

für DP = 70, 1.3×10^4 ($M_w/M_n = 1.2$) für DP = 42, 1.0×10^4 ($M_w/M_n = 1.2$) für DP = 33.

Oxidation: Das Hydroxypolymer **2'** wurde mit einem geringen Überschuß an $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ in 2Me-THF vollständig in das Phenolatanion umgewandelt und vorsichtig mit wäßrig-alkalischem $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ unter heterogenen Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Polyradikalen oxidiert.

5: 1,3,5-Tris[4'-(3",5"-di-*tert*-butyl-4"-acetoxyphenyl)styryl]benzol **5''** wurde in einer Heck-Reaktion aus 4-(3',5'-Di-*tert*-butyl-4'-acetoxyphenyl)styrol und **4** in 63% Ausbeute hergestellt. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (s, 54H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.38 (s, 9H; OCOCH_3), 7.22–7.74 (m, 27H; Ar, $\text{CH}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.68$, 31.50, 35.58, 125.21, 126.98, 127.60, 128.30, 129.09, 136.05, 137.74, 138.33, 140.99, 142.10, 142.73, 147.64, 171.12; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$), 960 ($\delta_{\text{C-C}}$); FAB-MS: $m/z = 1122.7$ (gef.), 1122.7 (ber.). **5''** wurde in alkalischer Lösung zu **5'** entschützt, das wie oben beschrieben zu **5** oxidiert wurde.

6: **6''** wurde durch Umsetzung von 2-[4'-(3",5"-Di-*tert*-butyl-4"-acetoxyphenyl)styryl]-4-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-acetoxyphenyl)styrol mit **4** hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, 108H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.38 (s, 18H; OCOCH_3), 7.22–7.82 (m, 48H; Ar, $\text{CH}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.54$, 22.68, 31.43, 35.59, 124.52, 125.22, 125.37, 125.44, 126.58, 126.78, 126.94, 126.99, 127.58, 129.18, 130.51, 131.12, 134.63, 135.24, 135.98, 136.31, 137.76, 138.01, 140.98, 141.36, 142.55, 142.73, 147.43, 147.67, 171.03, 171.11; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$), 962 ($\delta_{\text{C-C}}$); FAB-MS: $m/z = 2167$ (gef.), 2167.3 (ber.). **6''** wurde entschützt und zu **6** oxidiert.

Eingegangen am 26. März 1998 [Z11648]

Stichwörter: EPR-Spektroskopie • Magnetische Eigenschaften • Polymere • Polyradikale

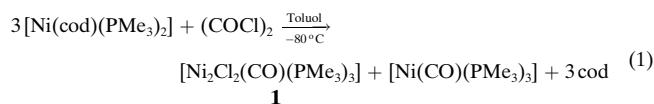
- [1] a) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88–94; b) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 346–351; c) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893; d) J. S. Miller, A. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415; e) H. Nishide, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 937–941.
- [2] a) N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 900–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872–874; b) A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10688–10694; c) A. Rajca, K. Lu, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10335–10345; d) A. Rajca, J. Wongsiriratanakul, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11674–11686; e) D. Ruiz-Molina, J. Veciana, F. Palacio, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9009–9017; f) R. J. Bushby, D. R. McGill, K. M. Ng, N. Taylor, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2343–2354.
- [3] a) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 548–549; b) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9695–9704.
- [4] Das Polyradikal **2** war amorph und glasartig. Bei der Differenz-Scanning-Kalorimetrie wurde bis zur Zersetzungstemperatur (T bei 10proz. Gewichtsverlust unter $\text{N}_2 = 283^\circ\text{C}$, bestimmt durch Differenzthermoanalyse) kein Übergang glasartig →gummiartig festgestellt.
- [5] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**. x_1 , x_2 und x_3 sind die Dublett-, Tripletts- bzw. Quartettbruchteile ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$). μ_B ist das Bohrsche Magneton und θ die Weiss-Konstante.
- [6] H. Nishide, *ACS Symp. Ser.* **1996**, *644*, 247–257.
- [7] A. Willgerodt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 3347–3351.

Dichlorodinickel(I)-Komplexe mit $\mu^2\text{-CO}$ - oder $\mu^2\text{-CS}$ -Brückenfunktion und Trimethylphosphanliganden: homologe Zusammensetzung, aber grundverschiedener Aufbau**

Hans-Friedrich Klein*, Andreas Schmidt, Ulrich Flörke und Hans-Jürgen Haupt*

Schon lange ist bekannt, daß bei der Reduktion von Metallsalzen ein Mangel an geeigneten Stützliganden eine Clusterbildung induziert, wenn Metall-Metall-Bindungen und/oder zusätzliche Ligandbrücken gebildet werden können.^[1] In den ersten Schritten einer solchen Kondensation sollten hochreaktive Zweikern-Zwischenstufen mit niedrigen Koordinationszahlen der Metalle in niedrigen Oxidationsstufen eine wichtige Rolle spielen. Wir haben beim Nickel in Gegenwart von Trimethylphosphan und einer geeigneten Quelle für Carbonyl- oder Thiocarbonylliganden Bedingungen gefunden, die dicht an der Grenze zur Metallabscheidung eine Isolierung und Charakterisierung lückenhaft koordinierter Dinickelverbindungen der formalen Oxidationsstufe +1 ermöglichen.

Bei -80°C und unter Ausschluß koordinierender Solventien reagiert $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit Oxalylchlorid nach Gleichung (1) zu einer bei 20°C stabilen violetten Lösung, aus der mit Pentan in der Kälte schwarze Kristalle von **1** ausgefällt werden.^[2]



Der Komplex **1** löst sich mit tiefblauer Farbe gut in Ethern; die klaren Lösungen in THF scheiden jedoch nach 30 Minuten bei 20°C einen braunen Feststoff ab, und nach drei Stunden werden als Hauptprodukte $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ und NiCl_2 nachgewiesen. Lösungen in Diethylether oder Toluol sind stabiler und geben beim Abkühlen Einkristalle.

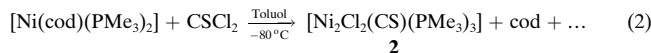
Parallel zum Carbonylkomplex **1** konnten wir unter schonenden Bedingungen den Thiocarbonyldinickelkomplex **2** analoger Zusammensetzung herstellen, der sich von **1** in seinen Eigenschaften und in seiner Struktur jedoch charakteristisch unterscheidet. Bei -80°C und wiederum unter Ausschluß koordinierender Solventien reagiert $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]$ mit Thiophosgen nach Gleichung (2) zu einer bei 20°C stabilen roten Lösung, aus der durch Einengen ein rotes Öl abgeschieden wird, das innerhalb von wenigen Stunden oder einigen Tagen schwarze Nadeln des Toluol-Solvats **2**· C_7H_8 bildet. **2** zerfließt unter Diethylether zu einem roten Öl, das

[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dipl.-Ing. A. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Petersenstraße 18, D-64287 Darmstadt
Fax: (+49) 6151-164173
E-mail: HFKLEIN@hrz2.hrz.tu-darmstadt.de

Prof. Dr. H.-J. Haupt, Dr. U. Flörke
Anorganische und Analytische Chemie der Universität-GH
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

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

sich nur wenig löst; die klaren Lösungen in THF sind im Unterschied zur Carbonylverbindung **1** bis 70 °C stabil.



Die Struktur des Komplexmoleküls **1**^[3] (Abb. 1) besteht aus einem hakenförmigen Gerüst von zwei Nickel- und zwei Chloratomen, in dessen Ebene der μ^2 -CO-Ligand und am Knick des Hakens (Ni1-Ni2-Cl2 99.34(7)°) einer der drei P-Liganden angeordnet ist. Die beiden übrigen Trimethylphosphangruppen sind senkrecht dazu an Ni1 gebunden. Sieht

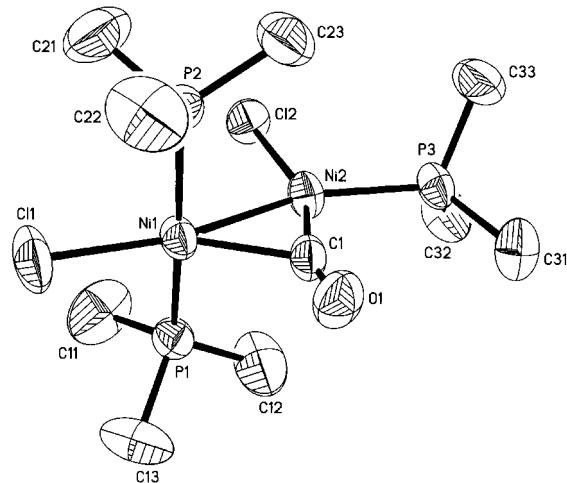


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-Ni2 2.3642(14), Ni1-C1 1.999(6), Ni2-C1 1.730(8), Ni1-P1 2.212(2), Ni1-P2 2.215(2), Ni2-P3 2.169(2), Ni1-Cl1 2.223(2), Ni2-Cl2 2.252(2), C1-O1 1.167(8); C1-Ni1-P1 93.2(2), C1-Ni1-P2 91.1(2), C1-Ni2-P3 103.5(2), P1-Ni1-P2 168.70(8), C1-Ni1-Ni2 45.8(2), C1-Ni2-Ni1 55.9(2), C1-Ni1-Cl1 150.3(2), C1-Ni2-Cl2 155.1(2), P3-Ni2-Ni1 159.37(7), Cl1-Ni1-Ni2 163.98(9), Cl2-Ni2-Ni1 99.34(7), P1-Ni1-Ni2 86.93(6), P2-Ni1-Ni2 88.59(6), P3-Ni2-Cl2 101.26(8), P1-Ni1-Cl1 90.73(8), P2-Ni1-Cl1 90.71(8), O1-C1-Ni1 122.3(5), O1-C1-Ni2 159.2(6), Ni1-C1-Ni2 78.3(3).

man zunächst von einer Ni-Ni-Wechselwirkung ab, dann ist eines der Metallzentren (Ni1) annähernd quadratisch eben und das andere (Ni2) T-förmig koordiniert. Dabei lassen sich die Winkel im T-Balken (Cl2-Ni2-C1 155.1(2), Ni2-C1-O1 159.2(6)°) mit einer stark unsymmetrischen Brückenfunktion des Carbonylliganden (semibridging) vereinbaren, während der Brückenwinkel (Ni2-C1-Ni1 78.3(3)°) eine Ni-Ni-Wechselwirkung (2.3634(14) Å) in die Reichweite einer Einfachbindung bringt, die hier kürzer als bei ähnlichen Dinickelkomplexen (2.439(1)–2.694(1) Å)^[4] ist. Wie dort kann im Zentrum des Moleküls eine Metall-Metall-Bindung vom Donor-Acceptor-Typ und/oder eine Dreizentren-Zweielektronen-Brückenbindung angenommen werden.

Während der CO-Brückenligand in **1** im IR-Spektrum durch eine sehr starke $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Bande bei 1830 cm⁻¹ repräsentiert ist, die in den Bereich terminaler CO-Liganden hineinreicht und mit dem fast gestreckten Winkel Ni2-C1-O1 im Einklang ist, finden sich im bandenarmen Spektrum bis 400 cm⁻¹ nur noch die für koordiniertes Trimethylphosphoran typischen Absorptionen, allerdings ohne die erwartete Aufspaltung.^[5] In den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren (298–

230 K) werden einfache Singulets für Trimethylphosphoran registriert. Diese Befunde sind mit der niedrigen Symmetrie des Moleküls (Abb. 1) zunächst nicht in Einklang zu bringen. Erst bei –80 °C weist eine Verbreiterung und unabhängig von der Verdünnung beginnende Aufspaltung der ³¹P-Signale (2:1, $\Delta\delta = 1.2$) auf die ungewöhnlich hohe Mobilität der Liganden hin.^[6] Damit im zeitlichen Mittel auf der NMR-Zeitskala eine C_{2v} -Molekülsymmetrie des Atomgerüsts $\text{Ni}_2\text{Cl}_2\text{COP}_3$ erreicht wird, müssen beide Metallzentren durch Verschieben der CO-Brücke und durch intramolekulare Wanderung aller übrigen Liganden ihre Koordinationsgeometrien austauschen. Eine schematische Trajektorie für einen solchen Vorgang zeigt Abbildung 2.

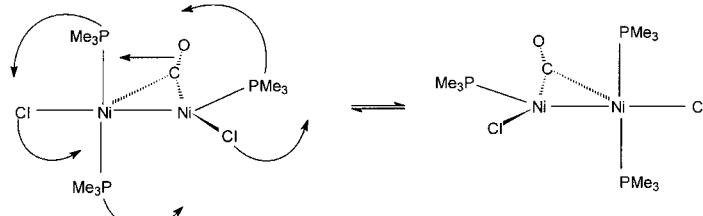


Abb. 2. Intramolekulare Ligandenbewegung in **1**.

Im Unterschied zum hakenförmigen Gerüst Cl-Ni-Ni-Cl von **1** enthält die Struktur des Komplexmoleküls **2**^[7] (Abb. 3)

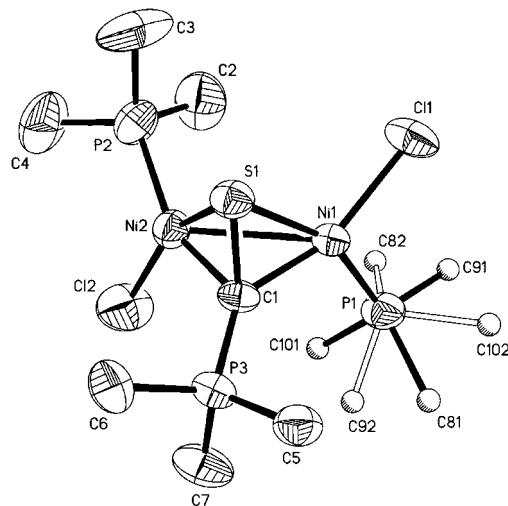
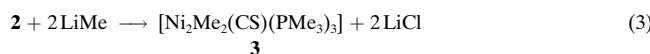


Abb. 3. Molekülstruktur von **2**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-C1 1.874(7), Ni2-C1 1.918(7), Ni1-P1 2.149(2), Ni2-P2 2.179(3), Ni1-S1 2.201(2), Ni2-S1 2.158(2), Ni1-Cl1 2.205(2), Ni2-Cl2 2.187(3), Ni1-Ni2 2.7169(14), S1-C1 1.743(7), C1-P3 1.736(7); Cl1-Ni1-P1 107.0(2), C1-Ni1-S1 49.9(2), P1-Ni1-S1 156.43(10), C1-Ni1-Cl1 156.7(2), P1-Ni1-Cl1 95.99(9), S1-Ni1-Cl1 106.89(9), C1-Ni1-Ni2 44.9(2), P1-Ni1-Ni2 111.66(8), S1-Ni1-Ni2 50.74(6), Cl1-Ni1-Ni2 122.56(8), C1-Ni2-S1 50.2(2), C1-Ni2-P2 154.7(2), S1-Ni2-P2 107.76(10), C1-Ni2-Cl2 104.0(2), S1-Ni2-Cl2 152.71(11), P2-Ni2-Cl2 99.31(11), C1-Ni2-Ni1 43.6(2), S1-Ni2-Ni1 52.17(6), P2-Ni2-Ni1 115.32(8), Cl2-Ni2-Ni1 118.36(9), C1-S1-Ni2 57.7(2), Cl1-S1-Ni1 55.3(2), Ni2-S1-Ni1 77.10(7), P3-C1-S1 122.0(4), P3-C1-Ni1 138.2(4), S1-C1-Ni1 74.9(3), P3-C1-Ni2 129.1(4), S1-C1-Ni2 72.1(3), Ni1-C1-Ni2 91.5(3).

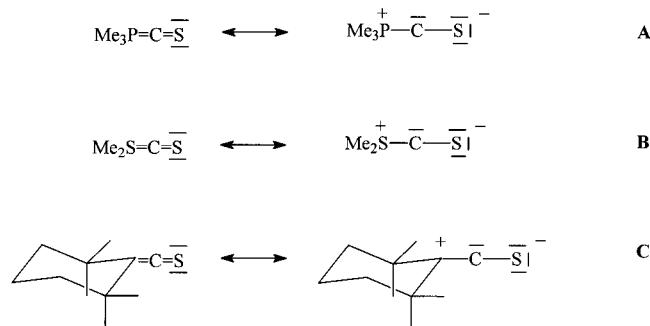
ein hausdachförmiges Gerüst Cl-Ni-Ni-Cl mit einem Cl1-Ni1-Ni2-Cl2-Diederwinkel von 125.1°, über dem ein Trimethylphosphonio- μ^2 -(CS)-Ligand senkrecht zum Vektor Ni-Ni

symmetrisch verbrückend angeordnet ist. Die beiden übrigen Trimethylphosphangruppen sind in einer transoiden Konfiguration an die Enden der Dinickeleinheit gebunden. Weil die Brückenwinkel (Ni2-C1-Ni1 91.5(3), Ni2-S1-Ni1 77.10(7) $^\circ$) keine bindende Ni-Ni-Wechselwirkung zulassen (Ni1-Ni2 2.7169(14) Å), können beide Metallzentren als quasi-tetraedrisch koordiniert beschrieben werden. Im ^1H -NMR-Spektrum (298–230 K) werden ein Dublett für die Phosphoniogruppe und zwei Dubletts für die Trimethylphosphanliganden registriert.

Durch Reaktion mit Methylolithium, die mit **1** unter schonendsten Bedingungen stets zur Abscheidung von elementarem Nickel führt, wird **2** nach Gleichung (3) ohne Zersetzung in die neuartige Dimethyldinickelverbindung **3** umgewandelt.



Aus Pentan wachsen braune Kristalle, die bis 84°C thermisch stabil sind. Die spektroskopischen Daten in Lösung schließen sich abgesehen von den erwarteten Effekten einer höheren Elektronendichte so eng an die bei **2** gemessenen an, daß bei der Bildung von **3** eine Substitution der Chloridliganden unter Erhaltung des übrigen Atomgerüsts naheliegt. Die Zweikernkomplexe **2** und **3** stabilisieren sich durch Koordination eines Neutralteilchens, das als kleinstes der in Substanz bisher nicht bekannten Thiocarbonylphosphorane **A** gelten kann. Wie bei den isoelektronischen Thiocarbonylsystemen **B**^[8] und **C**^[9, 10] wird die dipolare Grenzform durch $[\mu^2\text{-C}, \mu^2\text{-S}]$ -Koordination senkrecht zur Metall-Metall-Richtung (6-Elektronen-Donor) und weitgehend unabhängig von den Bindungswinkeln in der Brücke begünstigt. Im Unterschied zu **2** weist **3** nach Aussage der NMR-Spektren entweder cisoid



angeordnete Methylnickelgruppen auf, oder ein rascher Austausch von Liganden täuscht in Lösung eine C_s -Molekülssymmetrie vor.

Experimentelles

1: Lösungen von $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]$ (7.78 g, 24.4 mmol) in 80 mL Toluol und von Oxalylchlorid (1.03 g, 8.11 mmol) in 30 mL Toluol nehmen nach dem Vereinigen bei –80°C eine gelbbraune Farbe an, die sich beim Erwärmen auf 20°C nach Violett ändert. Man filtriert, versetzt mit 70 mL Pentan und hält die Lösung 14 h bei –27°C. Das kristalline Produkt wird aus 400 mL Diethylether bei –27°C umkristallisiert. Schwarzglänzende Kristalle, Ausbeute 1.57 g (44%, bezogen auf Oxalylchlorid); Schmp. 153–155°C (Zersetzung); Elementaranalyse (%): ber.: C 27.03, H 6.12, Ni 26.41, P

20.90; gef.: C 27.35, H 5.88, Ni 26.35, P 20.86; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): δ = 1.39 (s); ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, –80°C, TMS): δ = 1.08 (s, 9H; PCH_3), 1.36 (s, 18H; PCH_3); ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, TMS): δ = 13.9 (s; PCH_3); ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, H_3PO_4): δ = –14.9 (s); ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, –80°C, H_3PO_4): δ = –0.8 (s, 1P), 0.4 (s, 2P).

2: Lösungen von $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]$ (4.00 g, 12.5 mmol) in 40 mL Toluol und von frisch kondensiertem Thiophosgen (0.66 g, 5.70 mmol) in 30 mL Toluol werden unter starkem Rühren bei –80°C vereinigt. Dabei schlägt die Farbe zunächst nach Braun und nach wenigen Minuten nach Rot um. Nach Erwärmen auf 20°C wird 1 h gerührt und filtriert. Einengen des Filtrats im Vakuum liefert ein rotes Öl, das spontan oder nach bis zu 3 d kristallisiert. Umkristallisieren aus Toluol bei 70°C liefert schwarze Nadeln von $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, Ausbeute 1.15 g (36%, bezogen auf Thiophosgen); Schmp. 88–90°C; Elementaranalyse (%): ber.: C 36.94, H 6.38, P 16.81; gef.: C 37.08, H 6.55, P 16.81; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C, TMS): δ = 1.28 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 7.4 Hz, 9H; PCH_3), 1.42 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 9.2 Hz, 9H; PCH_3), 1.98 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 13.7 Hz, 9H; $^+ \text{PCH}_3$), 2.30 (s, 3H; CCH_3), 7.17 (m, 5H; CH); ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C, H_3PO_4): δ = –9.9 (d, $^3J(\text{P}, \text{P})$ = 9 Hz, 1P; PCH_3), –4.5 (s, PCH_3), 26.9 (s, $^3J(\text{P}, \text{P})$ = 9 Hz, 1P; $^+ \text{PCH}_3$).

3: Zu **2** (1.45 g, 2.62 mmol) in 40 mL THF werden 3.3 mL einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (5.3 mmol) bei –80°C unter starkem Rühren pipettiert; die Mischung wird dabei hellbraun. Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Extraktion des Rückstands mit 50 mL Pentan liefert nach 10 h bei –27°C braune Kristalle, Ausbeute 0.68 g (62%); Schmp. 84–88°C (Zersetzung); Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{P}_3\text{S}$ (M_r = 419.8): ber.: C 34.36, H 7.92, P 22.14; gef.: C 34.33, H 7.86, P 22.10; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C, TMS): δ = –0.78 (s, 6H; NiCH_3), 1.18 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 6.3 Hz, 18H; PCH_3), 1.66 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 12.9 Hz, 9H; $^+ \text{PCH}_3$); ^{13}C -NMR (75.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C, TMS): δ = –24.1 (s; NiCH_3), 15.5 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 55.7 Hz; $^+ \text{PCH}_3$), 17.0 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 9.5 Hz; PCH_3); ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C, H_3PO_4): δ = –4.8 (s; PCH_3), 23.1 (s; $^+ \text{PCH}_3$).

Eingegangen am 8. April,
veränderte Fassung am 25. Mai 1998 [Z11704/11705]

Stichwörter: Fluktuerende Systeme • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Nickel • P-Liganden

- [1] R. B. King, *Progr. Inorg. Chem.* **1972**, *15*, 287–473.
- [2] In Toluol entsteht **1** auch bei der Reaktion von $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ mit $[\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SnMe}_2)]$ oder mit $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5$ Dioxan in 15 bzw. 28% Ausbeute.
- [3] Kristallstrukturdaten für **1** ($\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{P}_3\text{O}_3$): M_r = 444.6; Kristallabmessungen [mm]: $0.55 \times 0.45 \times 0.15$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 10.902(3), b = 16.923(4), c = 12.323(3) Å, β = 115.05(2) $^\circ$, V = 2059(7) Å 3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.434 g cm $^{-3}$, $F(000)$ = 920; 4611 Reflexe mit $4.8^\circ < 2\Theta < 55.0^\circ$, Siemens-R3-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Stahlung (μ = 2.309 mm $^{-1}$), Graphitmonochromator. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTLV5), Verfeinerung mit 4413 unabhängigen Reflexen (R_{int} = 0.0344) für 173 Parameter gegen $|F^2|$ mit SHELXTLV5, R = 0.063, $wR2$ = 0.192 (alle Daten). Max./min. Restelektronendichte 1.143/–0.531 e Å $^{-3}$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen fixiert.^[7b]
- [4] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, W. M. Davis, H. A. Mirza, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 904–909.
- [5] Starke und scharfe Banden werden insbesondere bei 737 ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{PC})$) und 671 cm $^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{PC})$) registriert.
- [6] Ein Nickelkomplex mit zwei chelatisierenden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ -Liganden an einem verwandten $[(\mu\text{-CO})\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ -Atomgerüst zeigt gleichfalls fluktuerendes Verhalten.^[4]
- [7] a) Kristallstrukturdaten für **2** ($\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{P}_3\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$): M_r = 552.7; Kristallabmessungen [mm]: $0.30 \times 0.22 \times 0.20$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 11.572(2), b = 9.229(1), c = 25.949(4) Å, β = 99.10(1) $^\circ$, V = 2736.4(7) Å 3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.342 g cm $^{-3}$, $F(000)$ = 1152; 6440 Reflexe mit $5.4^\circ < 2\Theta < 55.1^\circ$, Siemens-R3-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Stahlung (μ = 1.824 mm $^{-1}$), Graphitmonochromator. Strukturlösung mit

Direkten Methoden (SHELXTLV5), Verfeinerung mit 6308 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.0445$) für 224 Parameter gegen $|F^2|$ mit SHELXTLV5, $R_1 = 0.063$, $wR2 = 0.171$ (alle Daten). Max./min. Restelektronendichte $0.599/-0.424 \text{ e Å}^{-3}$. Alle Nichtwasserstoffatome bis auf die C-Atome an P1 wurden anisotrop verfeinert. Diese C-Atome (C8–C10) wurden auf Split-Lagen mit jeweiliger Halbbesetzung und mit gemeinsamem Abstand $d(\text{PC})$ verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen fixiert. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publications no. CCDC-101260 and -101267“ für **1** bzw. **2** 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).

- [8] D. Seyferth, G. B. Womack, M. Cowle, B. W. Hames *Organometallics* **1983**, *2*, 1696–1698.
- [9] H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer, U. Behrens *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 148–149; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 152–153; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 156–168.
- [10] W. Ziegler, H. Umland, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 235–247.

Eine neue Schwefelmodifikation: einfache Synthese von *cyclo*-S₁₄ aus S₈**

Ralf Steudel,* Oliver Schumann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

Schwefel bildet mit Abstand mehr allotrope Modifikationen als irgendein anderes Element. Gegenwärtig sind mindestens 21 Normaldruckmodifikationen in reiner Form bekannt, von denen 17 kristallographisch charakterisiert wurden.^[1] In allen liegen Schwefelatome mit der Koordinationszahl (KZ) 2 vor. Die Dichten dieser Modifikationen liegen zwischen 1.9 und 2.2 g cm^{-3} und die Kernabstände zwischen 200 und 218 pm.^[2] Alle Normaldruckmodifikationen sind, soweit untersucht, ausgezeichnete elektrische Isolatoren (Bandlücke ca. 2.9 eV). Durch Anwendung sehr hoher Drücke können jedoch mindestens vier weitere Modifikationen erhalten werden, von denen drei röntgenographisch untersucht wurden. Bei 33 GPa wird Schwefel ein Halbleiter (unbekannter Struktur) und bei 83 GPa ein Metall, das in orthorhombischer Schichtstruktur mit KZ=4 kristallisiert

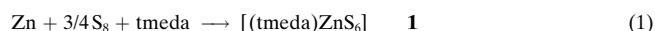
[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. O. Schumann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-26519
E-mail: steudel@schwefel.chem.tu-berlin.de.

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-14195 Berlin

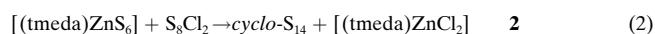
[**] Schwefelverbindungen, 206. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst und vom Verband der Chemischen Industrie gefördert. – 205. Mitteilung: R. Steudel, O. Schumann, J. Buschmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 492.

und das bei 162 GPa in die rhomboedrische Struktur des β -Poloniums (KZ=6) übergeht. Bei 206 GPa beträgt die Dichte dieses Metalls bereits 6.6 g cm^{-3} ; der Kernabstand ist mit 207.9 pm jedoch „normal“^[3] (α -S₈: 205 pm^[4]). Die beiden metallischen Schwefelmodifikationen werden bei 10 bzw. 17 K supraleitend!^[5]

Wir berichten hier über eine neue monotrope Normaldruckmodifikation des Schwefels, die sich in einer dreistufigen Synthese aus der thermodynamisch stabilen Form des Elements (α -S₈) herstellen lässt. Die Ausgangsverbindung ist der Hexasulfidokomplex **1**, der von Rauchfuss et al.^[6] beschrieben wurde und der aus Zinkstaub und α -S₈ in reinem *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (tmeda) bei 90°C in 75% Ausbeute hergestellt wird [Gl. (1)].



Der Zinkkomplex **1** bildet luftstabile gelbe Kristalle, deren Moleküle einen siebengliedrigen Metallacyclus mit dem Chelatliganden S₆²⁻ enthalten. Er reagiert ähnlich wie [(C₅H₅)₂TiS₅] als Schwefeltransferreagens. Beispielsweise liefert die Umsetzung von **1**, suspensiert in CS₂, mit Se₂Cl₂ bei -60°C den Heterocyclus 1,2-Se₂S₆.^[7] Wir haben CS₂-Lösungen von **1** bei 0°C mit Dichloroctasulfan S₈Cl₂ umgesetzt [Gl. (2)], das durch vorsichtige Chlorierung von *cyclo*-S₈ mit Cl₂ zugänglich ist.^[8] Die HPLC-Analyse^[9] der Lösung wies auf die Bildung von *cyclo*-Tetradecaschwefel in hoher Konzentration hin.



Beim Versuch, S₁₄ aus der Mischung zu isolieren, zersetzte sich das Produkt anfangs regelmäßig zu S₈, was wir auf das starke Nucleophil tmeda (pK_a=5.85/8.97)^[10] zurückführen, das mit dem unlöslichen Zinkchloridkomplex **2** nur unvollständig entfernt wird. Nucleophile sind dafür bekannt, daß sie die Zersetzung von thermodynamisch instabilen Schwefelhomocyclen katalysieren.^[11] Erst als das restliche Amin in der Lösung durch Zugabe von P₄O₁₀ gebunden wurde, konnte S₁₄ in 11% Ausbeute bezogen auf **1** isoliert werden. Als Nebenprodukt entsteht S₁₂ offenbar aus S₆Cl₂, das im verwendeten S₈Cl₂ als weiteres Chlorierungsprodukt enthalten ist.

S₁₄ bildet tiefgelbe stabförmige Kristalle, die zu Büscheln verwachsen. Diese schmelzen bei 117°C unter Zersetzung, wobei hauptsächlich S₈ und S₇ entstehen, so daß eine Reaktionsfolge S₁₄ \rightarrow S₇ \rightarrow S₈ wahrscheinlich ist. Die Verbindung ist sowohl im kristallinen Zustand als auch in CS₂ gelöst bei 20°C tagelang unzersetzt haltbar. In CS₂ ist S₁₄ gut, in CHCl₃ mäßig löslich. Das EI-Massenspektrum (70 eV) enthält nur die Signale der Schwefelionen S_n⁺ ($n=1-9$), es enthält keine Signale anderer Elemente und auch nicht das des Moleküliums. Das bei -100°C aufgenommene Raman-Spektrum^[12] (Tabelle 1) unterscheidet sich von den Spektren aller anderen cyclischen Schwefelmodifikationen, entspricht aber den Erwartungen. Neben acht Linien (davon zwei Schultern) im Bereich der S-S-Valenzschwingungen bei 440–485 cm⁻¹ sind viele Signale von Deformations-, Torsions- und Gitterschwingungen im Bereich unterhalb 290 cm⁻¹ vorhanden. Linien von S₈ oder S₁₂^[13] sind nicht nachweisbar.