

besteht aus den Hälften zweier unabhängiger Moleküle, die jeweils exakt zentrosymmetrisch sind. Fehlordnung der beiden Amino-H-Atome über vier Positionen mit gleicher Besetzung und gleichem isotropen thermischen Parameter von 0.04 \AA^2 . Die übrigen H-Atome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und mit zugewiesenen, isotropen, thermischen Parametern von $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (des benachbarten C-Atoms für CH_2 und aromatische CH) und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (für CH_3) verfeinert. $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1525$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.1228$, $wR_2 = 0.1858$ (alle Reflexe), $\text{GOF}(F^2) = 0.981$ für 490 Parameter. Programme: Lit. [19]. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101183“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] A. Zinke, W. Hirsch, E. Brozek, *Monatsh. Chem.* **1929**, 51, 205.
- [12] a) J. W. Lown, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 99; b) M. Wainright, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 351.
- [13] C. Näther, Dissertation, Universität Frankfurt, **1994**, zit. in Lit. [14].
- [14] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3870.
- [15] W.-S. Chen, Y.-T. Chen, X.-Y. Wan, E. Friedrichs, H. Puff, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1880.
- [16] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994.
- [17] E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 189.
- [18] Alle Versuche, Diradikal-Intermediate durch Thermolyse in einem ESR-Rohr und anschließende Schockkühlung mit flüssigem N_2 nachzuweisen, waren erfolglos. Der Einsatz von „Spin-Trapping“-Reagentien wurde durch die hohe Reaktivität von **4** verhindert, das mit diesen bereits vor der Thermolyse unspezifisch reagierte. Versuche, Radikal-Intermediate NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen durch den Chemically-induced-dynamic-nuclear-polarization(CIDNP)-Effekt nachzuweisen, schlugen fehl. Dies spricht somit entweder für die Abwesenheit freier Radikale bei der Kupplung oder für ihre extreme Kurzlebigkeit.
- [19] SHELXTL 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), USA, **1994**.
- [20] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, 31 (5), 70.

Verbindungen der Kupfer(i)-halogenide mit Selen und Tellur liegen neutrale, homoatomare Ketten vor, z. B. [Te]^\cdot in CuClTe_2 ^[3] oder sechsgliedrige Ringe, z. B. in CuISe_3 ^[4]. In der Kupfer(i)-halogenidmatrix lassen sich auch heteroatomare Chalkogenketten herstellen, die alternierend Selen und Tellur ([SeTe]^\cdot ^[5]) oder Schwefel und Tellur ([STe]^\cdot ^[6]) enthalten. In $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$ wurden erstmals tellurreiche sechsgliedrige Ringe $\text{Se}_{6-x}\text{Te}_x$ mit $x \leq 3$ im Festkörper nachgewiesen.^[7] Beim Abbau der neutralen Chalkogenketten [STe]^\cdot wurde mit $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ das erste Beispiel für ein Kupferchalkogenidhalogenid mit komplexen Thiotellurat(iv)-Ionen erhalten.^[8] Wie auch $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ^[9] kann man diese Verbindung als Komposit-Verbindung aus Kupfer(i)-iodid und einem Kupferthiometallat auffassen.

Hier berichten wir über die Synthese und die Kristallstruktur von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ **1** sowie über ESR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Verbindung. In ihr konnten erstmals TeS_2^\cdot -Radikalionen neben bisher ebenfalls unbekannten Polychalkogenidionen TeS_2^{2-} nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden. **1** kristallisiert in glänzenden, schwarzen, sehr dünnen quadratischen oder rechteckigen Plättchen. Im Auflicht lässt sich aufgrund des charakteristischen Reflexionsverhaltens die Tendenz zur Zwillingsbildung direkt erkennen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten einer solchen Platte lassen den ausgeprägt zweidimensionalen Aufbau des Feststoffs erkennen. Die Dicken der Schichten liegen deutlich unter 1 μm (Abb. 1). Dennoch konnte die Struktur durch eine Einkri-

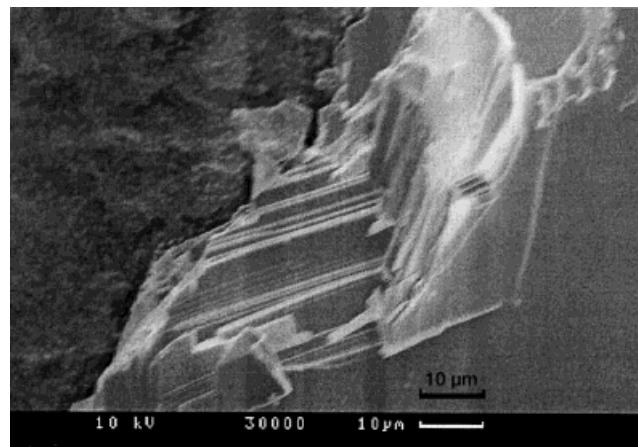


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung 1200fach) der Bruchkante einer Kristallplatte von **1**. Die Dicke der Schichten beträgt deutlich weniger als 1 μm .

TeS₂[·]-Radikalionen in CuBrCu_{1.2}TeS₂**

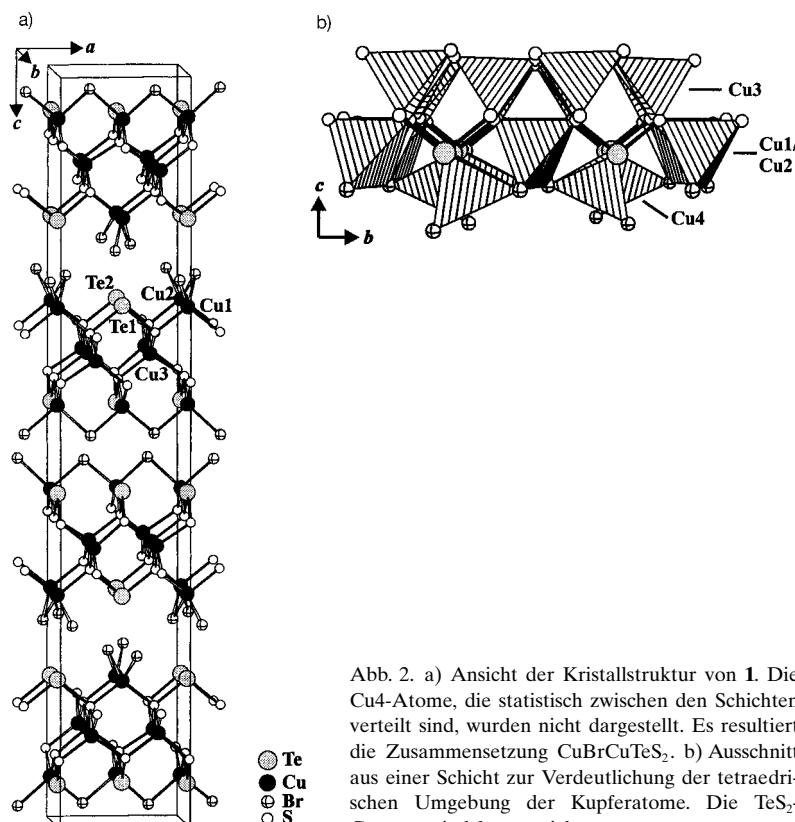
Arno Pfitzner,* Frank Baumann und Wolfgang Kaim*
Professor W. H. E. Schwarz zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer(i)-halogenide haben sich in jüngster Zeit als „feste Lösungsmittel“ für Moleküle von Elementen der 15. und 16. Gruppe bewährt. So konnten neutrale und niedrig geladene Phosphorpolymere z. B. in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ ^[1] bzw. $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$ ^[2] nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden. In

[*] Dr. A. Pfitzner
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
D-57068 Siegen
Fax: (+49) 271-740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.de
Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. F. Baumann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4165
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Deiseroth danken wir für die großzügige Unterstützung.

stallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[10] Der dreidimensionale Aufbau von **1** ist in Abbildung 2a dargestellt. Zur Verdeutlichung des Schichtcharakters sind die Kupferatome Cu4, deren Positionen zwischen den Schichten statistisch zu 20% besetzt sind, nicht dargestellt. Die entlang [001] gestapelten Schichten bestehen aus tetraedrisch koordinierten Kupferatomen. Die Koordinationspolyeder sind $[\text{CuBr}_2\text{S}_2]$ für Cu1 und Cu2 sowie $[\text{CuS}_4]$ für Cu3. Die Cu-S-Abstände für diese Atome betragen 2.288 und die Cu-Br-Abstände 2.512 \AA . Dabei sind die $[\text{CuS}_4]$ -Polyeder in der Mitte der Schichten und die $[\text{CuBr}_2\text{S}_2]$ -Polyeder am oberen und unteren Rand der



Schichten lokalisiert. Weitere Baugruppen sind gewinkelte TeS₂-Gruppen. Nimmt man die Formel CuBrCuTeS₂ an (Abb. 2a), so ergibt sich für diese Baugruppe eine Gesamtladung von -1 . Es handelt sich also um Radikalationen TeS₂⁻.

Die stöchiometrische Verbindung CuBrCuTeS₂ konnte bisher nicht erhalten werden. Formal kann man die Struktur von **1** von dieser hypothetischen Verbindung ableiten, indem zwischen den oben beschriebenen Schichten 0.2 Kupferatome pro Formeleinheit intercaliert werden. Die resultierende Verbindung ist dann als (CuBr)₅Cu₆[TeS₂]₄⁻[TeS₂]⁻ zu formulieren. Sie ist demnach gemischtvalent, die Kupferzentren liegen aber nur in Form tetraedrisch koordinierter Cu⁺-Ionen vor. Die TeS₂⁻- und TeS₂²⁻-Einheiten sind anhand von Röntgenbeugungsdaten, die bei Raumtemperatur erhalten wurden, nicht unterscheidbar. In der Kristallstruktur liegen zwei nahezu identische TeS₂-Gruppen mit Te-S-Abständen von 2.375 Å vor. Die Te-S-Bindungslänge liegt damit in derselben Größenordnung wie die in den [TeS₃]²⁻-Ionen von (CuI)₃Cu₂TeS₃^[8] und von ACuTeS₃ sowie AAgTeS₃ (A = Alkalimetall^[12]). Sie ist aber um ca. 0.11 Å kürzer als in den formal neutralen Chalkogenketten ($_{\infty}^1$ [STe]) in CuXSTe (X = Cl, Br).^[6] Der Grund für dieses zunächst unerwartete Ergebnis ist die Zahl der kovalenten S-Te-Bindungen (eine pro Schwefelatom in TeS₂ und [TeS₃]²⁻, aber zwei in $_{\infty}^1$ [STe]). Der mittlere S-Te-S-Bindungswinkel von 101.9° für [TeS₂]⁻ ist geringfügig größer als in ($_{\infty}^1$ [STe]) und um ca. 3–5° größer als in [TeS₃]²⁻ in (CuI)₃Cu₂TeS₃. Im Unterschied zu den heteroatomaren Polychalkogeniden [S_xSe_{4-x}]²⁻ in α -CsCu(S_xSe_{4-x}) und [S_xSe_{6-x}]²⁻ in CsCu(S_xSe_{6-x})^[13] sind die Positionen der Chalkogenatome in den TeS₂-Gruppen klar unterscheidbar: Tellur

besetzt ausschließlich die zentrale Position und Schwefel ausschließlich die terminalen Positionen.

Der ausgeprägte Schichtcharakter von **1** ist im Aufbau der Kristallstruktur begründet. In der Mitte der jeweiligen Schichten sind die [CuS₄]-Gruppen lokalisiert und an den Rändern die [CuS₂Br₂]-Polyeder. Eine dreidimensionale Ausdehnung der Schichten als reguläre Tetraederstruktur ist aber nicht möglich. So wohl Schwefel als auch Tellur werden von Kupfer koordiniert (Abb. 2b), wobei allerdings die Telluratome „Kationenplätze“ in der Struktur besetzen. So wird der Aufbau einer dreidimensionalen Tetraederstruktur an den Tellurpositionen unterbrochen (Abb. 2b).

Das hier erstmals beschriebene Anion TeS₂⁻ gehört zur großen Gruppe dreiatomiger Radikale mit 19 Valenzelektronen und ²B₁-Grundzustand.^[14] Vergleichsweise stabile Verbindungen mit vorwiegend leichteren Atomen sind das neutrale ClO₂,^[15] das mit S₂O₄²⁻ im Gleichgewicht stehende SO₂⁻,^[16] sowie dessen Homologes SeO₂⁻,^[17] NO₂⁻,^[18] und NF₂⁻,^[19] das Ozonid O₃⁻,^[20] und das tiefblaue S₃⁻,^[21] (Bestandteil des Lapislazuli^[22]). Zusammenfassende ESR-Untersuchungen über diese Radikalklasse, einschließlich Korrelationsbetrachtungen und

der Abschätzung von d-Orbitalbeteiligungen, sind bereits erschienen.^[14]

CuBrCu_{1.2}TeS₂ **1** wurde bei 3.5 K als Pulverprobe mit einem X-Band-ESR-Spektrometer untersucht. Das Spektrum enthielt ein intensives Signal, das im Rahmen der relativ hohen Linienbreite axiale g-Komponentenaufspaltung aufweist (Abb. 3, Tabelle 1). Hyperfeinaufspaltung konnte nicht nach-

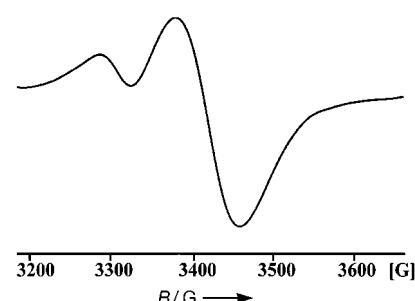


Abb. 3. Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum von **1** bei 3.5 K und 9.64281 GHz.

gewiesen werden.^[23] Bei höheren Temperaturen ist das ESR-Signal wegen starker Verbreiterung infolge sehr schneller Relaxation nicht mehr detektierbar. Ähnliche ESR-Eigenschaften weist die Hauptgruppenelementverbindung B₆I₆⁻ auf,^[24] in der wie bei TeS₂⁻ ein Element aus der 5p-Reihe mit vielen verfügbaren atomaren Zuständen an der Spinverteilung beteiligt ist.

Das dem TeS₂⁻-Radikal an ehesten entsprechende SeO₂⁻-Radikal anweist ebenfalls eine nahezu axiale g-Komponentencharakteristik mit $g_1 \gg g_2, g_3$ auf; eine ähnliche

Tabelle 1. ESR-Daten von 19-Valenzelektronen-Radikalen.

	g_1	g_2/g_3	(g_{\perp})	$\Delta g = g_1 - g_3$	T [K]	Lit.
O_3^-	2.0174	2.0025/2.0013	(2.0019)	0.0161	77	[20]
SeO_2^-	2.0317	2.0066/1.9975	(2.0021)	0.0342	77	[17]
TeS_2^-	2.0804	2.0085/2.0085 ^[a]	(2.0085)	0.0719	3.5	diese Arbeit

[a] g_2 und g_3 können sich maximal um 0.01 unterscheiden.

Aufspaltung wurde auch bei O_3^- nachgewiesen (Tabelle 1). Erwartungsgemäß nehmen die Abweichung von g_1 vom Wert 2.0023 für das freie Elektron sowie die g -Anisotropie $\Delta g = g_1 - g_3$ zu, wenn leichtere Atome durch schwerere Homologe mit stark steigender Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[14, 17] ersetzt werden (Tabelle 1). Da sich ein erheblicher Teil der Spindichte z. B. von SeO_2^- am Zentralatom befindet, bewirkt die Einführung von Tellur eine deutliche Vergrößerung der Werte g_1 und Δg . Die ESR-Ergebnisse (Abb. 3) einschließlich der hohen Linienbreite und der raschen Relaxation bestätigen somit widerspruchsfrei die strukturelle Identifikation von TeS_2^- und fügen einer der bekanntesten Klassen anorganischer Radikale ein neues hinzu.

Experimentelles

Phasenreines **1** wurde durch Umsetzen von CuBr, Cu, Te und S im Verhältnis 1:1.2:1:2 in evakuierten Quarzglasmpullen erhalten. Die Mischung der Edukte wurde bei 600°C aufgeschmolzen, durch Mörsern homogenisiert und anschließend bei 390°C getempert. Neben mikrokristallinen Anteilen hatten sich nach 14 Tagen schwarz glänzende, quadratische und rechteckige plättchenförmige Kristalle gebildet. Die Proben wurden durch Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert und auf ihre Reinheit überprüft. Mikrokristalline Proben der Zusammensetzung **1** wurden bei 3.5 K mit einem X-Band-ESR-Spektrometer (Bruker-ESP300) untersucht. Durch halbquantitative Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde die Zusammensetzung ausgewählter Einkristalle bestimmt zu: Cu:Br:Te:S = 0.350:0.169:0.158:0.324 (ber.: 0.355:0.161:0.161:0.322).

Eingegangen am 5. Februar 1998 [Z11438]

Stichwörter: Chalkogene • EPR-Spektroskopie • Festkörperchemie • Kupfer • Radikalionen

- [1] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1647.
- [2] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 103, zit. Lit.
- [3] J. Fenner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3084.
- [4] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493.
- [5] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969.
- [6] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853.
- [7] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203.
- [8] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 982.
- [9] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2032.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88), $a = 7.297(3)$, $c = 41.882(8)$ Å, $V = 2230.1$ (8) Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.904$ g cm⁻³. Datensammlung: 2139 Reflexe, 998 symmetriuneunabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.098$), Raumtemperatur, ω -Scans, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.01$ mm³, numerische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (volle Matrix, JANA98^[11]), 64 verfeinerte Parameter, $R(I > 3\sigma_I) = 0.0853$, $wR(I > 3\sigma_I) = 0.1134$, $R(\text{alle Reflexe}) = 0.1319$, $wR(\text{alle Reflexe}) = 0.1166$, $\text{GOF} = 2.12$, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max.}} = -4.97/3.42$ e Å⁻³. Verzwilligung nach 4/mmm berücksichtigt, Anteil des zweiten Individuums 8%. Aus den Röntgendiffrakten waren keine

Überstrukturordnung der TeS_2^- - und TeS_2^- -Einheiten (beide Telluratome auf 8e) und auch keine Ordnung der Cu4-Atome zu erkennen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggental-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408253 angefordert werden.

- [11] V. Petricek, JANA98, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, Tschechische Republik, **1997**.
- [12] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1890.
- [13] C. R. Raymond, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5634.
- [14] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [15] P. W. Atkins, J. A. Brivati, N. Keen, M. C. R. Symons, P. A. Trevalion, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4785.
- [16] W. G. Hodgson, A. Neaves, C. A. Parker, *Nature* **1956**, *178*, 489.
- [17] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, H. W. Wardale, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5215.
- [18] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4794.
- [19] R. Ettinger, C. B. Colburn, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1311.
- [20] P. W. Atkins, A. Horsfield, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5220.
- [21] J. H. Lunsford, D. P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 2079.
- [22] F. Seel, G. Schäfer, H. J. Gütter, G. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, *8*, 65.
- [23] Für annähernd tetraedrisch koordiniertes Cu^{2+} wären weitaus größere g -Faktorkomponenten sowie ^{63}Cu , ^{65}Cu -Hyperfeinaufspaltung zu erwarten: S. Knapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3452.
- [24] V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Das Verhalten von $[RAIX_2 \cdot THF]$ -Verbindungen unter reduktiven Bedingungen: Tetrakis(trimethylsilyl)methylaluminium(I) – eine neutrale Aluminium(I)-Verbindung mit σ -gebundenen Alkylresten und tetraedrischer Struktur**

Christoph Schnitter, Herbert W. Roesky,*
Cord Röpken, Regine Herbst-Irmer,
Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Das große Interesse an niedervalenten Verbindungen der höheren Homologen der 13. Gruppe spiegeln mehrere neuere Übersichtsartikel über diese Verbindungsklasse wider.^[1] Die erste bei Raumtemperatur stabile Verbindung des einwertigen Aluminiums ($[AlCp^*]_4$, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) mit π -gebundenen C_5Me_5 -Gruppen wurde 1991 von Schnöckel et al. durch Umsetzung von $(AlCl)_x$ mit $[MgCp^*_2]$ synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[2] Etwas später stellten wir eine

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. C. Schnitter, Dipl.-Chem. C. Röpken, Dr. R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.