

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

[Cl₇Cu₅(ReS₄)]³⁻, ein sechskerniges Komplexanion mit doppelcubanartiger Struktur

Von Achim Müller*, Erich Krickemeyer und Hartmut Böge

Professor Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

Von Thiometallaten wie MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} gibt es zahlreiche interessante Koordinationsverbindungen^[1], nicht hingegen vom ReS_4^- -Ion, von dem schon seit einiger Zeit einfache kristalline Salze bekannt sind^[2]. Dies ist um so bemerkenswerter, als ReS_4^- wegen der stark reduzierenden S^{2-} -Liganden^[1] an einem Re^{VII} -Zentrum eine vielfältige Koordinationschemie erwarten lassen sollte. Wir konnten jetzt durch Umsetzung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{ReS}_4]$ ^[3] mit CuCl in CH_2Cl_2 in Gegenwart von PPh_3Cl den diamagnetischen schwarzen Cu_5Re -Komplex 1 erhalten, bei dem es sich um die erste Verbindung mit einer doppelcubanartigen Struktur handelt^[4]; 1 wurde durch Elementaranalyse, IR- und

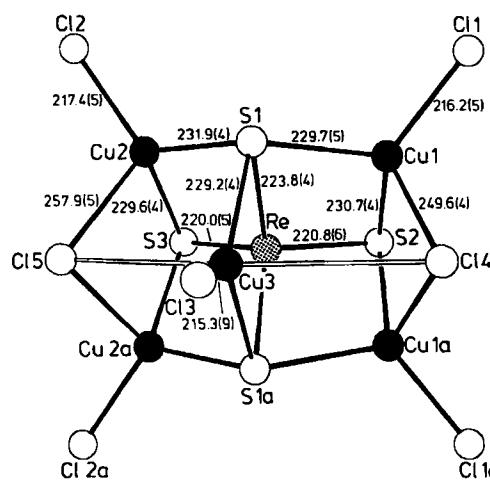


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** mit Bindungslängen in pm. Die Atome Re, S2, S3, Cu3, Cl3 und Cl15 besetzen eine kristallographische Spiegel-ebene. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S-Re-S 106.4(2)–110.8(1), S-Cu-S 104.2(2)–105.8(2), S-Cu-Cl_{ubus} 92.8(1)–100.0(2), S-Cu-Cl_{erm} 119.4(2)–126.7(1), Cl-Cu-Cl 110.2(2), 110.4(2), Re-S-Cu 70.7(1)–72.2(1), Cu-S-Cu 84.4(2)–128.0(2), Cu-Cl-Cu 76.8(2)–79.5(2); weitere Abstände [pm]: Re-Cu 263.8(2), Re-Cu2 263.7(2), Re-Cu3 266.8(4), Cu3···Cl4 331.8(6), Cu3···Cl5 293.9(6).

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

UV/VIS-Spektroskopie^[5] sowie eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] charakterisiert.

$$[\text{PPh}_3]_2[\text{NEt}_4][\text{Cl}_7\text{Cu}_5(\text{ReS}_4)] \quad 1$$

Das Anion von 1 (Abb. 1) hat bei Nichtberücksichtigung der beiden unterschiedlichen Cu₃-Cl-Abstände innerhalb des „Doppelcubus“^[47, 9] C_{2v}-Symmetrie. Mehrere Charakteristika der Struktur des Anions von 1 sind bemerkenswert: Die Anordnung der sechs Metallatome, die annähernd eine basischflächen-zentrierte „Rechteck-Pyramide“ bilden, die sehr kurzen Re-Cu-Abstände (263.7(2)-266.8(4) pm), die Fixierung von Bruchstücken einer zick-zack-förmigen CuCl-Kette (ein CuCl-Molekül und zwei Cu₂Cl₃-Fragmente) sowie schließlich die in rein anorganischen Komplexen relativ seltene Koordinationszahl 4 für Sulfido-Liganden, die die Bildung des „Doppelcubans“ möglich macht. Sie wurde bei MS₄²⁻-Ionen (M = Mo, W) als Liganden bisher nicht beobachtet^[11].

Eingegangen am 30. Mai,
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1795]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
1: 104 350-75-6

- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **93** (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 934; A. Müller, *Polyhedron* **5** (1986) 323; vgl. auch Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4635.

[2] A. Müller, E. Diemann, V. V. K. Rao, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2961. Das früher publizierte $TiReS_4$ (W. Feit, *Z. Angew. Chem.* **44** (1931) 65) ist eine Mischung aus Ti_2S und Re_2S_7 (A. Müller, B. Krebs, *Naturwissenschaften* **53** (1966) 178).

[3] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Penk, D. Rehder, *Chimia* **40** (1986) 50.

[4] **Arbeitsvorschrift:** Eine Mischung aus 0.22 g (0.5 mmol) $[NEt_4][ReS_4]$, 1 g (10.1 mmol) CuCl (wasserfrei) und 1 g (2.7 mmol) PPh_3Cl in 100 mL CH_2Cl_2 (p.a.) wird 2.5 h im geschlossenen Gefäß unter Argon gerührt. Nach Filtration wird das tief rotschwarze Filtrat mit 50 mL *n*-Pentan/Diethylether (1 : 1) versetzt und im geschlossenen Gefäß bei 20°C unter Argon aufbewahrt. Innerhalb von 2-3 d fallen schwarze Kristalle von 1 aus, die abfiltriert, mit H_2O , Isopropylalkohol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 0.18 g (21%). 1 ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie CH_3CN etwas löslich.

[5] IR-Spektrum (Festkörper, Nujol-Verreibung): $\nu = 451/442$ (m, $\tilde{\nu}(ReS)$), 335 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}_{as}(CuCl/S)$); zur Zuordnung vgl. A. Müller, W. Jaegermann, W. Hellmann, *J. Mol. Struct.* **100** (1983) 559. Festkörper-Reflexionspektrum (Cellulose-Verreibung): $\lambda = 700$ (Charge-Transfer $Cu^+ \rightarrow Re^{VII}$), 480, 350 nm (Charge-Transfer $S^{2-} \rightarrow Re^{VII}$).

[6] 1 kristallisiert monoklin ($P2_1/m$, $a = 950.7(7)$, $b = 2453.2(9)$, $c = 1395.1(8)$ pm, $\beta = 99.12(5)^{\circ}$, $V = 3212.7 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angewandt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Schweratommethoden ($R = 0.098$, $R_w = (\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2} = 0.095$ ($1/w = \sigma^2(F_0) + 0.0002 F_0^2$) für 4802 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$); Syntax-P2₁-Diffraktometer; $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51954, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Der Cu-Cl-Abstand im „geschlossenen“ $[Cu_3ReS_4Cl]$ -Cubus (vgl. Abb. 1) ist grob vergleichbar mit dem größeren Cu-Cl-Abstand (276.4(4) pm) in $[Cu_2MoS_4Cl](PPh_3)_2S$ [8] mit Cubanstruktur (vgl. Diskussion in [8] sowie [9]).

[8] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 91.

[9] Mit einem Thiomolybdat-Synthesebaustein können baukastenartig bestimmte Cluster- und Käfigstrukturen synthetisiert werden: ein vollständiger Cubus und Cuben mit einer oder zwei fehlenden Ecken; die letzteren genannte Struktureinheit stellt dann wieder die „Hälfe“ eines anderen präzisionsmagnetischen Käfigsystems dar [10].

[10] A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **76** (1983) L245.