quaternärer Phasen fest etabliert sind, wird ihre Übertragung auf lösliche Komplexe anders als bei der Synthese von Polychalkogenidkomplexen^[110] trotz erster Erfolge bisher nur zaghaft betrieben.

Schwerpunkt der Untersuchungen sind Liganden auf As/S(Se)-Basis. Der Einsatz der schwereren Pnictogene Sb und Bi sollte durch die Tatsache stimuliert werden, daß die klassischen Zintl-Anionen Sb^{3-} ^[111] und Sb^{7-} ^[84b] in metallorganische Komplexe eingebaut werden können. Vielversprechende Kandidaten könnten $\text{Sb}_6\text{S}_6^{2-}$ ^[80] $\text{Sb}_{12}\text{Se}_{20}^{4-}$ ^[112] $\text{Sb}_2\text{S}_{15}^{2-}$ ^[113] oder Bruchstücke daraus sein.

Ein erster Schritt in diese Richtung könnte der kationische Cluster $[\text{Fe}_2(\text{Sb}_2\text{S}_6)(\text{CO})]^{2+}$ **66** sein, der nicht nur einen völlig neuen Verbindungstyp darstellt, son-



dern auch eindrucksvoll demonstriert, daß der Phantasie bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden anscheinend keine Grenzen gesetzt sind: **66** entsteht als SbF₆-Salz aus [Fe(CO)₅] und S₈(Sb₂F₁₁)₂ in flüssigem SO₂ durch Sb-Transfer aus dem Anion in einen kationischen Schwefelkomplex.^[114]

Auch wenn das vorgestellte Arbeitsgebiet hauptsächlich durch die Faszination der ungewöhnlichen und überraschenden Strukturen vorangetrieben wird, sollte doch das Verständnis von Reaktionsabläufen ebenfalls ein wichtiges Ziel sein. So sind Metathesereaktionen von gemischten Anionen mit Übergangsmetallhalogenidkomplexen – Gleichung (8) beschreibt das bisher einzige Beispiel für eine solche Reaktion – ein in erstaunlichem Maß vernachlässigten Syntheseweg, auf dem vielleicht sogar intakte Anionencluster in Komplexe eingebaut werden könnten, so daß sich ihr Fragmentierungsmechanismus in Abhängigkeit vom Metallzentrum studieren ließe. Derartige Untersuchungen sind bis jetzt nur für neutrale Käfigmoleküle durchgeführt worden.

Auf radikalisch induzierte Käfigöffnungsreaktionen gibt es nur wenige Hinweise, die sich vor allem auf die 1e-Komplexfragmente $\text{CpCr}(\text{CO})_3$ und $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) gründen. Da dieser Reaktionstyp für Umlagerungen, Rekombinationen zu neuen Liganden, ja sogar Käfigerweiterungen verantwortlich zu sein scheint, sollten vermehrt photochemische Untersuchungen angestellt werden. Dies umso mehr, als hierbei eine lichtinduzierte Umwandlung von Realgar in Pararealgar in Betracht gezogen werden muß, die sogar im festen Zustand stattfindet und bei der As-As-Bindungen gebrochen werden.^[115]

Die in diesem Beitrag vorgestellten eigenen Ergebnisse gehen auf den engagierten Einsatz einer Reihe von Mitarbeitern zurück, denen an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die zahlreichen röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen wurden von Dr. B. Nuber aus den Arbeitsgruppen Prof. Dr. M. L. Ziegler und später Prof. Dr. G. Huttner (Heidelberg) durchgeführt. Besonderen Dank schulde ich Prof. Dr. H. Brunner für die großzügige materielle Förderung dieser Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Des weiteren danke ich Prof. M. M. Kubicki (Dijon) für die Rechnungen an den freien EX-Liganden sowie W. Gabriel und B. Hofmann vom Naturhistorischen Museum Bern für das für den Vortitel zur Verfügung gestellte Photo.

Eingegangen am 14. April,
veränderte Fassung am 3. September 1997 [A226]

- [1] Die Bezeichnung „Sulfosalze“ steht in der Mineralsystematik für komplexe Sulfide und soll die Abstammung von schwefelhaltigen Arsensäuren ausdrücken: C. M. Gramaccioli, *Die Mineralien der Alpen*, Ott, Thun, **1978**, S. 176; F. Klockmann, *Lehrbuch der Mineralogie*, Enke, Stuttgart, **1978**, S. 470.
- [2] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 775; D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1972**, 136, 48.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 206.
- [4] G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 131.
- [5] J. W. Kolis, D. M. Young in *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, **1996**, S. 225.
- [6] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104; A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 169.
- [7] K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.* **1988**, 17, 95.
- [8] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742; A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
- [9] a) A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 245; b) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1613; c) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037.
- [10] M. G. Kanatzidis, J.-H. Chou, *J. Solid State Chem.* **1996**, 127, 186.
- [11] a) G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höne, D. Weber, D. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 63; R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutter, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 238; b) S. Charles, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1540.
- [12] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 818.
- [13] Liganden auf S/N-Basis sind zusammenfassend behandelt in: P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1986**, 5, 607; T. Chivers, F. Edelmann, *ibid.* **1986**, 5, 1661.
- [14] K. Kawaguchi, E. Hirota, M. Ohishi, H. Suzuki, S. Takano, S. Yamamoto, S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 130, 81.
- [15] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 852.
- [16] Programm PM3: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221; M. M. Kubicki, persönliche Mitteilung.
- [17] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042.
- [18] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 245.
- [19] H. Chanaud, A. M. Ducourant, C. Gianotti, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 201; H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1060.
- [20] W. Chen, L. Y. Goh, *Organometallics* **1988**, 7, 2020; C. Bianchini, D. Mani, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3716; J. Amarasekera, E. J. Houser, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *ibid.* **1992**, 31, 1614.
- [21] a) L.-P. Lorenz, W. Pohl, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 11; b) J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1323; c) O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *ibid.* **1997**, 109, 1360 bzw. **1997**, 36, 1303.
- [22] W. Hieber, J. Gruber, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 91; C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1.
- [23] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6505.
- [24] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 117.
- [25] F. Leis, B. Nuber, J. Wachter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] H. Brunner, A. Merz, J. Pfauntsch, O. Serhadli, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2055.
- [27] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, C21.
- [28] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1347.
- [29] M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 460.
- [30] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2367; O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 141.
- [31] H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, J. Wachter, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1627; H. Brunner, H. Kauermann, L. Poll, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 657.
- [32] H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 557.
- [33] A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 798.
- [34] a) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 438; b) H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 339.
- [35] H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 132.
- [36] L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, Z.-Y. Zhou, H. K. Fun, *Mendeleyev Commun.* **1995**, 60.
- [37] O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1145.
- [38] M. DiVaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 259.
- [39] M. DiVaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 183.
- [40] M. DiVaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2230.
- [41] M. DiVaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 330; M. DiVaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **1987**, 6, 351.
- [42] C. Emmerich, G. Huttner, A. Asam, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 71.
- [43] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1486.
- [44] a) W. Nowacki, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **1969**, 49, 109; b) Y. Takeuchi, R. Sadanaga, *Z. Kristallogr.* **1969**, 130, 346.
- [45] a) B. A. Hofmann, *Mineral. Deposita* **1994**, 29, 439; b) F. A. Schaufelberger in *Arsenic in the Environment, Part I* (Hrsg.: J. O. Nriagu), Wiley, New York, **1994**, S. 403.
- [46] M. Palazzi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 3175.
- [47] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1001.
- [48] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7621.
- [49] a) M. Palazzi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 528; b) J. E. Iglesias, F. J. Zuniga, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1977**, 146, 43; c) M. Palazzi, *Ann. Chim.* **1978**, 3, 47.
- [50] A. Edenhalter, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **1976**, 56, 195.
- [51] H. Behrens, L. Glasser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 278, 174.
- [52] J. Angeli, P. Souchay, *C. R. Acad. Sci.* **1960**, 250, 713.
- [53] W. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 19.
- [54] D. M. Smith, C.-W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6682.
- [55] J.-H. Chou, J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4.

- [56] D. Coucouvanis, A. I. Hadjikyriacou, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4317; A. I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *ibid.* **1987**, *26*, 2400.
- [57] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 5.
- [58] A. Edenthaler, T. Peters, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 169.
- [59] T. Matsumoto, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1969**, *129*, 163.
- [60] E. Hellner, H. Burzlaff, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 35.
- [61] P. Engel, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1969**, *129*, 178.
- [62] A. Zemann, J. Zemann, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 1002; M. E. Fleet, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 147.
- [63] Y. Iitaka, W. Nowacki, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1291.
- [64] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1646; B. Eisenmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1764 bzw. **1993**, *32*, 1693.
- [65] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1020.
- [66] P. T. Wood, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 721.
- [67] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 115.
- [68] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 87; W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *ibid.* **1988**, *561*, 139.
- [69] M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4559.
- [70] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 1346.
- [71] a) C. H. E. Belin, M. M. Charbonnel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2504; b) M. Ansari, J. A. Ibers, S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1877.
- [72] C. H. E. Belin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1984**, *298*, 691.
- [73] T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4385.
- [74] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1235.
- [75] J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 195.
- [76] J. H. Chen, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5705; K. Chondroudis, T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1996**, *35*, 840; J. H. Chen, P. K. Dorhout, J. E. Ostenson, *ibid.* **1996**, *35*, 5627; K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1995**, *34*, 5401; K. Chondroudis, T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1996**, *35*, 3451.
- [77] A. H. Cowley, D. Hellert, F. P. Gabbai, F. Olbrich, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3127.
- [78] J. Zhao, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 265.
- [79] K. Wendel, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 979.
- [80] T. M. Martin, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 501.
- [81] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 888.
- [82] J.-H. K. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5372.
- [83] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3130.
- [84] a) S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077; b) U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 217.
- [85] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 710.
- [86] J. G. Riess, *ACS Symp. Ser.* **1983**, *232*, 17.
- [87] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1969**, 536; A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 132.
- [88] a) M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2196; b) *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 373.
- [89] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noddleman, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 669.
- [90] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694; *Organometallics* **1989**, *8*, 841; M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377.
- [91] a) C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 790; b) M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 291.
- [92] G. Roidl, B. Nuber, J. Wachter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] H. Brunner, G. Gehart, J.-C. Leblanc, C. Moise, B. Nuber, B. Stubenhofer, F. Volpati, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 47, zit. Lit.
- [94] a) L. Y. Goh, C. Wei, R. C. S. Wong, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1728; b) *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 209; c) L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, *Organometallics* **1995**, *14*, 3886.
- [95] R. Blachnik, P. Lönnecke, J. Nuß, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1175.
- [96] L. Poll, Dissertation, Universität Regensburg, **1995**, 46.
- [97] β -Realgar ist die metastabile Hochtemperaturmodifikation, die durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 440°C erhalten wird (G. B. Street, Z. A. Munir, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3769 und Lit.^[28]) und die gemeinhin als Substrat Verwendung findet.
- [98] H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, G. Roidl, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 57.
- [99] A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 176.
- [100] M. DiVaira, B. E. Mann, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3725.
- [101] M. DiVaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132*, 37.
- [102] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, *Polyhedron* **1996**, *15*, 573.
- [103] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1032.
- [104] H. Brunner, F. Leis, B. Nuber, J. Wachter, *Organometallics* **1997**, *16*, 4954.
- [105] Y. C. Leung, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 574.
- [106] E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 323; G. R. Bruns, J. R. Rollo, R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1145.
- [107] H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1800.
- [108] T. J. Bastow, H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1739.
- [109] T. J. Bastow, H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 959.
- [110] S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5477; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 821; R. Seidel, R. Kliss, S. Weissgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791; B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1011, 5721; *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 1.
- [111] W. J. Evans, S. J. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1138.
- [112] T. M. Martin, P. T. Wood, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1587.
- [113] P. P. Paul, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3316.
- [114] G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4534.
- [115] D. L. Douglass, C. Shing, G. Wang, *Am. Mineralogist* **1992**, *77*, 1266.