

**Studien zum Koordinationsverhalten von As₄S_n-
Käfigmolekülen ($n = 3, 4$) im Grenzbereich zwischen
metallorganischer und Festkörperchemie**

Zur Erlangung eines
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Patrick Schwarz

aus Kallmünz

2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 04.11.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. Henri Brunner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Arno Pfitzner

Prof. Dr. Bernhard Dick

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer, als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Patrick Schwarz

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2007 bis Oktober 2010 am Lehrstuhl Prof. Dr. M. Scheer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und das mir im Bereich meiner Forschungsarbeiten und Lehrtätigkeit entgegengebrachte Vertrauen.

Besonderer Dank gilt **Herrn Dr. Joachim Wachter** für die Themenstellung, die vielen wertvollen sachlichen und privaten Diskussionen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit und Hilfestellung in allen Bereichen.

Gewidmet meinen Eltern

*Josef Schwarz
Annemarie Schwarz*

„Wer glaubt etwas zu sein, hat aufgehört etwas zu werden.“

Sokrates

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung.....	8
3	Koordinationspolymere aus As₄S_n-Käfigmolekülen (n = 3, 4) und Kupferhalogeniden	9
3.1	Umsetzung von As ₄ S ₃ ·M(CO) ₅ (M = Cr, W) mit Kupfer(I)-Halogeniden	9
3.1.1	Präparative Ergebnisse.....	9
3.1.2	Charakterisierung von (As ₄ S ₃)(CuX) (X = Cl, Br, I).....	12
3.1.2.1	Strukturen von (As ₄ S ₃)(CuCl) und (As ₄ S ₃)(CuBr)	12
3.1.2.2	Struktur von (As ₄ S ₃)(CuI).....	14
3.1.3	Raman-spektroskopische Untersuchung von (As ₄ S ₃)(CuCl).....	16
3.2	Umsetzung von As ₄ S ₃ ·M(CO) ₅ (M = Cr, W) mit Kupfer(II)-Halogeniden....	17
3.2.1	Präparative Ergebnisse.....	17
3.2.2	Strukturuntersuchungen an (As ₄ S ₃)(CuX) ₂ (X = Cl, Br)	19
3.2.2.1	Struktur von (As ₄ S ₃)(CuCl) ₂	19
3.2.2.2	Struktur von (As ₄ S ₃)(CuBr) ₂	21
3.3	Umsetzungen von As ₄ S _n (n = 3, 4) mit Lewis-sauren Übergangsmetall-verbindungen.....	23
3.4	Käfigumwandlungen von As/S-Käfigmolekülen.....	25
3.4.1	Das Verhalten von As/S-Käfigmolekülen in Lösung	25
3.4.2	Die Umwandlung von Realgar in Pararealgar im Festkörper – Ein kurzer Abriss über die historische Entwicklung bis zum aktuellen Stand der Forschung.....	27
3.4.3	Diskussion.....	29
4	Koordinationsstudien am Käfigmolekül PAs₃S₃.....	33
4.1	Synthese von PAs ₃ S ₃ ·W(CO) ₅	33
4.1.1	Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten.....	33
4.1.2	Struktur von PAs ₃ S ₃ ·W(CO) ₅	34

4.2	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ mit Kupfer(I)-Halogeniden	36
4.2.1	Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten.....	36
4.2.2	Strukturen von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)	43
4.2.3	Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3\text{Cu}_2]\text{I}$	47
4.2.4	Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2 \cdot 2\text{CS}_2$	50
4.3	Anorganische Hybridpolymere mit gemischten Käfigbausteinen	53
4.3.1	Umsetzungen von Mischungen aus PAs_3S_3 und E_4S_3 ($E = \text{P}, \text{As}$) mit Kupfer(I)-Halogeniden	53
4.3.1.1	Präparative Ergebnisse.....	53
4.3.1.2	Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3\text{CuI}$	54
4.3.1.3	Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2+x}(\text{As}_4\text{S}_3)_{2-x}\text{Cu}]\text{Br}$ ($x < 1$)	56
4.3.2	Koordinationspolymere aus PAs_3S_3 , As_4S_4 und Kupfer(I)-Halogeniden	59
4.3.2.1	Präparative Ergebnisse.....	59
4.3.2.2	Strukturen von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).....	61
4.3.2.3	Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{CuI})_3$	64
4.3.3	Diskussion.....	69
5	Untersuchungen zur Reaktivität von Realgar mit ausgewählten Übergangsmetallhydridkomplexen.....	70
5.1	Umsetzungen von As_4S_4 mit $\text{Cp}'_2\text{MH}_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Cp}' = {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)	70
5.1.1	Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten.....	70
5.1.2	Molekülstrukturen von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$).....	72
5.1.3	Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	76
5.1.4	Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	77
5.1.5	Elektrochemische Untersuchungen.....	79
5.2	Umsetzung von As_4S_4 mit Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$).....	80
5.2.1	Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten.....	80
5.2.2	Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$	81
5.3	Umsetzungen von Arsenulfid-Komplexen mit Kupfer(I)-Halogeniden	83
5.3.1	Präparative Ergebnisse	83
5.3.2	Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI} \cdot \text{As}_4\text{S}_3$	84

5.3.3	Strukturen von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).....	86
6	Experimenteller Teil	90
6.1	Allgemeines	90
6.1.1	Arbeitsbedingungen	90
6.1.2	Analytik.....	90
6.1.3	Herkunft und Darstellung der Ausgangsverbindungen	92
6.1.3.1	Darstellung einer Maßlösung von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in THF	93
6.1.3.2	Synthese von As_4S_3	93
6.1.3.3	Darstellung der „ $\text{As}_4\text{S}_n \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ Addukte, ($n = 3, 4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)	94
6.1.3.4	Synthese von PAs_3S_3	95
6.2	Diffusionsexperimente von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und Kupferhalogeniden.....	95
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	95
6.2.2	Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$	96
6.2.3	Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$	96
6.2.4	Umsetzung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ mit CuI	97
6.2.5	Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$	97
6.2.6	Umsetzung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ mit CuBr_2	98
6.3	Koordinationsstudien am gemischten Käfigmolekül PAs_3S_3	98
6.3.1	Synthese von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	98
6.3.2	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ mit Kupfer(I)-Halogeniden	99
6.3.2.1	Synthese von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Cl}$	99
6.2.2.2	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ mit CuBr	100
6.2.2.3	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ mit CuI	100
6.3.3	Umsetzung von PAs_3S_3 in CS_2 mit CuI	100
6.4	Reaktionsverhalten von Mischungen aus PAs_3S_3 und E_4S_n -Käfigen ($\text{E} = \text{P}$, $\text{As}; n = 3, 4$) und Kupfer(I)-Halogeniden	101
6.4.1	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ und P_4S_3 mit CuI	101
6.4.2	Umsetzung von PAs_3S_3 und As_4S_3 mit CuBr	101

6.4.3	Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ und „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).....	102
6.5	Umsetzungen von As_4S_4 mit Übergangsmetallhydriden	103
6.5.1	Umsetzungen mit Übergangsmetallhydriden der Gruppe 5	103
6.5.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	103
6.5.1.2	Synthese von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$	103
6.5.1.3	Synthese von $\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{As}_2\text{S}_6$	104
6.5.2	Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$	105
6.5.3	Umsetzung von Cp_2WH_2 mit As_4S_4	106
6.6	Studien zu Diffusionsreaktionen von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ bzw. $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ mit Kupfer(I)-Halogeniden	106
6.6.1	Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ mit CuI	106
6.6.2	Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	107
7	Zusammenfassung	108
8	Literaturverzeichnis	121
9	Anhang	126
9.1	Verbindungsverzeichnis.....	126
9.2	Kristallographische Daten.....	127

1 Einleitung

„Non Lutherā, sed in Romana Ecclesia celebratae sunt hostiarum veneno infectarum propinationes, conjurations pulverariae, violentae Regum Principumque caedes, religionis causa factae.“¹ In diesem kleinen Abschnitt eines eigentlich religiösen und historischen Werkes über die Emmendinger Geschichte und Religionsgespräche^[1] wird auf die Ermordung des Markgrafen Jakob III von Baden im Jahre 1590 hingewiesen. Das Protokoll der Sektion des Leichnams, die von zwei Professoren der Universität Freiburg durchgeführt wurde, erbrachte als Todesursache eine Vergiftung mit Arsenik. Erst 1836 konnte mit der Marshschen Probe eine sichere Methode für den Nachweis von Arsenik in der Gerichtsmedizin eingeführt werden.

Jedoch wurden Arsenverbindungen nicht nur zum Ermorden von Menschen verwendet. Sowohl in der Medizin^[2] als auch in der Malerei hatten sie eine wichtige Bedeutung inne. Bereits Plinius der Jüngere beschreibt in seiner „Naturalis Historia“ Auri-pigment (As_2S_3) und Realgar (As_4S_4) als Gelbpigmente.^[3] Beide gehören zu den natürlich vorkommenden Arsensulfid-Mineralien. Weitere Vertreter sind Duranusit (As_4S),^[4-6] Dimorphit (As_4S_3),^[4,5,7] Uzonit (As_4S_5),^[4,5,8] Alacranit (As_8S_9 bzw. $(\text{As}_4\text{S}_4) \cdot (\text{As}_4\text{S}_5)$),^[4,5,9] und Pararealgar als eine Modifikation des As_4S_4 ^[4,5,10,11] (Abb. 1).

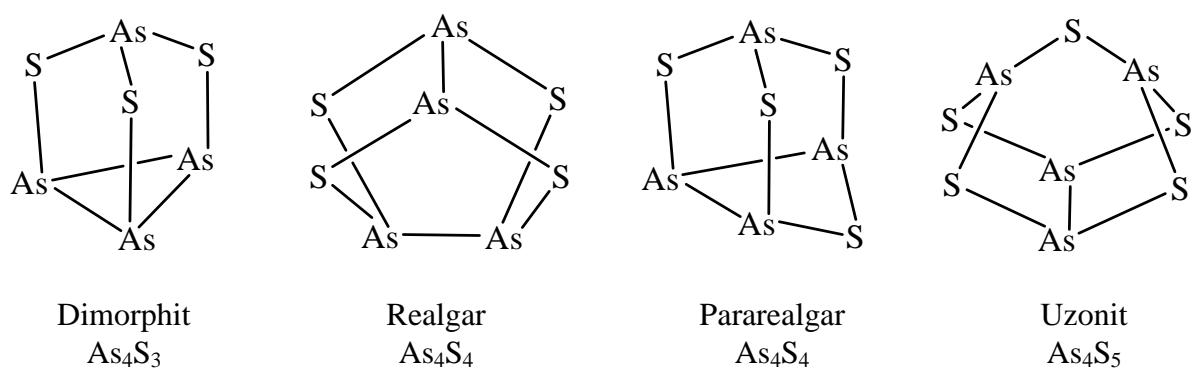


Abb. 1. Strukturen ausgewählter Arsensulfid-Mineralien.

¹ Nicht in der lutherischen, sondern in der römischen Kirche sind die Wandlungen der mit Gift befleckten Opfer gefeiert worden, die Verschwörung mit Giftpulver und die grausame Ermordung des Herrschers und Fürsten wurde wegen der Religion begangen.

Die Tatsache, dass das rote Realgar oft zusammen mit dem gelben Auripigment natürlich vorkommt,^[12] hat zu der irrtümlichen Annahme geführt, dass es sich bei der gelben Verbindung, die bei längerer Sonnenbestrahlung des Realgars entsteht, um Auripigment handeln müsse. Dieser Fehler hat nach S. Graeser bis in die jüngere Vergangenheit Einzug in Lehrbücher der Mineralogie gefunden,^[12] obwohl bereits Adolf Kenngott 1866 darauf aufmerksam machte, dass es sich bei dem gelben Pulver nicht um Auripigment handeln könne.^[13] Es dauerte bis ins Jahr 1980, bis der Arbeitsgruppe um Roberts die Identifikation der gelben Substanz als Pararealgar gelang.^[10]

Die natürlich vorkommenden Arsensulfid-Mineralien faszinierten die Menschen zu jeder Zeit. Ihre schöne kristalline Form und ansprechende Farbgebung mag dazu beigetragen haben. Jedoch war das Interesse nicht nur auf die Schönheit beschränkt. Alchemisten versuchten mit ihrer Hilfe Kupfer in Silber zu verwandeln, stellten aber nur eine silberweiße Legierung aus Kupfer und Arsen her.^[14,15] Im Mittelalter führten der Abbau von arsenhaltigen Erzen und Mineralien und deren anschließendes Rösten und Verhüttung zu umfangreichen Problemen. Gesundheitliche Schäden traten sowohl bei Berg- als auch bei den Hüttenarbeitern auf. Die Giftigkeit der bei der Verhüttung bzw. Röstung von arsenhaltigen Erzen entweichenden Arsendämpfe war bekannt, wie in „*De re metallica libri XII*“ von Georgius Agricola beschrieben.^[16,17] Eine industrielle Bedeutung erhielten Arsenverbindungen mit der Entdeckung des „Schweinfurter Grüns“ ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{AsO})_2$). Verwendung fand dieses grüne Pigment trotz der bekannten Giftigkeit bis ins Jahr 1879. In jüngerer Zeit erhält Arsen industrielle Anwendung als Grundstoff in der Halbleiterindustrie. Galliumarsenid zeigt zwar deutlich bessere Eigenschaften als die entsprechenden Silicium-basierenden Bauelemente, konnte sich aber wegen des großen technologischen Aufwands zu seiner Reinstsynthese und der starken Giftigkeit des Arsens noch nicht allgemein durchsetzen.

In der chemischen Forschung sind Auripigment, Dimorphit und besonders Realgar wichtige Vorstufen für anionische oder neutrale Liganden in der Organometall- und Festkörperchemie. Diese werden zumeist durch wiederholte thermische Fragmentierung und Rekombination des Minerals in Gegenwart reaktiver Übergangsmetallkomplexe erhalten.^[18]

Der einfachste aus Arsen und Schwefel aufgebaute Ligand ist eine zweiatomige η^2 -AsS-Hantel, wie im unter Hydrothermalbedingungen synthetisierten anionischen Komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{AsS})]^-$.^[19] Der im Vergleich zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2)$ ^[20,21] isostrukturelle Aufbau wird durch die zusätzliche negative Ladung möglich. Komplexe mit zwei AsQ-Hanteln lassen sich durch Thermolyse von $\text{Cp}^n_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ und As_4Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Cp}^n = \text{C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*), $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ (Cp^\times)) in siedendem Toluol erhalten.^[22,23] In den sandwichartigen Komplexen bilden die coplanar ausgerichteten Hanteln ein Mitteldeck mit bedeutenden π -Bindungsanteilen (Abb. 2). Eine $\eta^1:\eta^2$ -Koordination beider AsS-Hanteln liegt dagegen in $\text{Cp}^\times_2\text{Co}_2(\text{CO})\text{As}_2\text{S}_2$ vor, einem der Produkte der Umsetzung des Cobaltkomplexes $\text{Cp}^\times_2\text{Co}_2(\text{CO})_2$ mit As_4S_4 (Gl. 1).^[24]

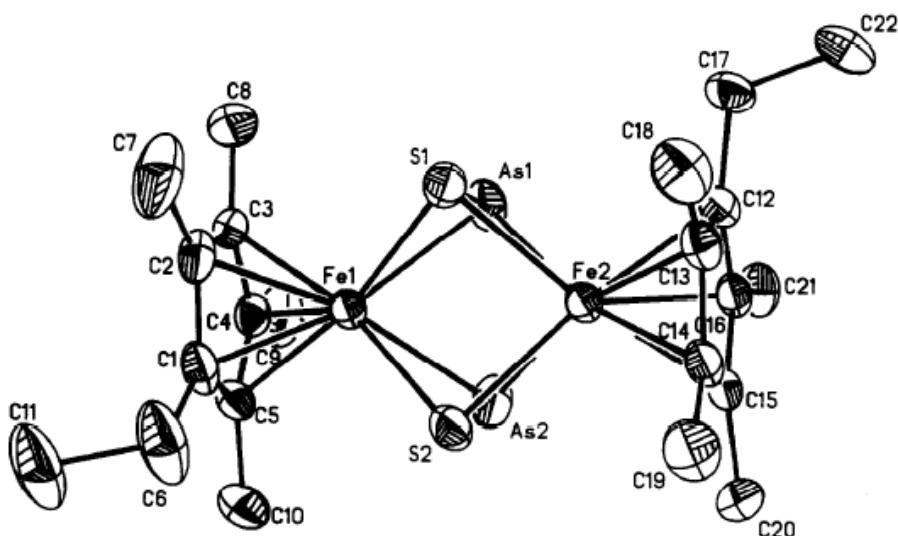
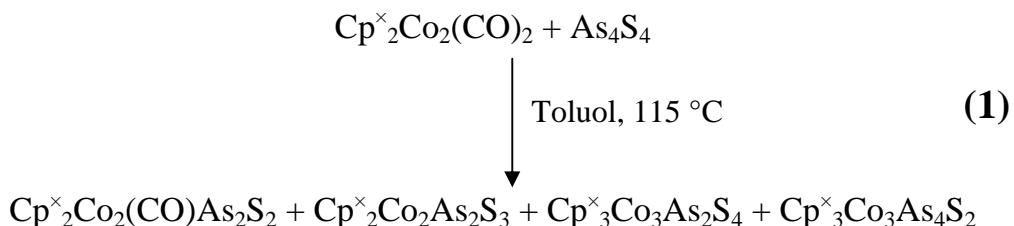


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*{}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$.^[22]

Das Fragmentierungsverhalten der Käfige ist jedoch beeinflussbar. Die Verwendung von Cr(CO)₅-Addukten des As₄S₄, deren exakte Natur allerdings damals nicht geklärt werden konnte, führte bei der Umsetzung mit Cp^x₂Co₂(CO)₂ zu teilweise neuen Produkten, die formal als Schwefel-substituierte Derivate von As₇³⁻ gelten können (Abb. 3).^[25] Beispiele mit vollständig erhaltenem As₄S₃- oder As₄S₄-Käfig sind nur in wenigen Fällen beschrieben.

gen Verbindungen bekannt. So konnte bisher nur je ein Cobaltkomplex des As_4S_3 und As_4S_4 synthetisiert werden.^[26] Jedoch koordinieren die Käfige im Fall von $\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})(\text{As}_4\text{S}_3)$ und $\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})(\text{As}_4\text{S}_4)$ unter Insertion des Cobaltfragments (Abb. 3, 4) in eine As–As-Bindung.

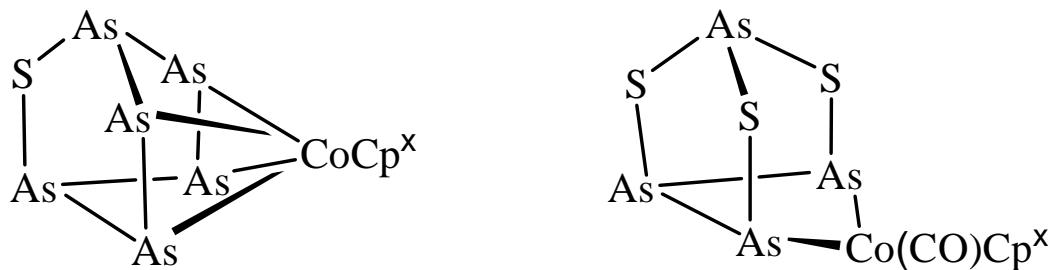


Abb. 3. Schematische Darstellung Schwefel-substituierter Derivate von As_7^{3-} aus der Umsetzung von $\text{Cp}^x_2\text{Co}_2(\text{CO})_2$ mit „ $(\text{As}_4\text{S}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5$ “.

Adduktverbindungen des As_4S_4 mit intaktem Käfig lassen sich über Festkörpermethoden synthetisieren: Die Umsetzung von As_4S_4 mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) bei 400°C liefert nach zweiwöchigem Temperiern $(\text{As}_4\text{S}_4)_2(\text{HgBr}_2)_3$ und $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{HgI}_2)$.^[27,28] Die Koordination der Quecksilber(II)-Halogenid-Hanteln erfolgt hierbei über die freien Elektronenpaare des Schwefels (Abb. 5). Der Adduktcharakter der Verbindungen wurde unter anderem durch Raman-spektroskopische Untersuchungen festgestellt.

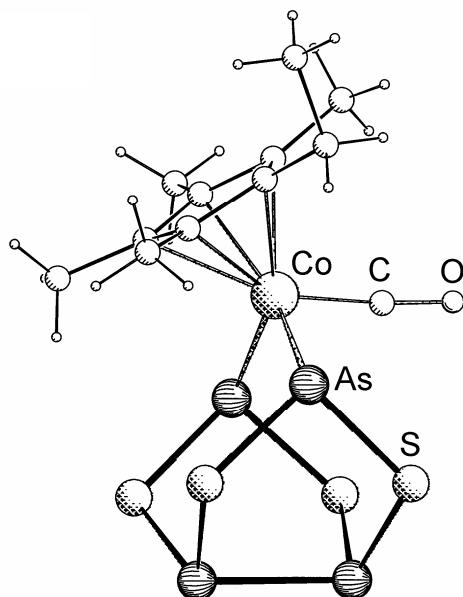


Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})(\text{As}_4\text{S}_4)$.^[26]

In jüngster Zeit wurde durch Umsetzung von metallorganischen Arsen- bzw. Arsensulfid-Komplexen mit Kupfer(I)-Halogeniden durch Ausbildung von Koordinationspolymeren ein neues Forschungsfeld eröffnet. Beispielsweise liefert die Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-As}_3)$ mit Kupfer(I)-Halogeniden in Diffusionsexperimenten die über einen Kupferhalogenidvierring verbrückten dimeren Verbindungen $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^{3:2}\text{-As}_3)\}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[29] Die Koordination des Kupfers erfolgt ohne Bindungsöffnung an zwei Arsenatome des As_3 -Ringes (Abb. 6).

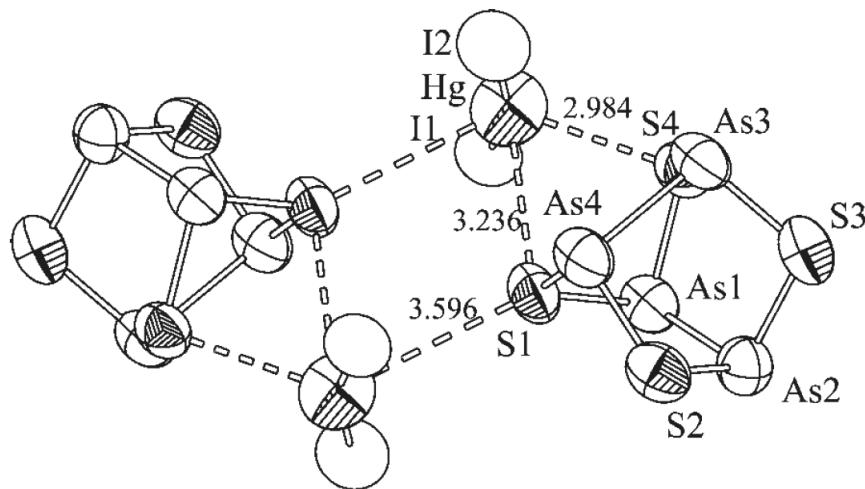


Abb. 5. Darstellung der Koordination des HgI_2 in $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{HgI}_2)$ mit Abständen in Å.^[27]

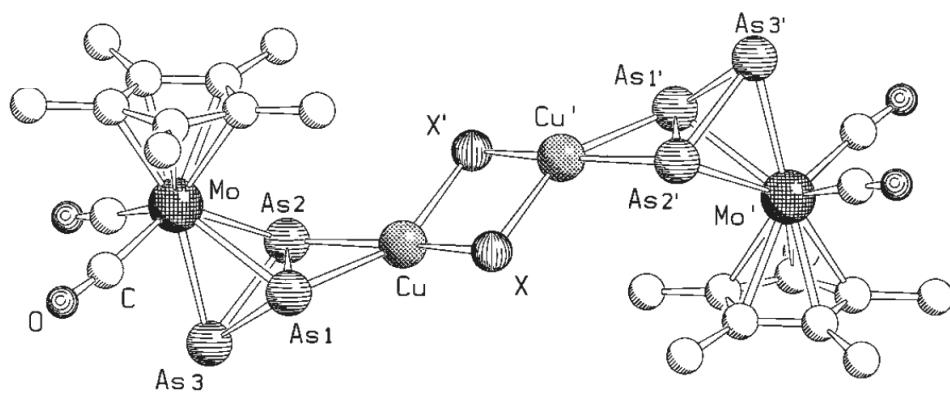


Abb. 6. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^{3:2}\text{-As}_3)\}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[29]

Das einzige Beispiel für die Umsetzung von Arsensulfid-Ligandkomplexen mit Kupfer(I)-Halogeniden liefert der Tripeldeckerkomplex $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\eta^{2:2}\text{-AsS})_2\text{S}]$.^[30] Jedoch erfolgt bei den polymeren Produkten die Koordination des Kupfers nicht über Arsen, sondern ausschließlich über die freien Elektronenpaare der Monoschwefelbrücken.^[31]

Zum Beispiel dienen in 1D- $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3)(\text{CuX})_2]_n$ Cu₂X₂-Ringeinheiten (X = Cl, Br) als anorganische Linker, die abwechselnd planar und butterflyartig in die polymere Struktur eingebaut sind (Abb. 7).

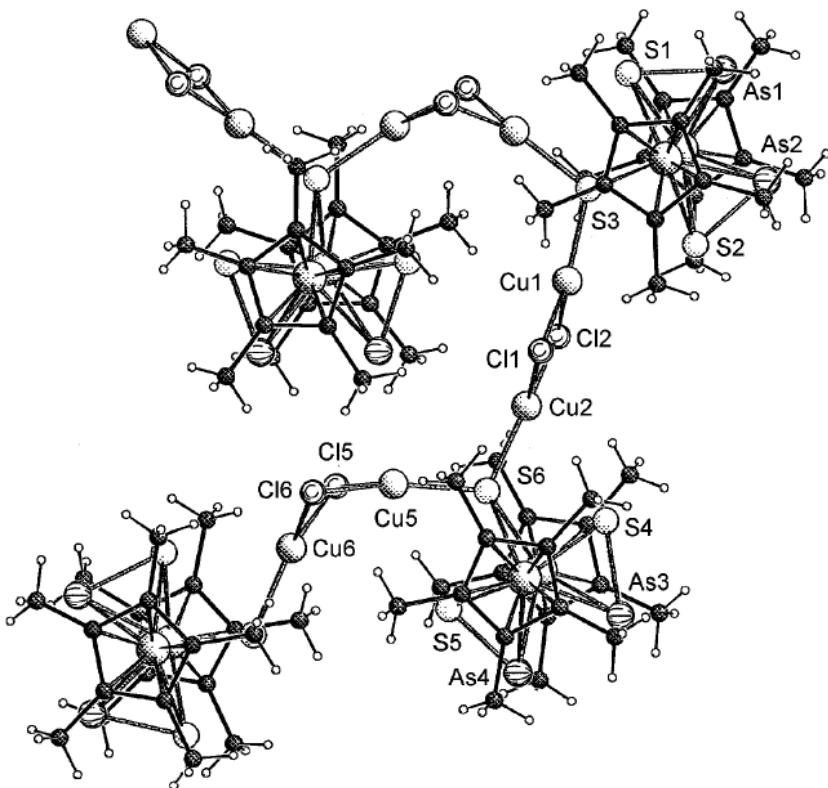


Abb. 7. Ausschnitt aus der 1D-Struktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3)(\text{CuX})_2]_n$ (X = Cl, Br).^[31]

Ein Vergleich mit ähnlich aufgebauten P- und S-haltigen Verbindungen zeigt, dass bei P/S-Ligandkomplexen die Koordination von Kupfer(I)-Halogeniden sowohl über die freien Elektronenpaare der Phosphorliganden als auch des Schwefels erfolgen kann.^[32,33] Dieses Koordinationsverhalten steht in einem gewissen Widerspruch zu dem des P₄S₃-Käfigs, der zwar eine reichhaltige Koordinationschemie gegenüber Lewis-Säuren aufweist,^[34-40] aber dennoch nur maximal zwei P-Atome, das apicale und ein basales Atom, zur Verfügung stellt (Abb. 8). Jedoch wurde von I. Krossing auch ein einziges Beispiel mit simultaner Koordination von Schwefel und einem basalen P-Atom publiziert.^[41]

Die Umsetzungen von P₄S₃ mit Kupfer(I)-Halogeniden über Diffusionsexperimente führen zu Koordinationspolymeren, in denen bis zu vier P-Atome in 3D-Netzwerke eingebaut sind.^[42-44] Exemplarisches Beispiel für 1D-Stränge ist (P₄S₃)(CuI) (Abb.

9).^[42] Im Gegensatz hierzu ist vom isostrukturellen Käfig As_4S_3 keine umfangreiche Koordinationschemie bekannt. Lediglich die Bildung des Adduktes $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ wurde bisher in der Literatur beschrieben (Abb. 8).^[18]

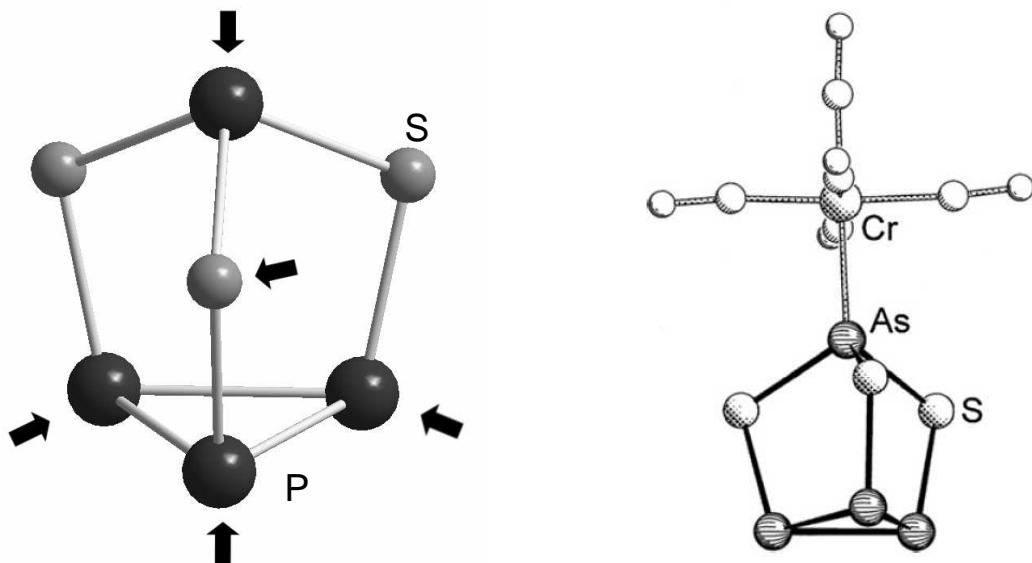


Abb. 8. Bekannte Koordinationsmöglichkeiten von P_4S_3 (links) und Molekülstruktur von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (rechts).^[44,18]

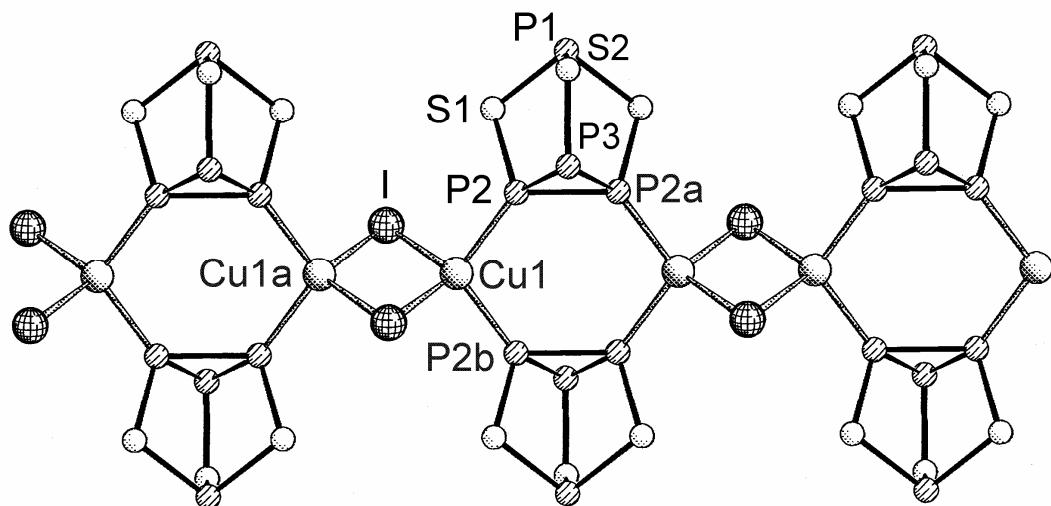


Abb. 9. Ausschnitt aus dem 1D-Strang von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$.^[42]

2 Aufgabenstellung

Koordinationsverbindungen mit intakten As_4S_4 - und As_4S_3 -Käfigmolekülen sind nach unserem Kenntnisstand fast nicht bekannt. Die direkte Umsetzung der Käfigmoleküle mit Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen könnte eine Möglichkeit sein, eine Fragmentierung zu verhindern und so eine direkte Koordination zu erhalten. Darüber hinaus ist die Koordinationschemie gemischter $\text{P}_n\text{As}_{4-n}\text{S}_3$ -Käfigmoleküle ($n = 1, 2$) noch nicht literaturbekannt und könnte ein breites Betätigungsfeld bieten. Da die leichte Fragmentierbarkeit der As/S-Käfigmoleküle As_4S_n ($n = 3, 4$) auch einen Synthesezugang zu As/S-Ligandkomplexen öffnet, könnte durch Variation der metallorganischen Edukte bzw. eine Änderung der Abgangsgruppe eine Erweiterung dieser Substanzklasse möglich sein. Die von M. Pronold durchgeführten Reaktionen von Kupfer(I)-Halogeniden mit E15/E16-Tripeldeckerkomplexen erbrachten neue Koordinationspolymere. Die Umsetzung weiterer bereits bekannter As/S-Ligandkomplexe mit Kupferhalogeniden wurde bisher nicht verfolgt. Somit ergeben sich folgende Zielsetzungen für diese Arbeit:

- Untersuchung des Koordinationsverhaltens von As_4S_3 - und As_4S_4 -Käfigmolekülen gegenüber Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen
- Untersuchung der Reaktionen des PAs_3S_3 -Käfigmoleküls mit Kupfer(I)-Halogeniden
- Synthese und Charakterisierung von anorganischen Koordinationspolymeren mit unterschiedlichen Käfig-Molekülen
- Darstellung neuer Übergangsmetallkomplexe mit Arsen-Schwefel-Liganden ausgehend von As_4S_4 und Metallkomplexhydriden, sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden

3 Koordinationspolymere aus As₄S_n-Käfigmolekülen ($n = 3, 4$) und Kupferhalogeniden

Für das höhere Homologe von P₄S₃, As₄S₃, sollte man eigentlich ein ähnliches Koordinationsverhalten erwarten. Jedoch wurden bisher in Lösung noch keine Koordinationsstudien an As₄S_n-Käfigmolekülen ($n = 3, 4$) durchgeführt. Eine Ursache mag die sehr schlechte Löslichkeit dieser Käfigmoleküle in den gängigen organischen Lösungsmitteln sein. Als Reaktionspartner würden sich besonders Lewis-saure Übergangsmetallsalze anbieten, da diese mit P/S-Käfigmolekülen eine Vielzahl neuer Verbindungen eingehen. Da die schlechte Löslichkeit des As₄S_n ($n = 3, 4$) keine direkte Umsetzung empfiehlt, weil nur sehr geringe Produktmengen zu erwarten sind, muss zunächst die Löslichkeit dieser anorganischen Käfigmoleküle in gängigen organischen Lösungsmitteln erhöht werden. Hierzu bieten sich Metallcarbonyladdukte der Käfigmoleküle an, von denen As₄S₄·Cr(CO)₅ bzw. das Diaddukt As₄S₄·[Cr(CO)₅]₂ analytisch bestimmt wurden, aber nur As₄S₃·Cr(CO)₅ strukturell charakterisiert werden konnte.^[18,25] Jedoch liefert die in der Literatur beschriebene Synthesemethode einen signifikanten Ausbeuteverlust nach chromatographischer Aufarbeitung.^[25]

3.1 Umsetzung von As₄S₃·M(CO)₅ (M = Cr, W) mit Kupfer(I)-Halogeniden

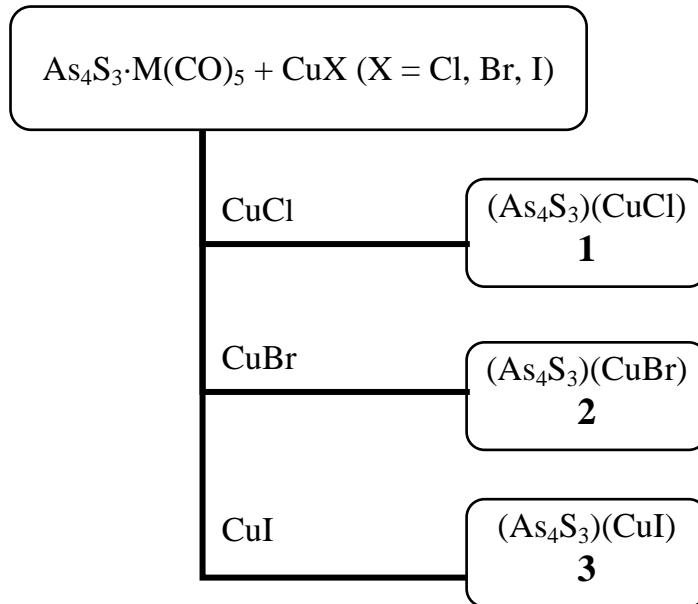
3.1.1 Präparative Ergebnisse

Chrom- bzw. Wolframpentacarbonylderivate von As₄S₃ werden durch Umsetzung des Käfigmoleküls mit M(CO)₅THF (M = Cr, W) bei Raumtemperatur und anschließender chromatographischer Aufarbeitung an SiO₂ als gelbe Pulver in etwa 40 % Ausbeute erhalten. Die Untersuchung der Metallcarbonyladdukte mittels FD-Massenspektrometrie liefert in allen Fällen einen Peak bei $m/z = 395$ für freies As₄S₃. Die IR-Spektren der Adduktverbindungen zeigen eine intensive Absorption bei 1943 cm⁻¹ (As₄S₃·Cr(CO)₅) bzw. 1939 cm⁻¹ (As₄S₃·W(CO)₅) für eine CO-Valenzschwingung. Eine weitere mittelstarke Bande für eine CO-Streckschwingung liegt bei 2065 cm⁻¹ (As₄S₃·Cr(CO)₅) bzw. 2080 cm⁻¹ (As₄S₃·W(CO)₅). Dieses Signalmuster ist mit dem Vorliegen von Monoaddukten vereinbar. Einkristalle konnten trotz

intensiver Bemühungen durch Umkristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen nicht erhalten werden. Jedoch ist die Löslichkeit der erhaltenen Monoaddukte As₄S₃·M(CO)₅ im Vergleich zum freien Käfig so gesteigert, dass wägbare Mengen in Lösung gebracht werden können.

Die Umsetzung der Käfigaddukte As₄S₃·M(CO)₅ mit Kupfer(I)-Halogeniden erfolgte über Diffusionsexperimente in Schlenkrohren mit bis zu 3.5 cm Durchmesser. Hierbei wird die gelbe Lösung von As₄S₃·M(CO)₅ in CH₂Cl₂ mit einer farblosen Lösung des entsprechenden Kupfer(I)-Halogenids in Acetonitril mittels eines dünnen Teflonschlauchs langsam und vorsichtig überschichtet, möglichst ohne dass es zu einer Durchmischung im Grenzbereich kommt. Die Reaktionslösung wird während des gesamten Diffusionsvorgangs erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert. Die Produkte (As₄S₃)(CuX) (X = Cl: **1**, Br: **2**, I: **3**) scheiden sich während der Diffusion in Form gelber Kristalle an der Wandung ab (Schema 1). Die Ausbeuten an **1** und **2** liegen im Bereich von 40–45 %. Von **3** können nur einzelne Kristalle isoliert werden. Neben kristallinem Material erhält man gelbe bis ockerfarbene amorphe Pulver. Im Falle von Kupferiodid tritt die Pulverbildung an der Grenzfläche unmittelbar während des Überschichtungsprozesses auf. Diese Pulverbildung ist auch bei den Umsetzungen mit Kupferbromid zu beobachten, kann jedoch durch niedrigere Konzentrationen unterbunden werden. Dies scheint auf eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Kupfer(I)-Halogenide hinzudeuten.

Kontrollexperimente von Lösungen von As₄S₃·M(CO)₅ in Acetonitril ohne Anwesenheit von Kupfer(I)-Halogeniden zeigen, dass das Metallcarbonylfragment nur sehr lose gebunden ist und bereits durch Acetonitril aus dem Addukt verdrängt werden kann. Dadurch fällt sofort freies As₄S₃ wegen seiner sehr geringen Löslichkeit aus, was röntgenographische Untersuchungen zeigen. Es liegt also eine Konkurrenzreaktion zwischen der Verdrängung des Metallcarbonylfragments und der Ausbildung der Verbindungen **1 – 3** vor.



Schema 1. Übersicht über Diffusionsreaktionen von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Über die abgespaltenen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente ist keine Aussage möglich. Es wurden keine Hinweise auf deren Verbleib gefunden, was an den sehr kleinen Mengen liegen könnte, die für die Umsetzungen verwendet wurden. Die Notwendigkeit der Verwendung der Carbonyladdukte ergibt sich jedoch aus Kontrollexperimenten mit gesättigten Lösungen von As_4S_3 unter analogen Bedingungen. Dabei konnten zwar ebenfalls die Verbindungen **1 – 3** synthetisiert werden, jedoch nur anhand weniger Einzelkristalle und in nicht reproduzierbaren Ausbeuten. Der gleiche Sachverhalt wird beobachtet, wenn CS_2 als Lösungsmittel für As_4S_3 verwendet wird.

Andere Produkte als **1 – 3** lassen sich weder durch Änderung der Konzentration noch der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden nachweisen. Auch bei vielfachem Überschuss an Kupfer(I)-Halogeniden werden nur die Produkte **1 – 3** erhalten. Jedoch wird bei höheren Konzentrationen eine verstärkte Pulverbildung beobachtet.

Parallel ablaufende Experimente mit „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) führen zu den gleichen Produkten **1 – 3**. Eine signifikante Änderung im Reaktionsverlauf bzw. den Ausbeuten ist nicht erkennbar. Der Verbleib des S-Atomes konnte nicht aufgeklärt werden.

3.1.2 Charakterisierung von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.1.2.1 Strukturen von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ und $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$

Die Verbindungen $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**1**) und $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (**2**) sind isostrukturell. Das zentrale Strukturelement des 1D-Koordinationspolymers ist eine sägezahnartige $(\text{CuX})_n$ -Kette ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), in der die Halogenidatome auf der *b*-Achse abwechselnd leicht links bzw. rechts verschoben sind (Abb. 10). Die As_4S_3 -Käfigmoleküle sind alternierend auf beiden Seiten des Kupferhalogenidstrangs angeordnet, wobei die Koordination der Kupferatome ausschließlich über zwei Schwefelatome eines As_4S_3 -Käfigs erfolgt. Die beobachteten Cu–S-Abstände sind vergleichbar mit den Abständen in Kupfersulfidclustern oder ternären Kupferchalcogeniden.^[45,46]

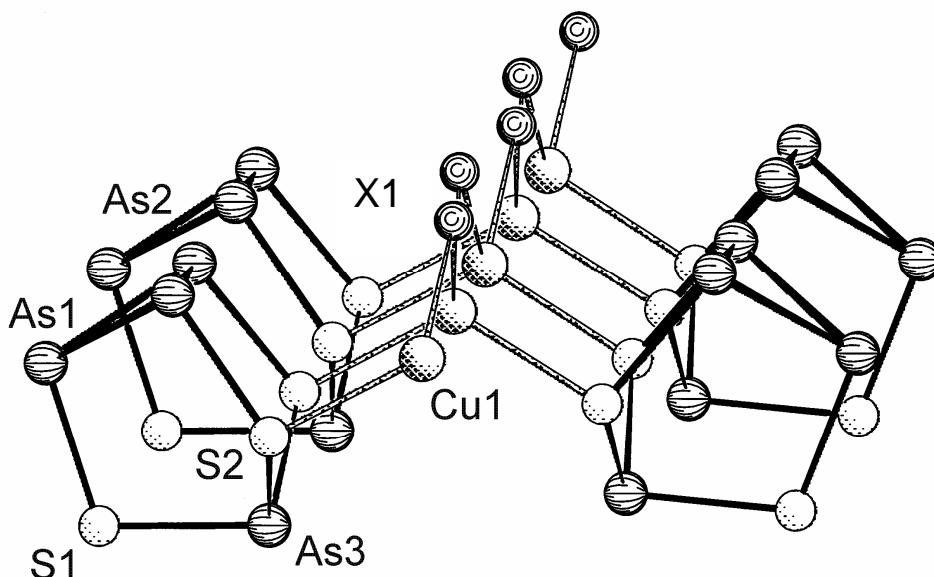
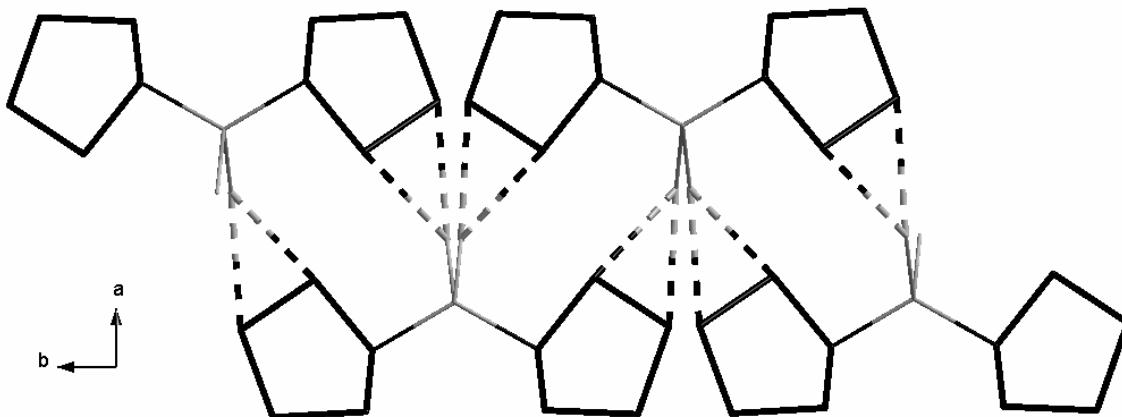


Abb. 10. Ausschnitt aus einem 1D-Strang von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), Br (**2**))).

Die As_4S_3 -Käfige weisen in beiden Strukturen eine leichte Verzerrung auf. Der Abstand $\text{As}(1)-\text{S}(2)$ bzw. $\text{As}(1)-\text{S}(2a)$ ist um 0.035 \AA (**1**) bzw. 0.039 \AA (**2**) länger als im freien Käfig. Die anderen As–S-Bindungen sind leicht gekürzt oder weisen keine Veränderungen auf.^[47,48] Die leichte Streckung der As–S(2)-Bindungen deutet auf eine relativ starke Wechselwirkung der an Kupfer koordinierten Schwefelatome mit dem $(\text{CuX})_n$ -Strang hin.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von (As₄S₃)(CuX) (X = Cl, Br).

(As ₄ S ₃)(CuCl) (1)		(As ₄ S ₃)(CuBr) (2)	
As(2)-As(2a)	2.482(2)	As(2)-As(2a)	2.480(1)
As(2)-As(3)	2.473(1)	As(2)-As(3)	2.478(1)
As(1)-S(1)	2.238(2)	As(1)-S(1)	2.230(1)
As(1)-S(2)	2.265(2)	As(1)-S(2)	2.269(1)
As(2)-S(2)	2.248(2)	As(2)-S(2)	2.250(1)
As(3)-S(1)	2.234(2)	As(3)-S(1)	2.236(1)
Cu(1)-Cl(1)	2.363(2)	Cu(1)-Br(1)	2.476(1)
Cu(1)-S(2)	2.286(2)	Cu(1)-S(2)	2.292(1)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(1)		Cu(1)-Br(1)-Cu(1)	98.1
S(2)-Cu(1)-S(2b)		S(2)-Cu(1)-S(2b)	119.7

**Abb. 11.** Ausschnitt aus der 1D-Struktur von **1**. Die Darstellung in Blickrichtung der *c*-Achse zeigt die hexagonale Stabpackung. Die As...Cl-Wechselwirkung wird durch gestrichelte Linien dargestellt.

Die einzelnen Stränge sind paarweise entlang der *b*-Achse angeordnet. Innerhalb dieser Schichten gibt es schwach-bindende Wechselwirkungen zwischen den basalen As-Atomen von jedem Käfig und gegenüberliegenden Halogenidatomen (Abb. 11). Die Abstände der Arsen- und Halogen-Atome variieren zwischen 3.14 und 3.30 Å im Falle von **1** und 3.41 bzw. 3.42 Å bei **2**. Im Kristall ergibt sich als gesamtes Strukturmotiv durch die bindenden As...X-Wechselwirkungen eine hexagonale Stabpackung.

3.1.2.2 Struktur von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$

Charakteristisches Strukturmotiv von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**) ist ein 1D-Band, das abwechselnd aus Cu_2I_2 -Vierringen und verbrückenden As_4S_3 -Käfigen gebildet wird. Die Koordination des Kupfers erfolgt über die Schwefelatome S(1) und S(3), wodurch sich für die Cu-Atome eine pseudotetraedrische Umgebung ergibt (Abb. 12).

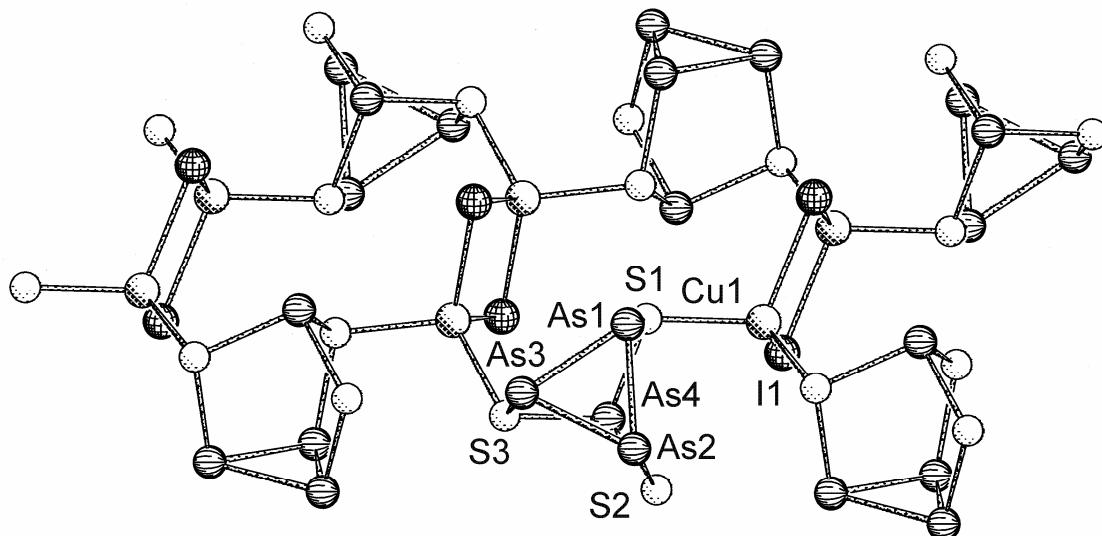


Abb. 12. Ausschnitt aus der 1D-Struktur von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**).

Zwei aufeinander folgende Cu_2I_2 -Vierringe eines Bandes sind entlang der *a*-Achse gesehen leicht gegeneinander gekippt. Dies resultiert aus schwach bindenden Wechselwirkungen des Iods zu einer As_3 -Basis eines benachbarten Strangs. Die $\text{As}\cdots\text{I}$ -Abstände liegen zwischen 3.43 und 3.60 Å und liegen damit unter der Summe der Van der Waals Radien. Über diese schwachen $\text{As}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen wird ein 3D-Netzwerk aufgebaut, in dem die einzelnen Stränge hexagonal gepackt sind (Abb. 13).

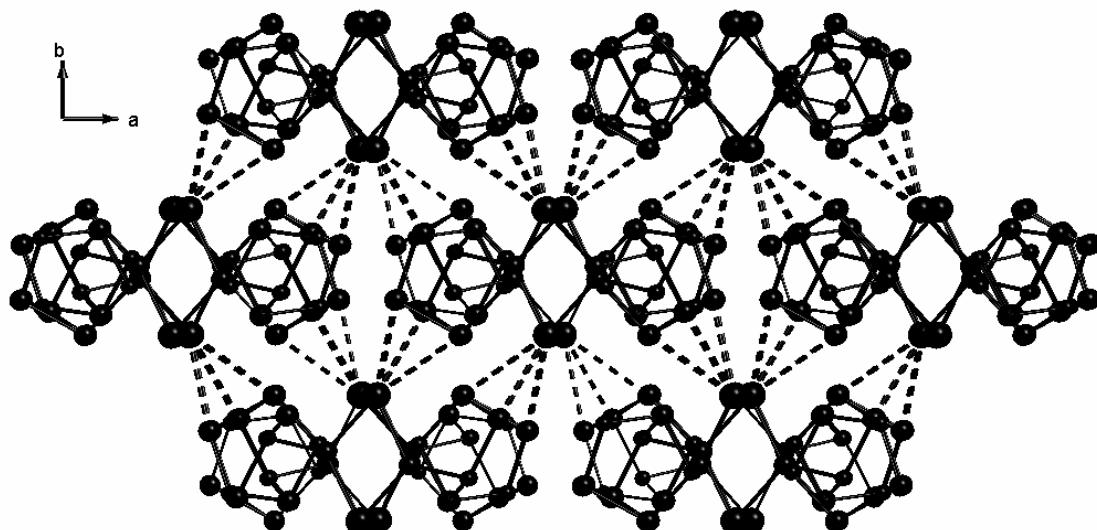


Abb. 13. Darstellung des 3D-Netzwerkes von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**). Die $\text{As}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen sind gestrichelt dargestellt.

Der As_4S_3 -Käfig zeigt ebenfalls eine leichte Verzerrung. Die $\text{As}(4)\text{--S}(1)$ - bzw. $\text{As}(4)\text{--S}(3)$ -Bindung ist um 0.036 bzw. 0.034 Å länger als $\text{As}(4)\text{--S}(2)$. Die As_3 -Basis zeigt keine unterschiedlichen Bindungslängen. Jedoch ist der Abstand $\text{As}(3)\text{--S}(3)$ um 0.029 bzw. 0.031 Å gegenüber den beiden anderen As–S-Bindungen der As_3 -Basis verlängert. Im Vergleich zum freien Käfig^[47] ist die $\text{As}(4)\text{--S}(1)$ - bzw. $\text{As}(4)\text{--S}(3)$ -Bindung ebenfalls um 0.03 Å verlängert. Auch die As–As-Bindungen sind um 0.03 Å gestreckt. Die As–S-Bindungen sind im Fall von $\text{As}(3)\text{--S}(3)$ um 0.05 Å und für $\text{As}(1)$ und $\text{As}(2)$ um 0.02 Å verlängert.

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**).

As(1)-As(2)	2.474(1)	As(4)-S(1)	2.261(1)
As(1)-As(3)	2.472(1)	As(4)-S(2)	2.225(1)
As(2)-As(3)	2.472(1)	As(4)-S(3)	2.259(1)
As(1)-S(1)	2.237(1)	Cu(1)-S(1)	2.323(1)
As(2)-S(2)	2.235(1)	Cu(1)-S(3)	2.316(1)
As(3)-S(3)	2.266(1)	Cu(1)-I(1)	2.602(1)
Cu(1)-I(1)-Cu(1)	71.6(1)	S(1)-Cu(1)-S(3)	111.5(1)

3.1.3 Raman-spektroskopische Untersuchung von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$

Weiteren Aufschluss über die Bindungsverhältnisse im As_4S_3 -Käfig und den Einfluss der Cu–S-Koordination in **1** geben vergleichende Raman-spektroskopische Untersuchungen von **1** und von frisch dargestelltem As_4S_3 . Die Spektren zeigen bei den As–S-Schwingungen des apicalen Arsens eine relativ starke Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit der As_3 -Basis (Abb. 14, Tabelle 3). Zum Beispiel wird die Deformationsschwingung $\delta(\text{As}_{\text{apical}}-\text{S})$ um 22 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was einer Änderung von ca. 10 % der Schwingungsfrequenz des freien As_4S_3 -Käfigs entspricht. Im Fall der sehr starken $\nu(\text{As}_{\text{apical}}-\text{S})$ -Schwingung erfolgt eine Verschiebung um 10 cm^{-1} . Die starke Verschiebung in den Frequenzen deutet auf einen wesentlichen Einfluss der Cu–S-Koordination auf den As_4S_3 -Käfig hin.

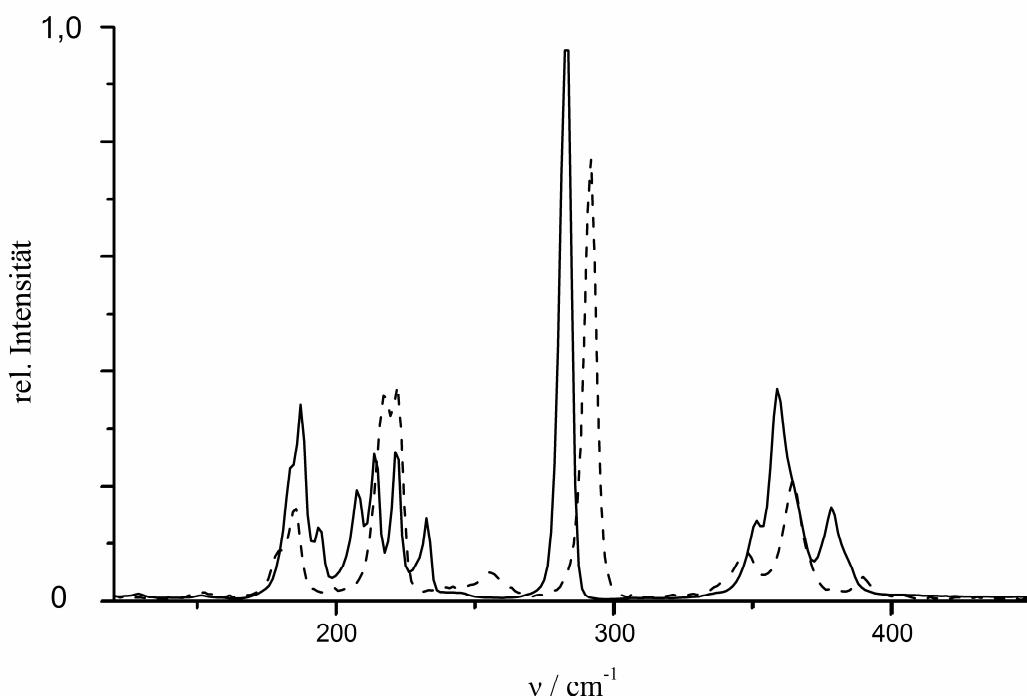


Abb. 14. Raman Spektren von β - As_4S_3 (—) und $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**1**) (---). Zuordnung der Schwingungsmoden von As_4S_3 ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Vergleich der Raman Frequenzen [cm⁻¹] von β-As₄S₃ und (As₄S₃)(CuCl) (**1**).

Zuordnung ^[49]	β-As ₄ S ₃ ^[49]	1
δ(As _{basal})-S	187 (s)	185 (m)
v(As ₃)	213 (m)	217 (s)
v(As ₃)	221 (m)	222 (s)
δ(As _{apical} -S)	232 (m)	254 (w, br.)
v(As _{apical} -S)	282 (vs)	292 (vs)
v(As ₃)	358 (s)	364 (m)
v(As _{basal} -S)	378 (m)	390 (w)

Ähnliche Experimente wurden für die Adduktverbindungen (As₄S₄)(HgI₂)^[27] und (As₄S₄)₂(HgBr₂)₃^[28] durchgeführt. Vergleiche mit den Schwingungsmoden des freien As₄S₄-Käfigs zeigten jedoch keine signifikanten Änderungen der Wellenzahlen, so dass bei diesen Verbindungen von Addukten mit schwachen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann, da das Käfiggerüst keine Beeinträchtigung durch die Koordination an die Quecksilberhalogenide erfährt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Untersuchung von **1** zeigt, dass es sich bei **1** nicht um ein Addukt, sondern um ein anorganisches Koordinationspolymer handelt.

3.2 Umsetzungen von As₄S₃·M(CO)₅ (M = Cr, W) mit Kupfer(II)-Halogeniden

3.2.1 Präparative Ergebnisse

Eine Erweiterung der Diffusionsexperimente auf Kupfer(II)-Halogenide führte zunächst zu keinem befriedigenden Ergebnis. Umsetzungen mit Acetonitril als Lösungsmittel für CuCl₂ und CuBr₂ ergaben neben nicht reproduzierbaren Farbänderungen der Reaktionslösungen und weißen Niederschlägen kein kristallines Material. Löst man dagegen die Kupfer(II)-Halogenide in Methanol, führte dies schließlich zu reproduzierbaren Ergebnissen: Die Verbindungen (As₄S₃)(CuCl)₂ (**4**) und (As₄S₃)(CuBr)₂

(5) können in Form gelber Kristalle durch Überschichtung von As₄S₃·M(CO)₅ (M = Cr, W) in CH₂Cl₂ mit CuCl₂ bzw. CuBr₂ in Methanol erhalten werden. Jedoch konnte nur **4** in wägbaren Mengen erhalten werden (Ausbeute 14 %). Von **5** gelang nur die Synthese von Einzelkristallen.

Über die bei der Reaktion ablaufende Redoxreaktion von Cu(II) zu Cu(I) kann keine fundierte Aussage getroffen werden. Kontrollexperimente zeigen, dass das Metallcarbonylfragment keinen Einfluss auf die Redoxreaktion hat, da die Verbindungen **4** und **5** auch durch Umsetzung mit gesättigten Lösungen des freien Käfigs in CH₂Cl₂ erhalten werden können. Die Vermutung, dass Methanol als Lösungsmittel den entscheidenden Einfluss auf die Redoxreaktion ausübt, konnten im späteren Forschungsverlauf Experimente in Acetonitril teilweise widerlegen. Auf einen gewissen Einfluss von Methanol deutet hin, dass Experimente mit Acetonitril nicht immer erfolgreich verliefen. Als möglicher Redoxpartner verbleibt demnach nur der As₄S₃-Käfig selbst, wofür jedoch keine Beweise gefunden werden konnten.

Die Bildung der Verbindungen **4** und **5** ist analog der von **1 – 3** nicht von der Konzentration und der stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktionspartner abhängig. Jedoch üben diese Parameter einen deutlichen Einfluss auf die gebildete Pulvermenge während der Diffusionsprozesse aus. Es gilt ebenfalls die Beobachtung, dass bei den Umsetzungen mit CuBr₂ eine schnellere Pulverbildung eintritt. Über den Verbleib der Metallcarbonylfragmente ist keine Aussage möglich.

Umsetzungen mit CuF₂ führten in keinem Falle zu erfolgreichen Ergebnissen. Als kristallines Material konnten nur As₄S₃ als Dimorphit-II und Alacranit (As₄S₄)·(As₄S₅) erhalten werden. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel 3.6 nochmals aufgegriffen und mit weiteren Ergebnissen verglichen.

Analog zu den Umsetzungen mit Kupfer(I)-Halogeniden erhält man auch für die Umsetzung von „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) mit Kupfer(II)-Halogeniden die bekannten Produkte **4** und **5**. Eine Änderung im Reaktionsverlauf, den Beobachtungen und den Ergebnissen ist ebenfalls nicht gegeben. Die Tatsache, dass die Umsetzung von „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) mit Kupferhalogeniden zu den Produkten **1–5** führt, wird im Abschnitt 3.4 näher behandelt.

3.2.2 Strukturuntersuchungen an (As₄S₃)(CuX)₂ (X = Cl, Br)

3.2.2.1 Struktur von (As₄S₃)(CuCl)₂

Die Struktur von (As₄S₃)(CuCl)₂ (**4**) ist durch Schichten charakterisiert, in denen die As₄S₃-Käfige durch gefaltete Cu₂Cl₂-Vierringe verknüpft sind. Im Gegensatz zur Struktur von **1** sind alle S-Atome an Kupfer koordiniert. S(1) koordiniert über beide freien Elektronenpaare an zwei verschiedene Cu₂Cl₂-Einheiten (Abb. 15). Der As(1)–S(1)-Abstand ist um 0.04 Å gegenüber As(1)–S(2) erweitert. In der As₃-Basis ist der Abstand As(3)–As(3a) um 0.03 Å länger als As(2)–As(3). Die As–S-Bindungen der As-Basisatome zeigen keine auffälligen Längenunterschiede. Ein Vergleich mit den Abständen im unkoordinierten As₄S₃-Käfig zeigt, dass fast alle Bindungen verlängert sind.^[47,48] As(1)–S(1) und As(1)–S(2) sind um 0.06 bzw. 0.02 Å verlängert. Die weiteren As–S-Abstände sind im freien As₄S₃ um 0.04-0.05 Å kürzer als in **4**. In der As₃-Basis von **4** erfolgt eine Elongation von 2.45 Å auf 2.49 Å für As(3)–As(3a) gegenüber dem freien Käfig.

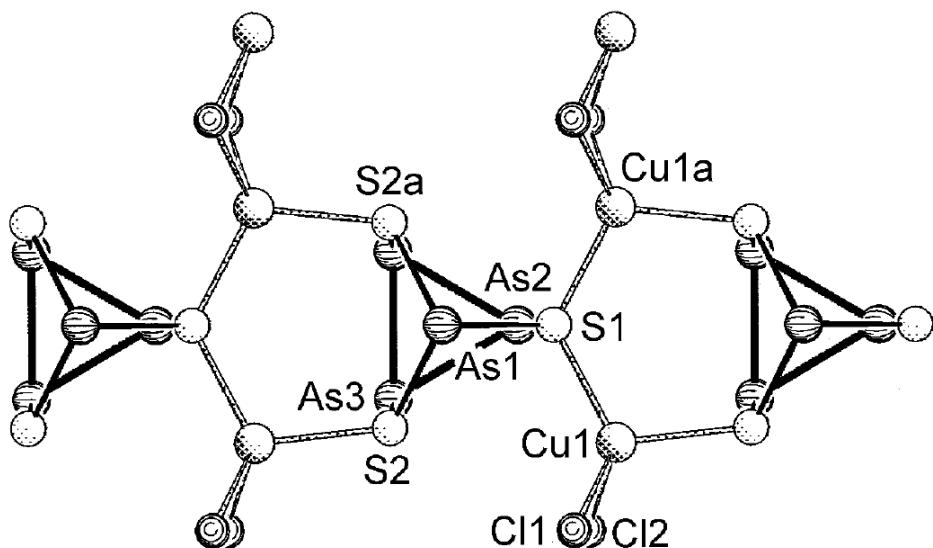


Abb. 15. Wiederholungseinheit der 2D-Struktur von (As₄S₃)(CuCl)₂ (**4**).

Schwache Wechselwirkungen zwischen Arsen und Chlor führen zu einer parallelen Anordnung der einzelnen Schichten und zur Ausbildung eines 3D-Netzwerkes (Abb. 16). Die Schichten ordnen sich in diesem Netzwerk paarweise an, indem die Verknüpfung innerhalb eines Paars über As₃…Cl-Wechselwirkungen erfolgt. Das dar-

über und darunter liegende Paar von Ebenen wird über die apicalen As-Atome koordiniert. Die Abstände der As_3 -Basis zu den Chloratomen der benachbarten Schicht betragen 3.1 Å. Der Abstand der apicalen As-Atome zu den darüber liegenden Cl-Atomen beträgt 3.2 Å. Die Cu_2Cl_2 -Vierringe sind in Richtung der wechselwirkenden As-Atome gefaltet.

Tabelle 4. Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$ (**4**).

As(2)-As(3)	2.465(2)	As(3)-S(2)	2.255(2)
As(3)-As(3a)	2.492(2)	Cu(1)-S(1)	2.277(2)
As(1)-S(1)	2.289(2)	Cu(1)-S(2b)	2.323(2)
As(1)-S(2)	2.247(2)	Cu(1)-Cl(1)	2.297(2)
As(2)-S(1)	2.268(2)	Cu(1)-Cl(2)	2.480(2)
Cu(1)-S(1)-Cu(1a)		S(1)-Cu(1)-S(2)	
121.9(1)		110.8(1)	

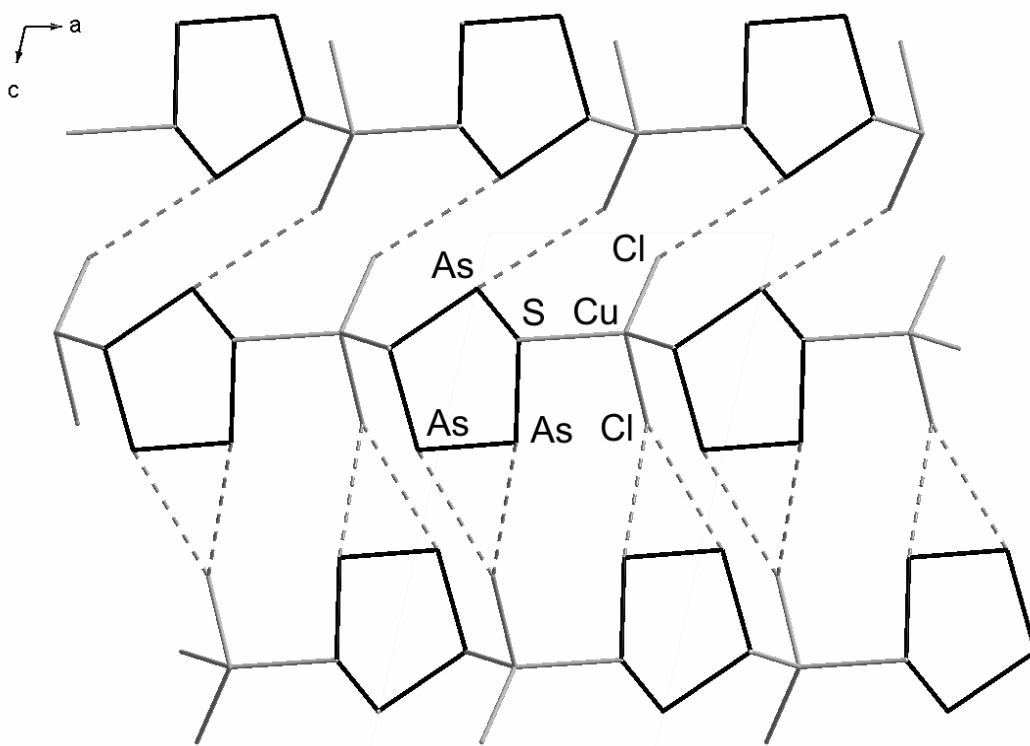


Abb. 16. Ausschnitt aus der Struktur von **4**. Ein 3D-Netzwerk wird über schwache As···Cl-Wechselwirkungen aufgebaut. Die As···Cl-Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt, der As_4S_3 -Käfig ist schwarz.

3.2.2.2 Struktur von (As₄S₃)(CuBr)₂

Die Schichtstruktur von (As₄S₃)(CuBr)₂ (**5**) ist durch gewinkelte Cu₂Br₂-Vierringe aufgebaut, die durch drei As₄S₃-Käfige koordiniert sind. Cu(2) ist auf zwei Positionen fehlgeordnet und hat einen Besetzungswert von 50 %. Die Koordination der Cu-Atome erfolgt ausschließlich über die S-Atome von As₄S₃. S(1) koordiniert über beide freie Elektronenpaare an zwei verschiedene Cu₂Br₂-Einheiten. As₄S₃ wirkt außerdem als „chelatisierender“ Ligand, da über S(1) und S(2) ein und derselbe Cu₂Br₂-Vierring koordiniert wird (Abb. 17). Der As₄S₃-Käfig zeigt keine starke Verzerrung. Lediglich As(4)-S(1) ist gegenüber As(4)-S(2) um fast 0.03 Å verlängert. Die Änderungen der Bindungslängen gegenüber freiem As₄S₃ sind mit denen in **4** vergleichbar.

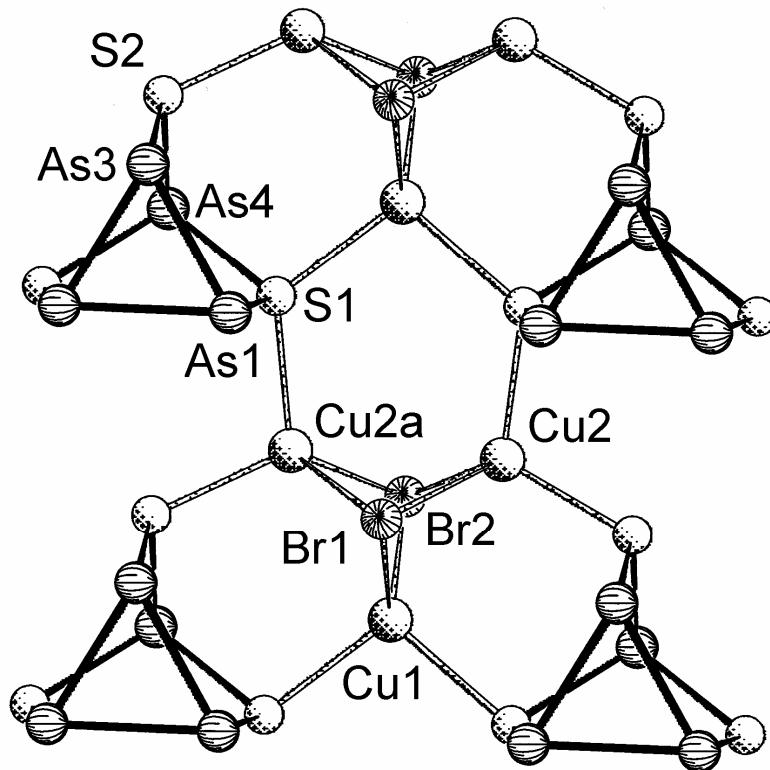


Abb. 17. Ausschnitt aus der Struktur von (As₄S₃)(CuBr)₂ (**5**). Cu(2) und Cu(2a) sind zu je 50 % besetzt.

Die Vernetzung benachbarter Schichten erfolgt analog zu **4** über schwache As···Br-Wechselwirkungen. Der As-Br-Abstand variiert zwischen 3.26 und 3.27 Å für die

As_3 -Basis. Für das apicale As-Atom erhält man As-Br-Abstände von 3.44 Å. Damit bildet sich ein mit **4** vergleichbares 3D-Netzwerk aus (Abb. 18).

Tabelle 5. Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_2$ (**5**).

As(4)-S(1)	2.271(4)	Cu(1)-S(1)	2.309(4)
As(4)-S(2)	2.243(5)	Cu(2)-S(1)	2.293(5)
As(1)-S(1)	2.266(4)	Cu(2)-S(2)	2.233(1)
As(3)-S(2)	2.255(2)	Cu(1)-Br(1)	2.556(4)
As(1)-As(1a)	2.488(1)	Cu(1)-Br(2)	2.427(4)
As(1)-As(3)	2.468(1)	Cu(2)-Br(1)	2.662(5)
		Cu(2)-Br(2)	2.437(1)
S(1)-Cu(1)-S(1a)	102.4(2)	S(1)-Cu(2)-S(2)	108.1(2)

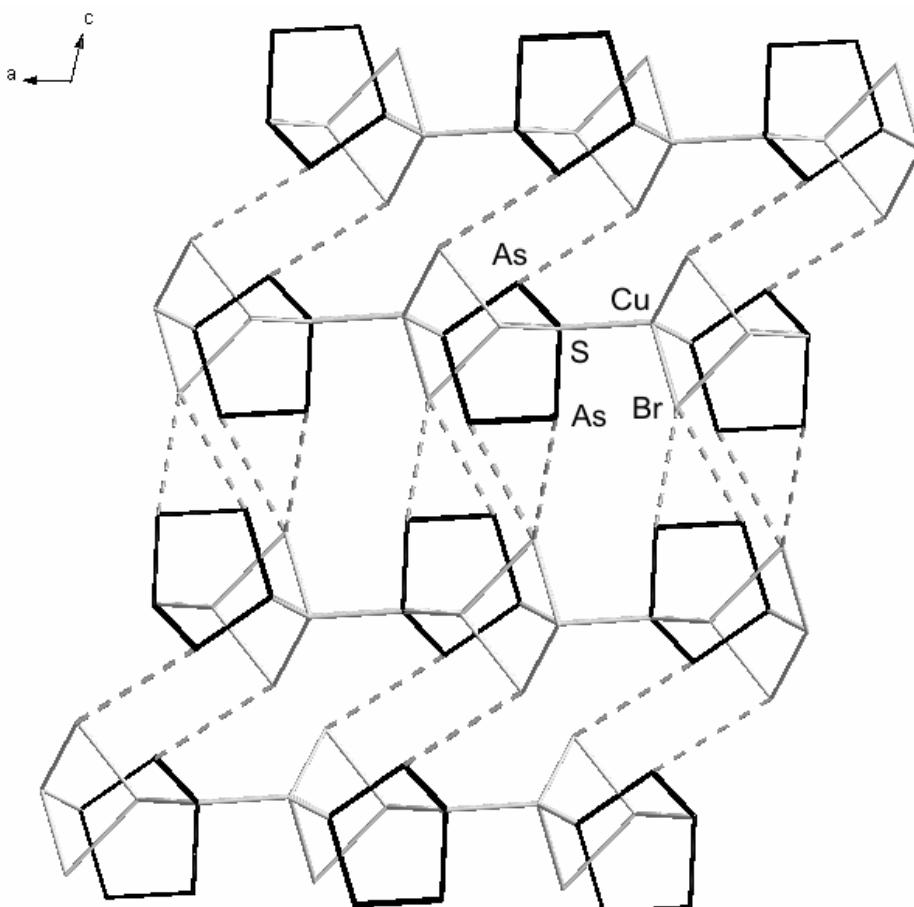


Abb. 18. Ausschnitt aus der Struktur von **5**. Die $\text{As}\cdots\text{Br}$ -Wechselwirkungen sind über gestrichelte Linien dargestellt, As_4S_3 ist schwarz.

3.3 Umsetzungen von As₄S_n ($n = 3, 4$) mit Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen

Neben den Umsetzungen mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Halogeniden wurden auch Diffusionsexperimente mit weiteren Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen durchgeführt (Tabelle 6). Als Edukte wurden die freien As₄S_n-Käfige ($n = 3, 4$) und ihre Metallcarbonyladdukte des Chroms und Wolframs verwendet. Als Lösungsmittel dienten CH₂Cl₂, Toluol, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril und Aceton. Die Überschichtungsexperimente zeigten immer einen nicht reproduzierbaren Ablauf in den erhaltenen Produktmengen. Jedoch konnten in der Mehrzahl der durchgeführten Reaktionen bestimmte Produkte reproduzierbar nachgewiesen werden (Tabelle 6). Die Kristalle wurden nach mechanischer Trennung anhand Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die dabei identifizierten Verbindungen konnten aber nicht in wägbaren Mengen erhalten werden. Auffällig ist hierbei das häufige Auftreten von Uzonit (As₄S₅) oder Alacranit (As₄S₄·As₄S₅) bzw. im Falle von Umsetzungen des As₄S₃ auch von Realgar (As₄S₄). Diese Käfigaufbaureaktionen ließen sich reproduzieren. Jedoch konnte keine Abhängigkeit vom verwendeten Metall nachgewiesen werden, auch wenn bei den Umsetzungen mit Goldverbindungen meist größere Käfigmoleküle erhalten werden konnten, was aber nicht absolut reproduzierbar war.

Eine Variation der Lösungsmittel bzw. die Verwendung von Lösungsmittelgemischen verlief ebenfalls erfolglos. Kristallographisch konnten nur die Verbindungen Dimorphit-I/II, Realgar, Alacranit und Uzonit erfasst werden. Änderungen der Stöchiometrie oder der Konzentrationen der Reaktionslösungen zeigten auch keinen Einfluss.

Bei Verwendung des As₄S₄-Käfigs ist neben den Käfigaufbaureaktionen auch eine Käfigverkleinerung zum Dimorphit zu finden. In diesem Fall könnte man eine Art „Disproportionierung“ für die Käfige formulieren: Bildung einer schwefelreichen Phase unter gleichzeitiger Bildung einer schwefelärmeren Verbindung. Dies würde aber nicht die Bildung der schwefelreichen Phasen für die Umsetzungen mit As₄S₃ erklären. Da die Umsetzungen mit den in der Tabelle aufgeführten Edukten nicht zu Koordina-

tionsverbindungen geführt haben, wurden keine weiterführenden Untersuchungen angestellt.

Tabelle 6. Übersicht über die Produkte aus den Reaktionen von As_4S_n ($n = 3, 4$) und deren Chrom- bzw. Wolframcarbonyladdukte mit diversen Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen.

Käfigtyp	Edukt	Umkristallisierte Edukte und erhaltene Produkte
As_4S_3	CuCN	Dimorphit-II
As_4S_3	CuF ₂	Dimorphit-II; Alacranit; gelbe stark verwachsene Kristalle
As_4S_3	Cu(CH ₃ COO)	Pulver
As_4S_3	Cu(CH ₃ COO) ₂	Pulver
As_4S_3	Cu(C ₃ H ₇ COO)	Dimorphit-II; Arsenik; aus feinen Nadeln bestehende, gelbe, sphäroide Kristalle; stark verwachsene schwarze Kristalle
As_4S_3	PPh ₃ CuCl	ohne Ergebnis
As_4S_3	Ag-Teflonat	Dimorphit-I/II
As_4S_3	AgCl	Pulver
As_4S_3	PPh ₃ AuCl	Uzonit; Pulver
As_4S_3	PEt ₃ AuCl	Dimorphit-I/II
As_4S_3	PMe ₃ AuBr	Uzonit; Pulver
As_4S_3	HAuCl ₄	schwarzer Niederschlag
As_4S_3	[NBu ₄][AuCl ₂]	Uzonit; Pulver
As_4S_3	PdCl ₂	Realgar; Alacranit; Pulver
As_4S_3	PdBr ₂	Dimorphit-II; Uzonit; Pulver
As_4S_3	PdCl ₂ (COD)	ohne Ergebnis
As_4S_3	ZnBr ₂	Dimorphit-I; Alacranit; Pulver
As_4S_3	HgI ₂	Dimorphit-II
As_4S_3	VCl ₃ (THF) ₃	Dimorphit-II; Alacranit; gelbe stark verwachsene Kristalle
As_4S_3	Ni(COD) ₂	schwarzer Niederschlag
As_4S_3	Tl-Teflonat	Dimorphit-II
As_4S_3	TaCl ₅	Dimorphit-I/II
As_4S_4	PPh ₃ AuCl	Alacranit; Pulver
As_4S_4	PdBr ₂	Dimorphit-II; Uzonit; Pulver
As_4S_4	ZnBr ₂	Uzonit; gelbes Pulver
As_4S_4	HgI ₂	Dimorphit-II

3.4 Käfigumwandlungen von As/S-Käfigmolekülen

3.4.1 Das Verhalten von As/S-Käfigmolekülen in Lösung

Die Umsetzungen von „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) mit Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Halogeniden führten reproduzierbar zu den Verbindungen **1 – 5**. Die Ausbeuten und Reaktionsverläufe sind mit den Umsetzungen der As₄S₃-Derivate vergleichbar. Der Verbleib des abgespaltenen Schwefels konnte nicht aufgeklärt werden. Eine Verunreinigung der Ausgangsverbindung Realgar konnte mittels Pulverdiffraktometrie ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu As₄S₃·Cr(CO)₅ sind As₄S₄·Cr(CO)₅ bzw. das Diaddukt As₄S₄·[Cr(CO)₅]₂ strukturell nicht charakterisiert.^[18] Jedoch gelang über Elementaranalyse der Nachweis einer Zusammensetzung, die As₄S₄·[Cr(CO)₅]_n ($n = 1, 2$) entsprechen würde.^[25] Da keine weiterführenden Untersuchungen zu den Chrom- bzw. den Wolframcarbonyladdukten des As₄S₄ vorlagen, mussten diese Ergebnisse im Hinblick auf die Umsetzungen mit Kupferhalogeniden in Zweifel gezogen werden und die Synthese der Carbonyladdukte „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) nochmals näher betrachtet werden.

Die Umsetzung von Realgar mit einer frisch hergestellten Lösung von M(CO)₅THF (M = Cr, W) in THF erfolgt durch 18 h Rühren bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen orangebraunen Feststoff. Dieser wird in Toluol suspendiert und liefert nach der Chromatographie an SiO₂ einen gelb-orangen Feststoff. Die Ausbeuten bezogen auf das Monoaddukt liegen bei 33 – 40 %. Bei Durchführung der Reaktion unter striktem Lichtausschluss verringert sich die Ausbeute auf unter 4 %. Das IR-Spektrum zeigt intensive Banden für CO-Valenzschwingungen bei 1943 cm⁻¹ (1937 cm⁻¹) bzw. 2072 cm⁻¹ (2080 cm⁻¹) für das Chromcarbonyladdukt (bzw. Wolframcarbonyladdukt), was den Erwartungen für ein Monoaddukt entspricht. Raman-spektroskopische Untersuchungen der Käfigschwingungen von „As₄S₄·Cr(CO)₅“ zeigen ein kompliziertes Schwingungsmuster (Abb. 19), das mit dem von As₄S₄ (Abb. 20, Abschnitt 3.4.3) nicht mehr viel gemeinsam hat. Nach Ergebnissen der Elementaranalysen von „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) liegen die

Adduktverbindungen nicht rein vor. Untersuchungen des „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ “ mit FD-Massenspektrometrie zeigen Peaks bei $m/z = 427.6$ bzw. 395.5 für die freien Käfige As_4S_4 und As_4S_3 , sowie bei $m/z = 619.5$ für das erwartete Addukt $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$.

Versuche zur Umkristallisation von „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) aus Toluol verliefen in keinem Fall erfolgreich. Eine Variation des Lösungsmittels bzw. die Verwendung von Lösungsmittelgemischen führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Kristallographisch konnten die Verbindungen Dimorphit-I/II, Realgar, Alacranit und Uzonit erfasst werden. Außerdem wurde in einem Einzelfall die Adduktverbindung $\text{As}_2(\text{W}(\text{CO})_5)_3$ ^[50] in wenigen Einzelkristallen erhalten und strukturell nachgewiesen. Für eine analoge Chromverbindung konnten keine Hinweise gefunden werden. Als nicht reproduzierbares Produkt konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{As}_4\text{S}_{4.17}$ über Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Diese Verbindung wurde bereits in der Literatur von P. Bonazzi als Übergangszustand der lichtinduzierten Umwandlung von Realgar in Pararealgar im Festkörper beschrieben.^[51]

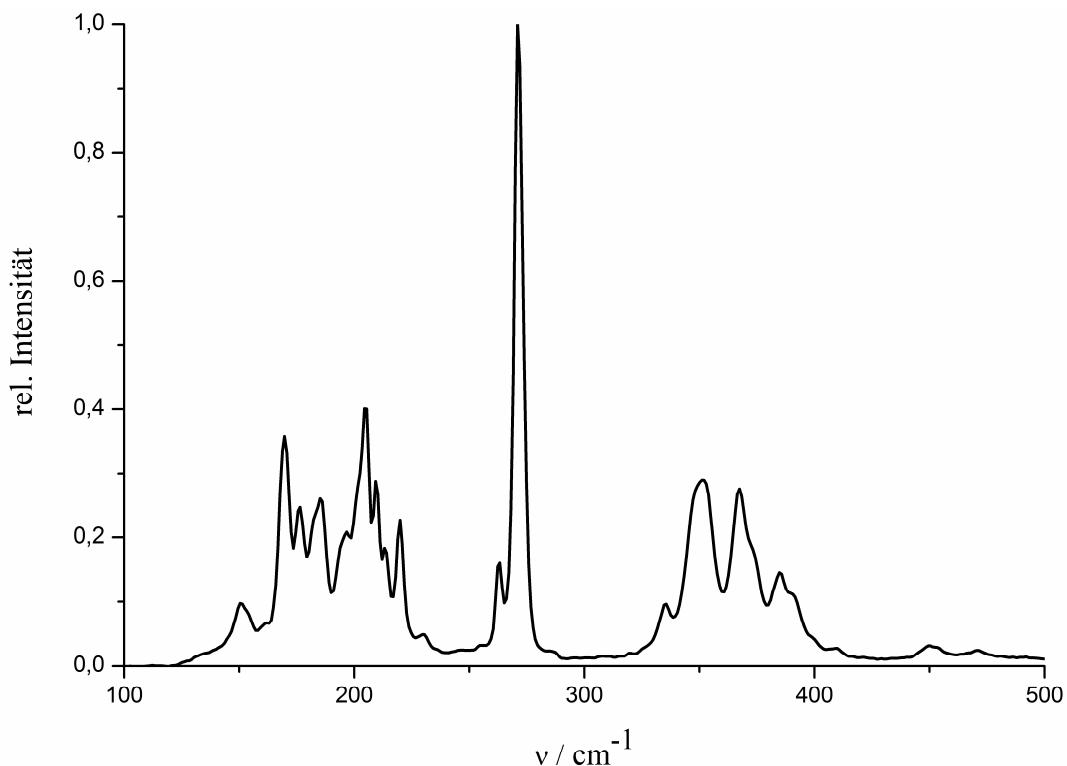


Abb. 19. Raman-Spektrum von „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ “.

Bestrahlungen von Suspensionen des As₄S₄ in CH₂Cl₂ wurden unter striktem Sauerstoffausschluss in einem Schlenkrohr im Abstand von ca. 10 cm von einer wassergekühlten Bestrahlungsquelle (Quecksilberhochdrucklampe TQ 150, Firma Heraeus) durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug 5 h. Untersuchungen nach Entfernung des Lösungsmittels mittels Raman-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie zeigen, dass ein Gemisch an Verbindungen vorliegt. Neben Realgar lässt sich auch Pararealgar nachweisen. Die Existenz weiterer Linien deutet auf andere enthaltene As/S-Phasen hin, die sich jedoch nicht eindeutig identifizieren lassen.

3.4.2 Die Umwandlung von Realgar in Pararealgar im Festkörper – Ein kurzer Abriss über die historische Entwicklung bis zum aktuellen Stand der Forschung

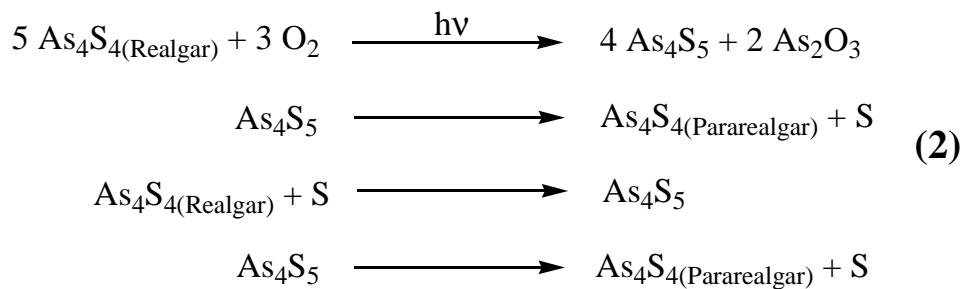
Die lichtinduzierte Umwandlung des Realgars in ein gelbes Pulver war bis zum Jahre 1980 nicht geklärt. Roberts gelang der Beweis, dass es sich bei diesem gelben Pulver um ein neues eigenständiges Mineral handeln muss, welches als Pararealgar bezeichnet wurde.^[10] Der genaue strukturelle Aufbau des Pararealgars war weitere 15 Jahre unbekannt und konnte erst durch Bonazzi im Jahre 1995 aufgeklärt werden.^[11]

Der Nachweis des Pararealgars erklärte aber nicht die Tatsache, dass nicht jede Realgarprobe einer Umwandlung in Pararealgar unterlag. Besonders galt dies für „Realgarproben“ aus Pampa Larga, Chile, die auch nach 20 Jahren im Sonnenlicht keine Alterung zu Pararealgar zeigten.^[52] Jedoch konnte die Arbeitsgruppe um Popova nachweisen, dass es sich bei diesen aus der Mine „Mina Alacran“ stammenden Proben um ein neues Mineral handelte, welches mit Proben aus der Uzon Caldera (Kamtschatka) identisch war.^[9] Dieses neue Mineral wurde anschließend als Alacranit bezeichnet. Die Verwechslung mit β-As₄S₄, des Hochtemperatur-Polymorphs von Realgar, trat vermutlich wegen der großen Ähnlichkeit ihrer Pulverdiffraktogramme auf.

Douglass et al. gelang der Nachweis, dass die Umwandlung von Realgar in Pararealgar nur im Bereich des sichtbaren Lichts erfolgen kann. Im Wellenlängenbereich unter 500 nm bzw. über 610 nm tritt keine Alterung des Realgars auf.^[53] Außerdem legen

seine Ergebnisse nahe, dass auch die Anzahl der Photonen eine Rolle bei der Umwandlung spielen, was anhand spezieller Filter mit Transmissionsraten von 24 % im sichtbaren Bereich des Lichts getestet wurde. Bei diesen Experimenten trat ebenfalls keine Umwandlung auf. Als weiteres Ergebnis konnte eine neue As_4S_4 -Phase, nämlich $\chi\text{-As}_4\text{S}_4$ als Übergangszustand bei der Umwandlung von Realgar in Pararealgar nachgewiesen werden. Diese Übergangsphase lässt sich auch bei der thermischen Rückverwandlung von Pararealgar in $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ nachweisen.^[53] Des weiteren konnten bei späteren Untersuchungen auch Spuren von As_2O_3 benachbart zu Pararealgar nachgewiesen werden.^[54]

Bisher wurden verschiedene Mechanismen für die Umwandlung im Festkörper vorgeschlagen. Das jüngste Modell geht davon aus, dass im ersten Schritt der Photoreaktion unter Anwesenheit von Sauerstoff Uzonit und Arsenik entsteht. Anschließend zerfällt Uzonit unter Abspaltung eines Schwefelatoms zu Pararealgar. In einer Kettenreaktion reagiert das freigesetzte Schwefelatom mit Realgar zu Uzonit, welches wieder unter Schwefelabspaltung zu Pararealgar zerfällt (Gl. 2).^[55-57]



Jüngste Untersuchungen der Umwandlung von Realgar in Pararealgar mittels Steady-State-Röntgenstrukturanalyse zeigen Hinweise auf diesen Reaktionsmechanismus.^[58]

3.4.3 Diskussion

Die Umwandlung von As₄S₄ in As₄S₃ sollte nach unseren röntgenographischen Ergebnissen in Lösung von statten gehen. Da keine spektroskopische Möglichkeit besteht, die genauen Vorgänge in Lösung zu verfolgen, konnte eine Untersuchung nur anhand von „Momentaufnahmen“ im festen Zustand durch Raman-Spektroskopie und röntgenographische Methoden durchgeführt werden. Die erhaltenen Resultate zeigen jedoch, dass die Addukte „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) auf dem gewählten Weg nicht ohne Nebenprodukte zu synthetisieren sind.

Ein Vergleich des Raman-Spektrums von „As₄S₄·Cr(CO)₅“ (Abb. 19) mit den Spektren von freiem Realgar, Pararealgar (Abb. 20)^[54] und Dimorphit (Abb. 14) sollte Aufschlüsse liefern, wie der Arsensulfidkäfig des Adduktes aufgebaut ist. Demnach könnten Schwingungsmoden im Raman-Spektrum von „As₄S₄·Cr(CO)₅“ einzelnen Moden von Realgar, Pararealgar und Dimorphit zugeordnet werden (Tabelle 7). Diese Möglichkeit ließe sich auch mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen zur Deckung bringen, da hier sowohl Peaks für As₄S₄ als auch As₄S₃ erhalten worden sind. Es könnten auch noch weitere As/S-Käfige entstanden sein, wofür die Einkristallröntgenstrukturanalysen der bei den Umkristallisationen erhaltenen Kristalle (Uzonit, Alacranit) sprechen. Aus den gesammelten Daten lassen sich demnach keine eindeutigen Aussagen treffen, so dass die wahre Natur der „As₄S₄·M(CO)₅-Addukte“ (M = Cr, W) nach wie vor nicht aufgeklärt werden kann.

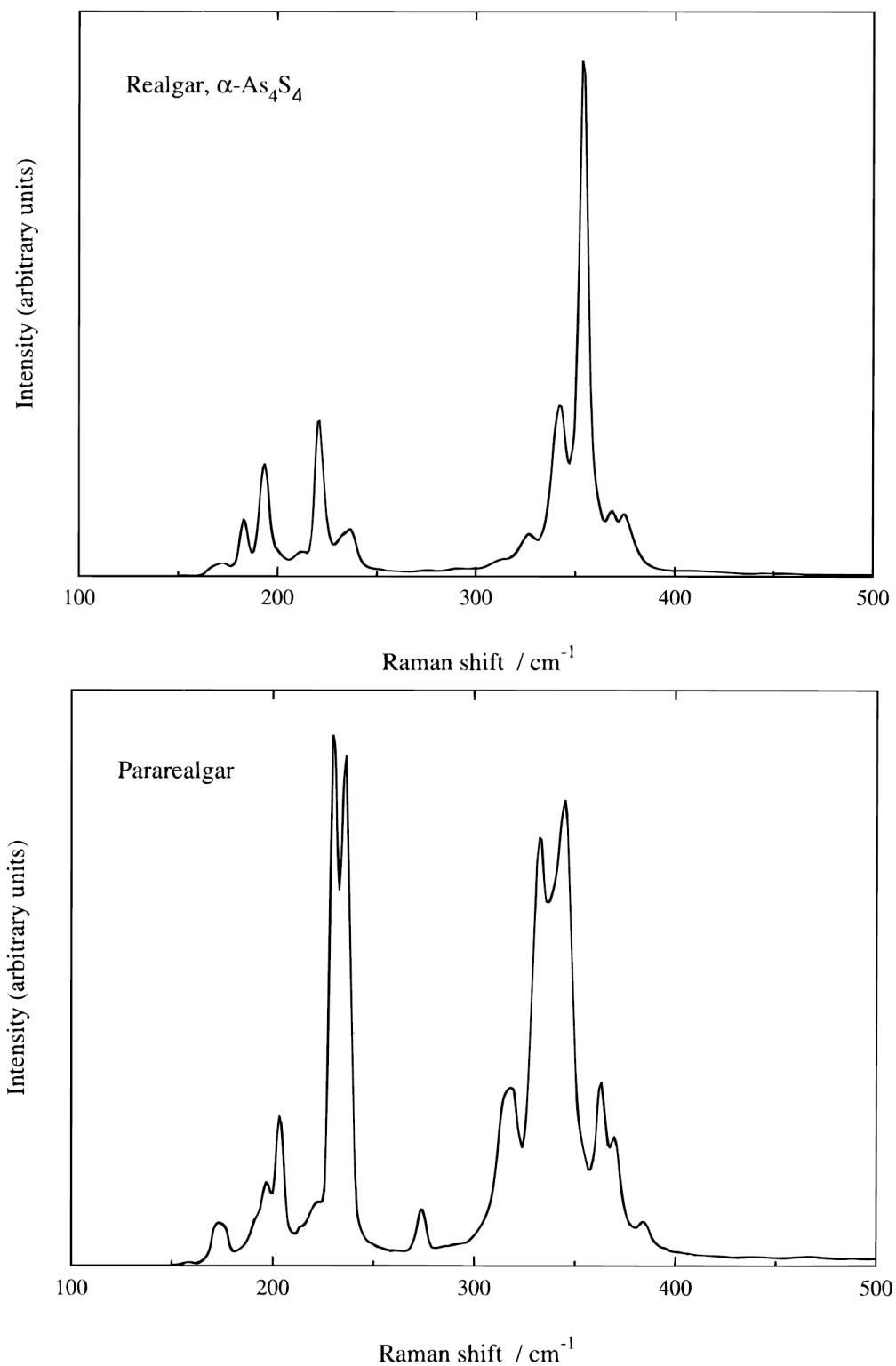


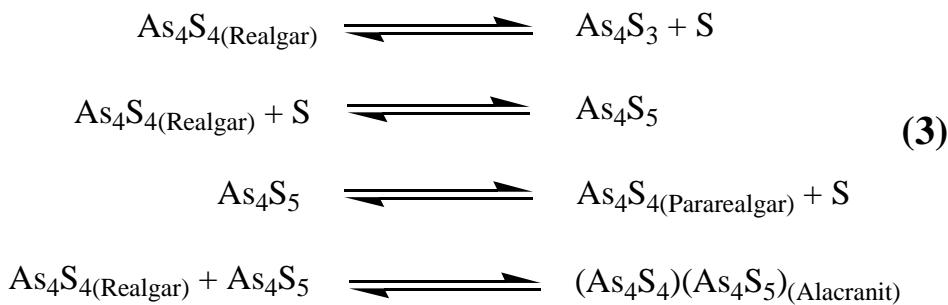
Abb. 20. Raman-Spektren von Realgar (oben) und Pararealgar (unten).^[54]

Tabelle 7. Vergleich der Raman-Frequenzen [cm⁻¹] von „As₄S₄·Cr(CO)₅“, Realgar, Pararealgar und As₄S₃.

"As ₄ S ₄ ·Cr(CO) ₅ "	Realgar ^[54]	Pararealgar ^[54]	As ₄ S ₃
150 (w)			
169 (m)			
176 (m)	172 (vw)	173 (w)	
185 (m)	183 (m)		187 (s)
196 (m)	194 (m)	197 (m)	
205 (s)		203 (m)	
209 (m)			
213 (m)	212 (vw)		213 (m)
219 (m)	221 (m)	222 (w, sh)	221 (m)
	235 (w)	230 (vs)	
		236 (vs)	232 (m)
263 (w)			
270 (vs)		274 (w)	282 (vs)
		318 (m)	
335 (w)	327 (w)	332 (vs)	378 (m)
	342 (m)	345 (vs)	
351 (m)	354 (vs)		358 (s)
		363 (m)	
367 (m)	369 (w)	369 (m)	
	375 (w)		
384 (m)		384 (w)	

Die unter Lichtausschluss durchgeföhrten Versuche in Lösung führen zur Annahme, dass Licht für die Adduktbildung notwendig ist. Ein Vergleich mit dem Verhalten im Festkörper legt nahe, dass in Lösung auch eine Umwandlung von Realgar in Pararealgar auftreten könnte und dieser dann die reaktive Spezies sein könnte. Ginge man aber von einer Käfigumwandlung von Realgar in Pararealgar in Lösung aus und nähme weiterhin an, dass als Übergangszustand As₄S₅ analog zum Festkörper entstünde, ließen sich weitere Beobachtungen erklären. Da keine Hinweise auf das Vorhandensein von Arsenik gefunden wurden und die Bildung von As₂O₃ auf Grund der gewählten

Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden kann, müsste ein anderer Mechanismus für die Käfigumwandlung formuliert werden. Die Bildung von As_4S_5 wäre in einer Art „Disproportionierung“ des As_4S_4 in eine schwefelärmere (As_4S_3) und eine schwefelreichere (As_4S_5) Phase denkbar. Dieser Mechanismus würde auch teilweise die bei den Umkristallisationen erhaltenen Produkte erklären können. Da aber in Lösung eine Rückreaktion als wahrscheinlich angenommen werden müsste, ließe sich ein dynamischer Prozess formulieren, bei dem sich die Arsensulfid-Käfige beständig ineinander umwandeln (Gl. 3).



Bei diesem stetigen Prozess würde auch As_4S_3 gebildet, welches dann mit Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Halogeniden zu **1 – 5** reagieren könnte. Ein dynamischer Prozess in Lösung stünde auch nicht im Widerspruch zu der leichten Fragmentierbarkeit des Realgars. Dieser für As_4S_4 vorgeschlagene dynamische Prozess würde jedoch nicht die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Käfigaufbaureaktionen von As_4S_3 erklären. In diesem Fall kann ein dynamischer, auf einem anderen Mechanismus beruhender Prozess auch nicht definitiv ausgeschlossen werden. Genauso wenig kann eine Aussage getroffen werden, welche Rolle die Anwesenheit Lewis-saurer Verbindungen bei diesen Vorgängen spielt.

4 Koordinationsstudien am Käfigmolekül PAs₃S₃

As₄S₃ gehört wie P₄S₃ zu den Käfigmolekülen des Nortricyclan-Typs. Da Phosphor und Arsen ähnliches chemisches Verhalten zeigen und auch ihre Größenunterschiede relativ gering sind, können gemischte Käfige des Typs P_nAs_{4-n}S₃ ($n = 1-3$) synthetisiert werden.^[59,60] Besondere Bedeutung kommt dem PAs₃S₃-Käfig zu, da er sowohl Baueinheiten des P₄S₃ als auch des As₄S₃ besitzt. Deshalb kann das Schwingungsspektrum von PAs₃S₃ sehr hilfreich sein, die Spektren von P₄S₃ und As₄S₃ zu interpretieren.^[61,62] P₄S₃ und As₄S₃ zeigen aber ein deutlich unterschiedliches Koordinationsverhalten gegenüber Lewis-sauren Verbindungen.^[44] So ist bei Koordinationspolymeren mit Kupferhalogeniden im Falle von P₄S₃ nur eine Phosphorkoordination zu beobachten, während für As₄S₃ Kupfer ausschließlich an Schwefel gebunden ist. Theoretische Untersuchungen der beiden Käfige mit Dichtefunktionalmethoden können diesen Sachverhalt nicht erklären. Sowohl Energie als auch Form und Lage der HOMOs und LUMOs beider Käfigmoleküle zeigen keine wesentlichen Unterschiede.^[63] Die Verwendung von PAs₃S₃ als Koordinationspartner für Kupfer(I)-Halogenide könnte hierzu wegen seiner relativen Ähnlichkeit zu beiden Käfigverbindungen weitere Informationen liefern. Außerdem ist das Koordinationsverhalten von PAs₃S₃ nach unserem Kenntnisstand bisher nicht untersucht worden.

4.1 Synthese von PAs₃S₃·W(CO)₅

4.1.1 Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten

In Abwandlung von der gängigen Methode zur Synthese von PAs₃S₃^[59] aus As₄S₃ und P₄S₃ werden die Elemente im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und in einer abgeschmolzenen Ampulle auf 600 °C erhitzt. Nach sieben Tagen Reaktionszeit wird mit 1 °C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene gelb-orange Produkt wird mittels ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Es werden Singulette bei $\delta = 106$ und 113 ppm erhalten. Ein Vergleich mit den ³¹P-NMR-Spektren von P_nAs_{4-n}S₃ ($n = 1-4$) in CS₂ zeigt, dass nur P_{apical}As₃S₃ ($\delta = 104$ ppm) entstanden ist, da das

Resonanzsignal für P_{basal}As₃S₃ im Bereich von $\delta = 72$ ppm liegen müsste.^[64] Eine Erklärung für das Auftreten von zwei P-Signalen kann eine unterschiedliche Orientierung im Festkörper sein, wie sie auch für β -P₄S₃ charakteristisch ist.^[65] Ein ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ konnte wegen der schlechten Löslichkeit des PAs₃S₃-Käfigs nicht erhalten werden. Auch in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, CH₂Cl₂ und THF ist PAs₃S₃ fast nicht löslich und somit eher mit As₄S₃ als mit P₄S₃ vergleichbar. Zur Steigerung der Löslichkeit bietet sich wieder die Bildung eines Adduktes mit Wolframpentacarbonyl an.

Die Umsetzung von PAs₃S₃ mit W(CO)₅THF in THF erfolgt durch 18 h Röhren bei Raumtemperatur. Die Reinigung des ockerbraunen Produktgemisches erfolgt mittels Säulenchromatographie an SiO₂ mit Toluol und liefert PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) als gelboranges Pulver in 52 % Ausbeute. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt intensive Banden für CO-Valenzschwingungen bei 1935 und 2080 cm⁻¹, was den Erwartungen für ein W(CO)₅-Monoaddukt entspricht. FD-massenspektrometrisch kann der Molekülpeak bei $m/z = 675.6$ gefunden werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ ergibt ein Singulett mit Wolframsatelliten bei 115.9 ppm. Die Kopplung ¹J_{P,W} liegt mit 300 Hz deutlich über der ³¹P-¹⁸³W-Kopplung des P₄S₃·W(CO)₅ mit 126 Hz.^[66] **6** zeigt eine im Vergleich zu PAs₃S₃ gute Löslichkeit in Toluol, CH₂Cl₂, Aceton und THF. Die Elementaranalyse des aus Toluol umkristallisierten PAs₃S₃·W(CO)₅ liefert jedoch für Kohlenstoff zu geringe und für S viel zu hohe Werte, was für eine teilweise Rückbildung des PAs₃S₃ in Lösung sprechen würde.

4.1.2 Struktur von PAs₃S₃·W(CO)₅

Die Struktur von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) besteht aus einem PAs₃S₃-Käfig, der über das apicale P-Atom an ein W(CO)₅ Fragment addiert (Abb. 21). PAs₃S₃ zeigt keine merkliche Deformation innerhalb des Käfigs. Verglichen mit den Abständen im freien PAs₃S₃-Käfig^[61] sind für die P–S- und die As–As-Abstände keine Auffälligkeiten erkennbar. Jedoch zeigen die As–S-Bindungen eine Streckung von 0.02 - 0.04 Å. Die Kristallstruktur von **6** zeigt die Anordnung der einzelnen Moleküle in Strängen entlang

der kristallographischen *b*-Achse, die innerhalb der *bc*- und *ab*-Ebene antiparallel verlaufen (Abb. 22).

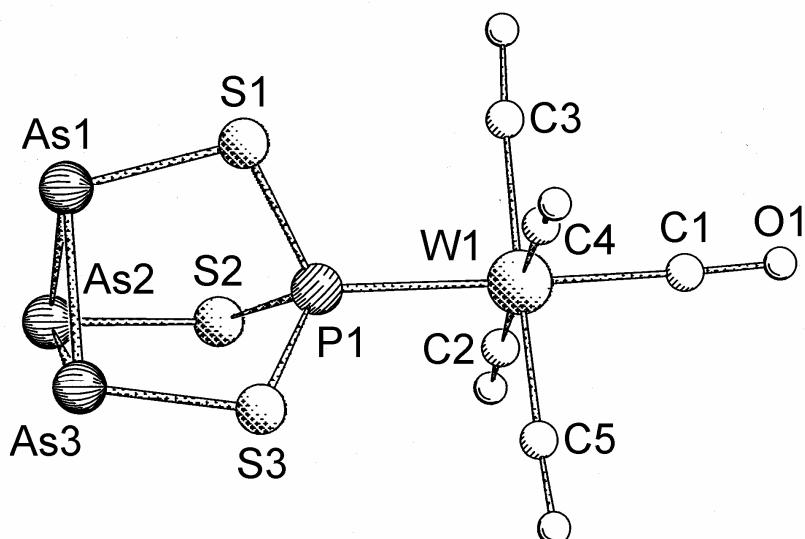


Abb. 21. Molekülstruktur von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**).

Tabelle 8. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**).

P(1)-S(1)	2.095(1)	As(2)-As(3)	2.429(1)
P(1)-S(2)	2.097(1)	P(1)-W(1)	2.460(1)
P(1)-S(3)	2.091(1)	W(1)-C(1)	2.011(1)
As(1)-S(1)	2.190(1)	W(1)-C(2)	2.032(1)
As(2)-S(2)	2.203(1)	W(1)-C(3)	2.031(1)
As(3)-S(3)	2.181(1)	W(1)-C(4)	2.015(1)
As(1)-As(2)	2.438(1)	W(1)-C(5)	2.070(1)
As(1)-As(3)	2.417(1)	C(1)-O(1)	1.160(1)
P(1)-W(1)-C(1)		P(1)-W(1)-C(2)	
178.2(1)		90.8(1)	

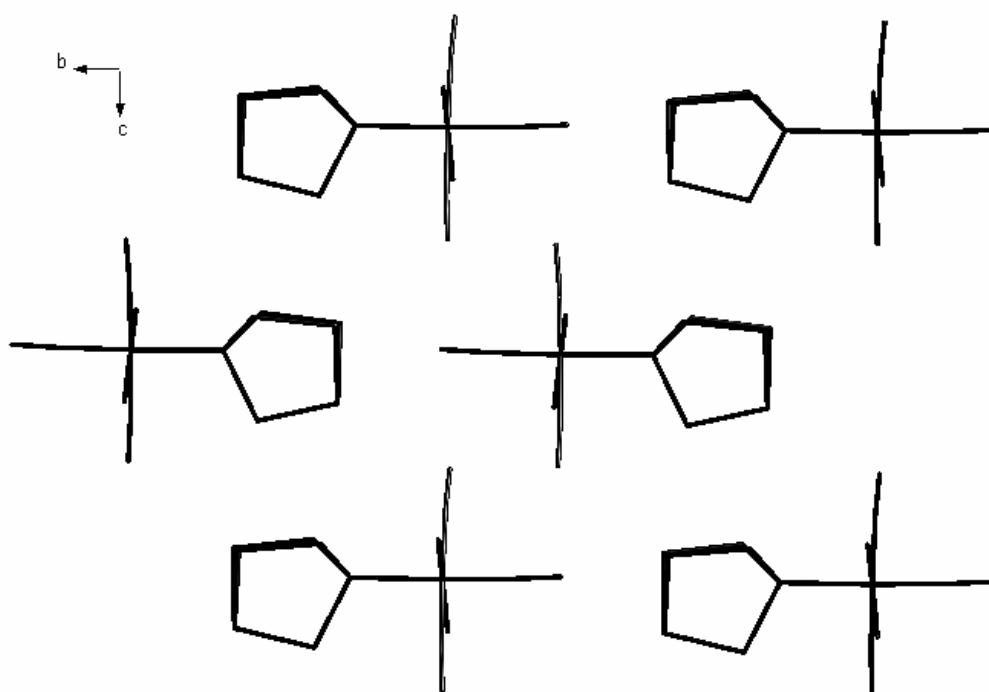


Abb. 22. Kristallstruktur von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) im Stabmodell.

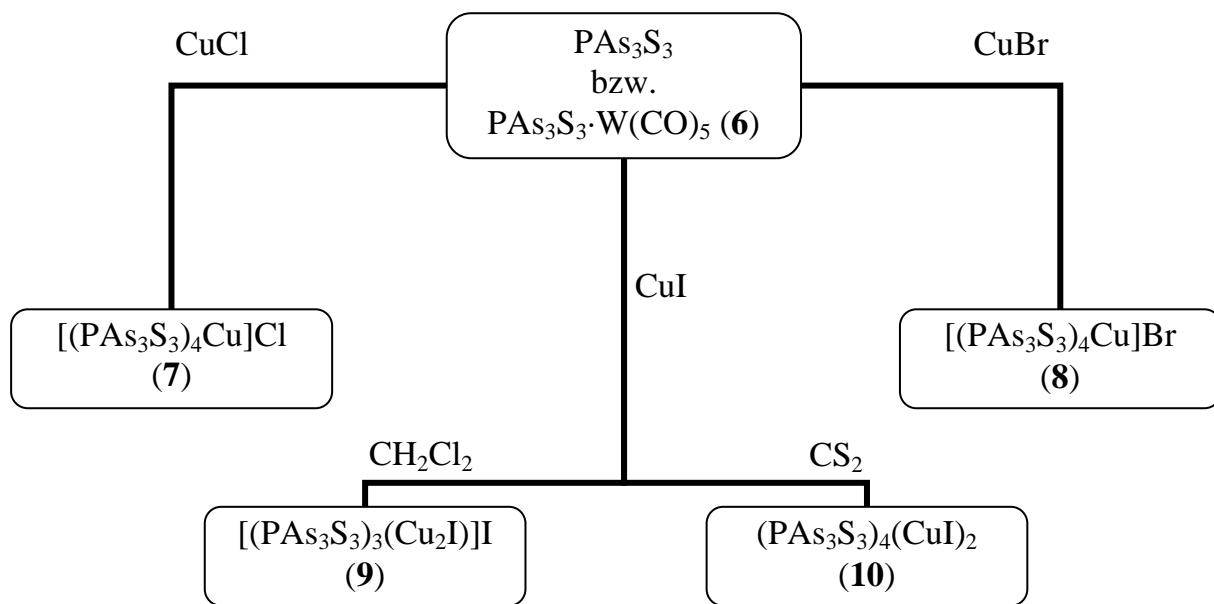
4.2 Umsetzungen von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) mit Kupfer(I)-Halogeniden

4.2.1 Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten

Die Reaktionen von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) mit Kupfer(I)-Halogeniden erfolgten nach der Diffusionsmethode. Eine gelbe Lösung von **6** wird über einen Teflonschlauch mit möglichst kleinem Innendurchmesser mit einer farblosen Lösung eines Kupfer(I)-Halogenids in Acetonitril langsam überschichtet. Die verwendeten Schlenkrohre hatten einen Durchmesser von 2 bis 4 cm. Die Reaktionslösung wird nach Ende der Überschichtung erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert. Pulverbildung tritt für Kupferbromid und Kupferiodid bereits während des Überschichtungsprozesses direkt an der Grenzfläche auf. Im Falle von Kupferchlorid setzt die Pulverbildung erst allmählich während des Durchmischungsvorgangs ein. Während im Fall von Kupferchlorid und Kupferbromid mit Einsetzen des Kristallwachstums eine Zunahme der Pulvermenge nicht mehr zu beobachten ist, kann sich im Falle von Kupferiodid auch mit beginnendem Kristallwachstum weiterer Niederschlag in Form von voluminösen Schleiern bilden. Jedoch gilt für Kupferbromid und Kupferiodid, dass bei zu starker

Pulverbildung auch kein Kristallwachstum stattfinden kann und alle Produkte auspulvern. Das Kristallwachstum tritt in der Regel nicht im Bereich der Grenzfläche ein, sondern erst in tieferen Regionen.

Die gelben, kristallinen Produkte $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Cl}$ (**7**), $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Br}$ (**8**) und $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]\text{I}$ (**9**) können nach vollständiger Durchmischung isoliert werden. Im Falle von **7** und **9** sind bei Idealbedingungen Ausbeuten im Bereich von 1 mg möglich, während von **8** in jedem Experiment nur einzelne Kristalle zu erhalten waren. Die Diffusionsreaktionen zeigen eine starke Abhängigkeit von den für **6** verwendeten Lösungsmitteln. Während **7** am besten aus der Überschichtung von **6** in Toluol kristallisiert, bildet sich **9** idealer Weise aus einer Überschichtung von **6** in CH_2Cl_2 . Kristallisation von **8** gelang nur, wenn **6** in einer Mischung von Toluol und CH_2Cl_2 verwendet wurde.



Schema 2. Übersicht über Diffusionsreaktionen von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**6**) bzw. PAs_3S_3 mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Änderungen in der Stöchiometrie und in den Konzentrationen haben keinen Einfluss auf die Produkte **7** und **9**, jedoch kann man eine stärkere Pulverbildung bei höheren Konzentrationen beobachten. Im Falle von **8** können hierzu keine klaren Aussagen getroffen werden, da die meisten Kontrollexperimente nicht zu kristallinem Material

führten. Diffusionsexperimente mit Kupfer(II)-Halogeniden erbrachten ebenfalls nur Pulver.

Die Überschichtung von gesättigten Lösungen von PAs₃S₃ führen für alle Kupfer(I)-Halogenide zu einer sofortigen Pulverbildung an der Grenzschicht. Bei Verwendung von gesättigten Lösungen von PAs₃S₃ in CS₂ und anschließender Überschichtung mit Kupfer(I)-Halogeniden erhält man ebenfalls eine Pulverbildung an der Grenzfläche. Ein Absinken des Pulvers erfolgt hier jedoch erst nach Ausbildung größerer Agglomerate, die manchmal zuvor eine feste Grenzschicht zwischen beiden Lösungen bilden können. Lediglich bei Umsetzungen mit Kupferiodid bilden sich an der Grenzfläche wenige gelbe Nadeln von (PAs₃S₃)₄(CuI)₂ (**10**), die auf dem CS₂ schwimmen, bis ihr Wachstum eine bestimmte Größe überschritten hat.

Vergleichsexperimente für die direkte Umsetzung von Kupfer(I)chlorid bzw. Kupfer(I)iodid mit heißen gesättigten Lösungen von PAs₃S₃ in Toluol führten zum Ausfallen eines feinen, hellgelben Niederschlags für Kupfer(I)iodid und eines orange-gelben voluminösen Niederschlags für Kupfer(I)chlorid. Im weiteren Reaktionsverlauf entsteht bei den Umsetzungen mit Kupfer(I)chlorid auch oranges mikrokristallines Material in quantitativer Ausbeute. Die Elementaranalysen der Direktumsetzungen erbringen zu geringe Werte für Schwefel, wobei die experimentellen Ergebnisse bei der Direktsynthese mit CuI stark vom theoretischen Wert abweichen. Für die Umsetzung mit CuCl ist die Abweichung nur bei 2 % und Raman-Spektren beweisen eine weitgehende Identität mit **7**. Die Überprüfung der ausgefallenen Pulver bei den Überschichtungsexperimenten liefert um 3 bis 7 % zu geringe Werte für Schwefel. Eine Analytik der Einkristalle war wegen zu geringer Ausbeuten nicht möglich.

Versuche, **7** und **8** in Lösung zu bringen, scheiterten bei allen verwendeten Lösungsmitteln. Untersuchungen der Mutterlaugen auf das Kation [(PAs₃S₃)₄Cu]⁺ mittels PI-ESI-Massenspektrometrie erbrachten sowohl für **7** als auch **8** einen Peak bei *m/z* = 541.1, der jedoch nicht zugeordnet werden kann. Das PI-ESI-MS der Mutterlauge von **9** liefert einen nicht zuordnbaren Peak bei *m/z* = 610.1.

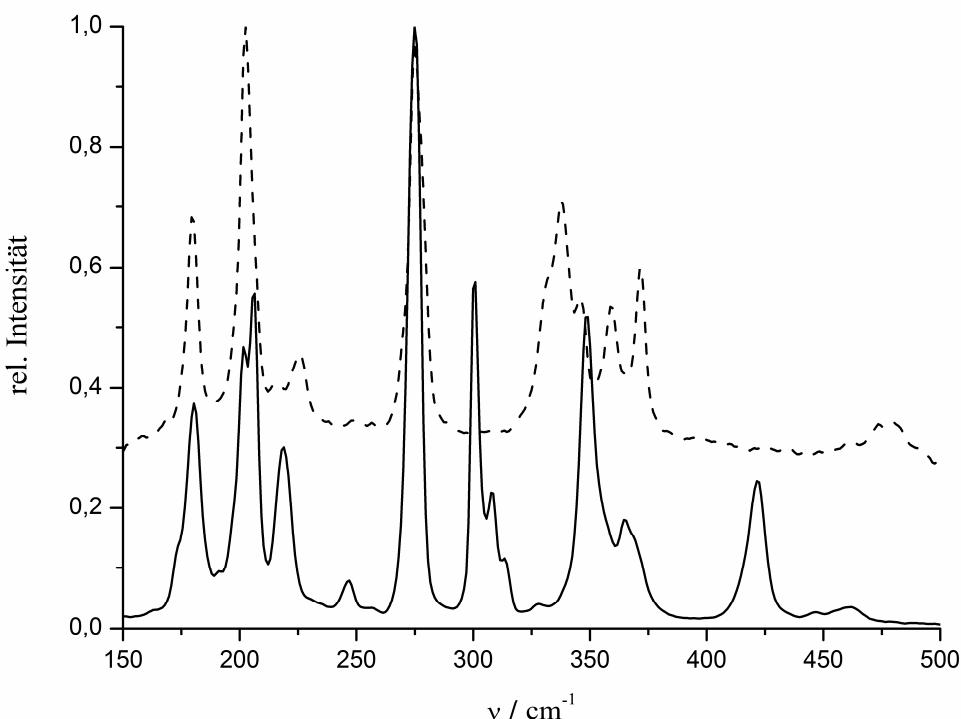


Abb. 23. Raman-Spektrum von PAs₃S₃ (—) und [(PAs₃S₃)₄Cu]Cl (**7**) (---).

Raman-spektroskopische Untersuchungen von **7** (Abb. 23) zeigen im Bereich von 300 bis 375 cm⁻¹ eine deutliche Abweichung gegenüber dem Spektrum von freiem PAs₃S₃. Betrachtet man die Schwingung ν_3 (Tabelle 9, Abb. 24), so ist diese um 30 cm⁻¹ nach 337 cm⁻¹ verschoben. Die Zuordnung dieser Schwingung auf das apicale P-Atom und die drei S-Atome könnte diesen Effekt erklären, wenn man einen starken Einfluss durch die Koordination des Kupfers annimmt. Auch die Schwingungsmoden ν_1 und ν_6 , an denen der apicale Phosphor beteiligt ist, zeigen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Gleicher gilt für ν_2 , bei der die Wechselwirkung der As₃-Basis mit dem Anion zu einer Verschiebung führt. Eine Ausnahme ist ν_{10} (Tabelle 9, Abb. 24).

Tabelle 9. Raman-Frequenzen [cm⁻¹] von PAs₃S₃, [(PAs₃S₃)₄Cu]Cl (**7**) und dem Feststoff der Direktumsetzung.

PAs ₃ S ₃ ^[67]	PAs ₃ S ₃	7	Direktsynthese	Zuordnung ^[67]
61 (m)				
182 (m)	180 (m)	179 (m)	179 (m)	v ₁₀ (E)
194 (vw)	201 (s)			
206 (s)	206 (s)	202 (vs)	203 (s)	v ₈ (E)
221 (m)	218 (m)	225 (w)	224 (w)	v ₉ (E)
246 (w)	246 (w)	247 (vw)	249 (vw)	
278 (s)	274 vs)	274 (vs)	278 (vs)	v ₄ (A ₁)
			298 (vw)	
312 (m)	307 (s)			v ₃ (A ₁)
		337 (s)	337 (m)	
		346 (w)	347 (w)	
	349 (s)			v ₇ (E)
354 (vs)				v ₂ (A ₁)
	364 (w)	358 (w)	357 (vw)	
		371 (m)	371 (m)	
426 (vw)	421 (m)			v ₁ (A ₁)
469 (vw)	461 (w, br)	479 (w, br)	480 (w,br)	v ₆ (E)

Ein Vergleich des Raman-Spektrums von **7** mit dem des durch Direktsynthese erhaltenen Materials (Tabelle 8, Abb. 26) zeigt, dass beide Produkte bis auf geringe Abweichungen identisch sind, da sie die gleichen Schwingungsbanden zeigen. Lediglich der sehr schwachen Bande bei 298 cm⁻¹ kann kein Gegenstück im Spektrum von **7** zugeordnet werden.

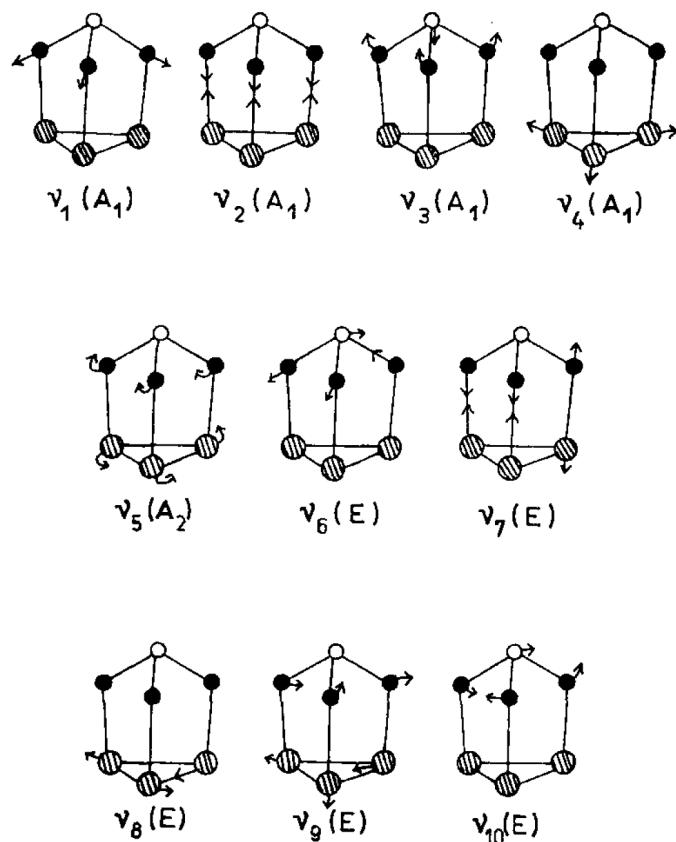


Abb. 24. Zuordnungen der in Tabelle 8 aufgeführten Schwingungen von PAs₃S₃.^[67]

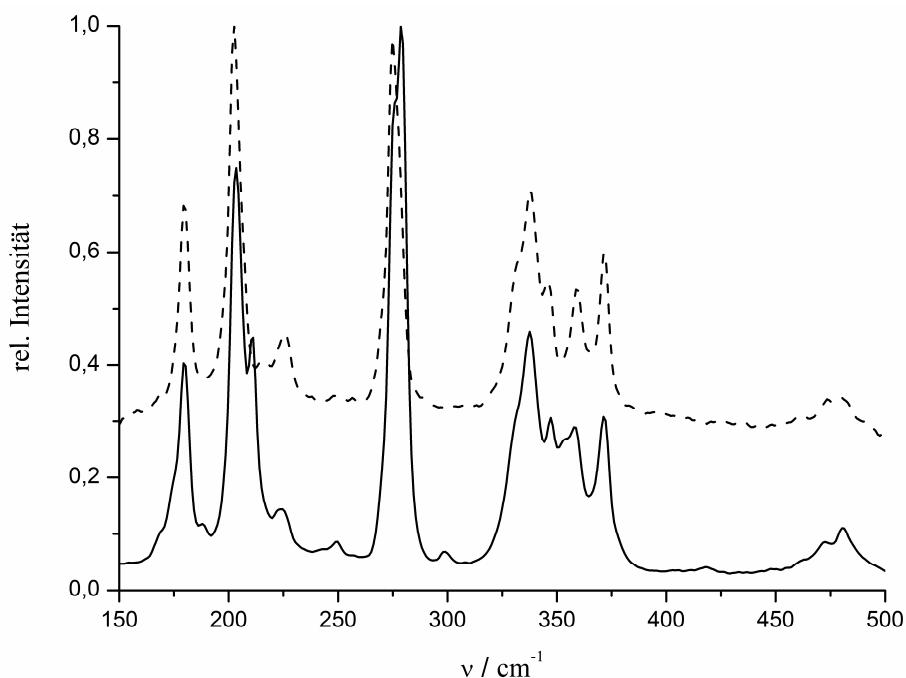


Abb. 25. Vergleich der Raman-Spektren von kristallinem [(PAs₃S₃)₄Cu]Cl (7) (--) und dem aus der Direktumsetzung von PAs₃S₃ mit CuCl erhaltenem Feststoff (-).

Die ³¹P-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchung des aus der Direktumsetzung von PAs₃S₃ mit CuCl erhaltenen Feststoffs ergibt ein Multiplett mit Schwerpunkt bei $\delta = 150$ ppm. Dieses Spektrum lässt sich sehr gut simulieren. Es besteht aus drei Multiplets im Verhältnis 1:2:1, die bei $\delta = 152.5$ ($^1J_{P,Cu} = 817$ Hz), 149.3 ($^1J_{P,Cu} = 823$ Hz) und 145.4 ppm ($^1J_{P,Cu} = 833$ Hz) liegen (Abb. 26). Ein Vergleich mit dem Spektrum der Einkristalle ist wegen derer geringen Ausbeute nicht möglich. Von der Kristallstruktur von **7** (siehe Abschnitt 4.2.2) ausgehend, würde man aber ein Verhältnis der P-Atome von 4:3:1 erwarten. Das Spektrum der Direktumsetzung mit CuI liefert nur ein kompliziertes Aufspaltungsmuster im Bereich von $\delta = 110 – 170$ ppm, welches nicht zu interpretieren ist.

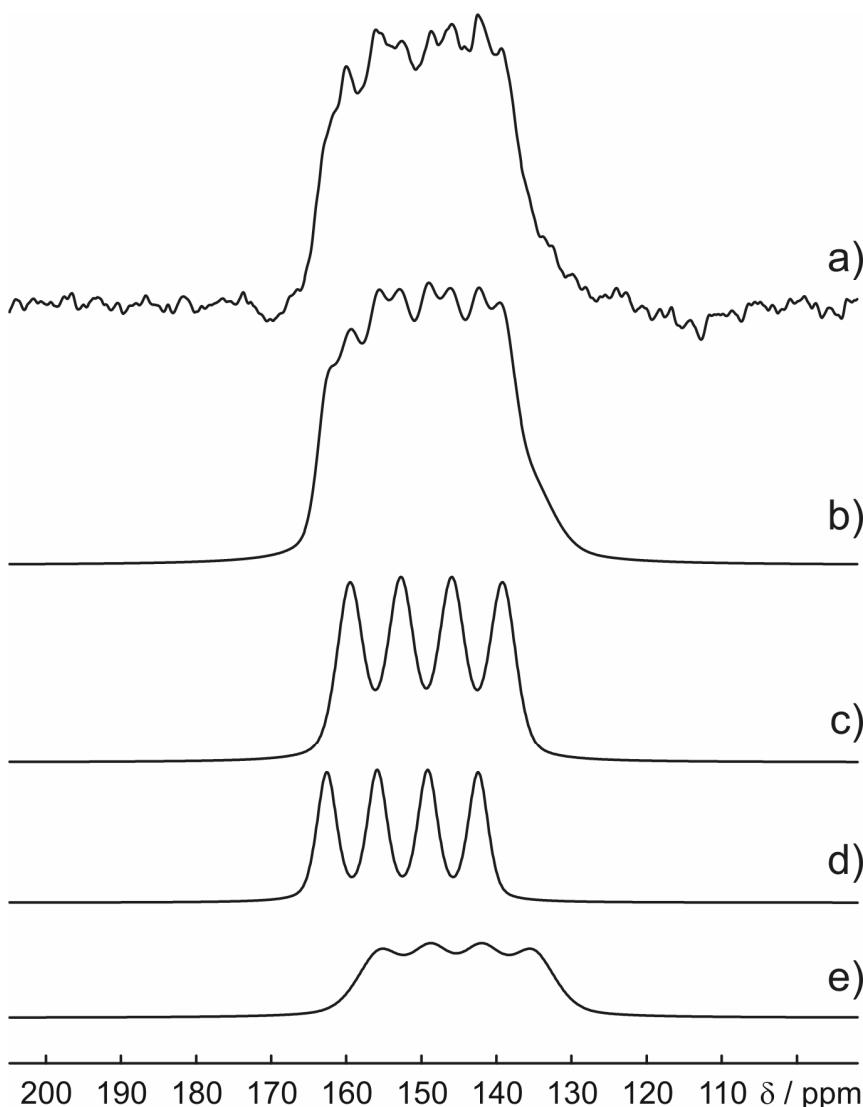


Abb. 26. ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von **7**. a) Experimentelles Spektrum; b) Überlagerung der simulierten Peaks; c) – e) Simulation der einzelnen Signale.

4.2.2 Strukturen von [(PAs₃S₃)₄Cu]X (X = Cl, Br)

Verbindung [(PAs₃S₃)₄Cu]Cl (7) ist salzartig aufgebaut und besteht aus einem [(PAs₃S₃)₄Cu]⁺-Kation und einem Cl⁻ als Gegenion. Im Kation wird Kupfer tetraedrisch von vier PAs₃S₃-Molekülen über Phosphor koordiniert. Die Cu–P-Abstände liegen mit 2.23 – 2.27 Å im Bereich der bei Koordinationspolymeren von P₄S₃ mit Kupfer(I)-Halogeniden erhaltenen Werte.^[42]

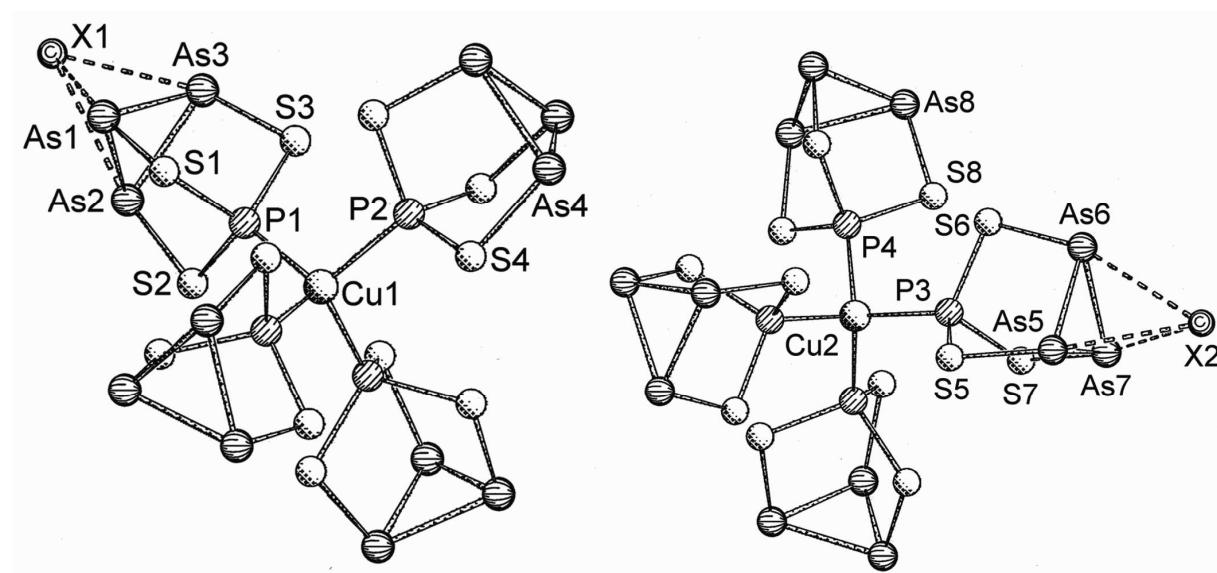


Abb. 27. Struktur von [(PAs₃S₃)₄Cu]X (X = Cl (7), Br (8)).

Auffallend in der Struktur von **7** (und **8**) sind Wechselwirkungen zwischen As₃-Basisatomen und Cl⁻. Zum besseren Verständnis der Struktur teilt man die [(PAs₃S₃)₄Cu]⁺-Kationen anhand der Anzahl ihrer mit Cl⁻ wechselwirkenden PAs₃S₃-Käfige in zwei Gruppen ein. Nämlich Kationenkomplexe, in denen alle vier PAs₃S₃-Käfige mit einem Cl⁻ wechselwirken (**A**), und diejenigen, in denen nur drei PAs₃S₃ eine Wechselwirkung mit Cl⁻ zeigen (**B**). Die As–Cl-Abstände liegen bei **7** zwischen 3.14 und 3.18 Å für **A** und 3.13 und 3.20 Å für **B**. Alle As–Cl-Abstände liegen unter der Summe der jeweiligen Van der Waals Radien. Die Struktur von **8** ist isostrukturell zu **7**. In **8** sind die Abstände für **A** im Bereich von 3.24 bis 3.37 Å und für **B** im Bereich von 3.25 bis 3.36 Å.

Tabelle 10. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von [(PAs₃S₃)₄Cu]X (X = Cl (**7**), Br (**8**)).

[(PAs ₃ S ₃) ₄ Cu]Cl (7)		[(PAs ₃ S ₃) ₄ Cu]Br (8)	
Cu(1)-P(1)	2.229(4)	Cu(1)-P(1)	2.225(3)
Cu(1)-P(2)	2.235(7)	Cu(1)-P(2)	2.240(5)
Cu(2)-P(3)	2.271(4)	Cu(2)-P(3)	2.291(2)
Cu(2)-P(4)	2.229(11)	Cu(2)-P(4)	2.237(7)
P(1)-S(1)	2.069(6)	P(1)-S(1)	2.072(4)
P(1)-S(2)	2.076(6)	P(1)-S(2)	2.066(4)
P(1)-S(3)	2.086(7)	P(1)-S(3)	2.068(5)
P(2)-S(4)	2.078(4)	P(2)-S(4)	2.074(3)
P(3)-S(5)	2.082(7)	P(3)-S(5)	2.061(5)
P(3)-S(6)	2.078(7)	P(3)-S(6)	2.065(5)
P(3)-S(7)	2.077(6)	P(3)-S(7)	2.067(4)
P(4)-S(8)	2.097(10)	P(4)-S(8)	2.075(8)
As(1)-S(1)	2.243(3)	As(1)-S(1)	2.233(6)
As(2)-S(2)	2.233(6)	As(2)-S(2)	2.220(5)
As(3)-S(3)	2.242(6)	As(3)-S(3)	2.232(5)
As(4)-S(4)	2.236(4)	As(4)-S(4)	2.230(3)
As(5)-S(5)	2.245(5)	As(5)-S(5)	2.256(4)
As(6)-S(6)	2.235(6)	As(6)-S(6)	2.239(4)
As(7)-S(7)	2.243(5)	As(7)-S(7)	2.256(4)
As(8)-S(8)	2.201(8)	As(8)-S(8)	2.210(6)
As(1)-As(2)	2.473(3)	As(1)-As(2)	2.474(2)
As(1)-As(3)	2.483(3)	As(1)-As(3)	2.482(2)
As(2)-As(3)	2.473(3)	As(2)-As(3)	2.466(2)
As(4)-As(4a)	2.496(3)	As(4)-As(4a)	2.481(2)
As(5)-As(6)	2.471(4)	As(5)-As(6)	2.461(3)
As(5)-As(7)	2.476(3)	As(5)-As(7)	2.464(2)
As(6)-As(7)	2.464(3)	As(6)-As(7)	2.448(3)
As(8)-As(8a)	2.472(15)	As(8)-As(8a)	2.457(10)
P(1)-Cu(1)-P(1a)	110.4(1)	P(1)-Cu(1)-P(1a)	109.9(1)
P(1)-Cu(1)-P(2)	108.5(1)	P(1)-Cu(1)-P(2)	109.0(1)
P(3)-Cu(2)-P(3a)	110.9(1)	P(3)-Cu(2)-P(3a)	109.7(1)
P(3)-Cu(2)-P(4)	108.0(1)	P(3)-Cu(2)-P(4)	109.2(1)

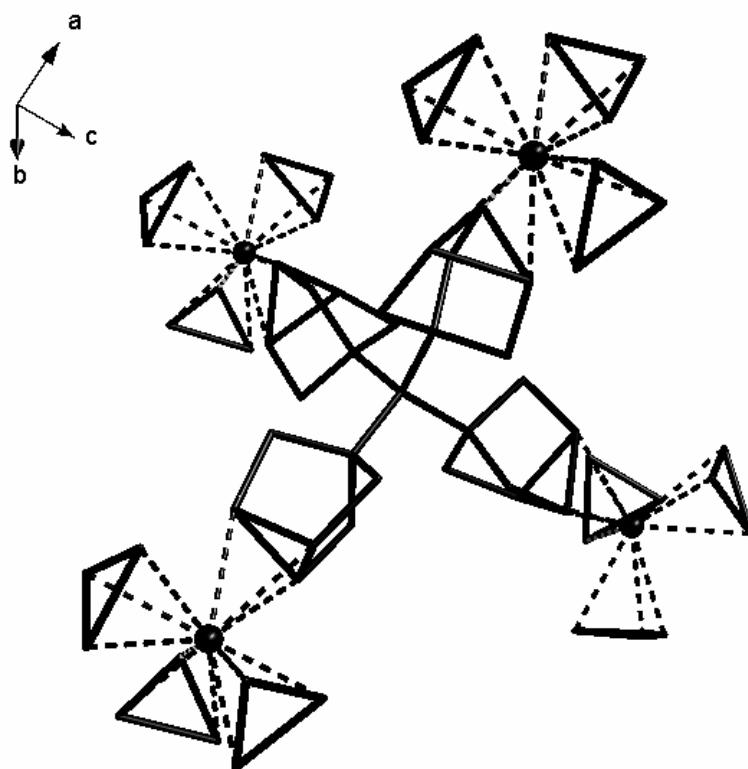


Abb. 28. Ausschnitt aus dem 3D-Netzwerk von **7**. Das $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]^+$ -Kation **A** ist im Stabmodell dargestellt. Die As...Cl-Wechselwirkung wird durch gestrichelte Linien symbolisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den weiteren an Cl^- koordinierenden PAs_3S_3 -Käfigen nur die As₃-Basisdrei ecke abgebildet.

Aufgrund der unterschiedlichen Verknüpfung von **A** und **B** mit Cl^- lässt sich die Struktur von **7** in zwei Teilstrukturen einteilen. Innerhalb der ersten Unterstruktur wechselwirken die Cl^- -Anionen mit vier PAs_3S_3 -Käfigen. Die Koordinationszahl von Cl^- liegt demnach bei 12. Durch die Koordination von vier Käfigen an ein Cl^- und die Wechselwirkung von **A** mit vier verschiedenen Chloridionen ergibt sich ein 3D-Netzwerk (Abb. 28). Die andere Teilstuktur besteht aus Ebenen parallel zu *ab*. Die Koordinationszahl des Chloridions ist 9, da nur drei PAs_3S_3 mit einem Cl^- wechselwirken. Der Käfig, der keine Wechselwirkung mit Cl^- eingeht, ist entlang *c* ausgerichtet und besitzt große Schwingungsellipsoide, was für eine mögliche Rotation im Festkörper spricht. Durch die Koordination von jeweils nur drei Käfigen des Kations bilden sich in den Ebenen Löcher mit einem Durchmesser von 10.7 Å (Abb. 29). Durch diese Löcher verflechten sich die beiden Unterstrukturen, indem das 3D-Netzwerk die 2D-Ebenen durchdringt. Eine Polycatenation mit Substrukturen in unterschiedlicher Dimension

konnte bisher nur in wenigen Beispielen realisiert werden, besonders gilt dies für (2D + 3D) Polycatenationen.^[68,69]

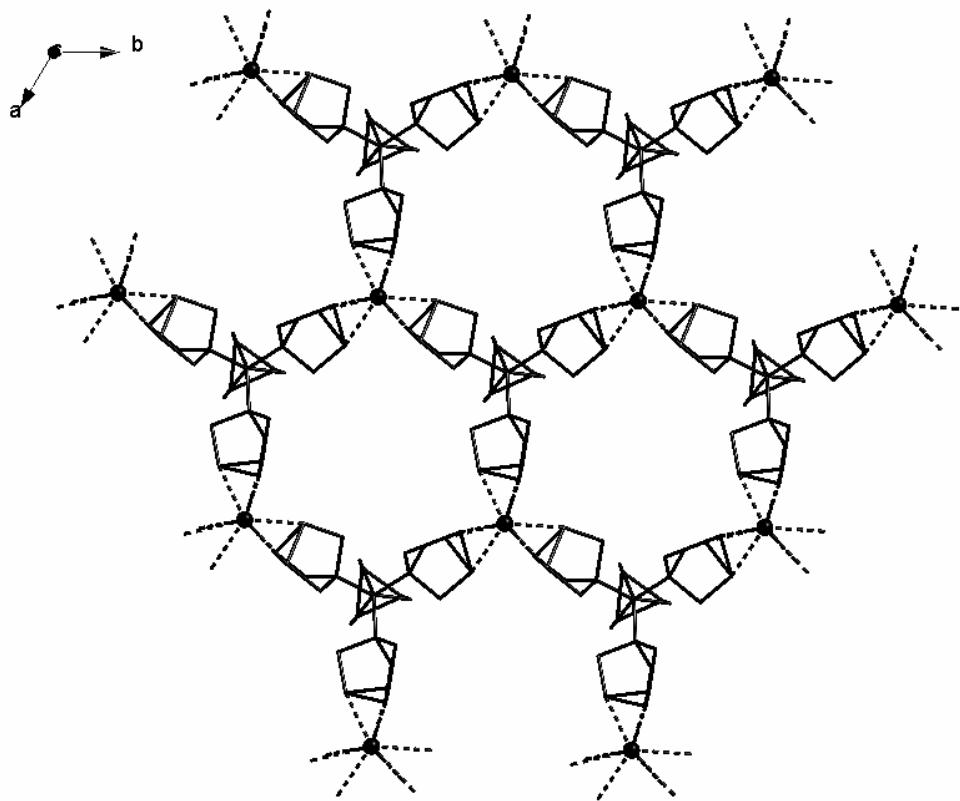


Abb. 29. Darstellung einer 2D-Teilstruktur von **7**. Das $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]^+$ -Kation **B** ist im Stabmodell dargestellt. Die As...Cl-Wechselwirkungen werden durch gestrichelte Linien symbolisiert.

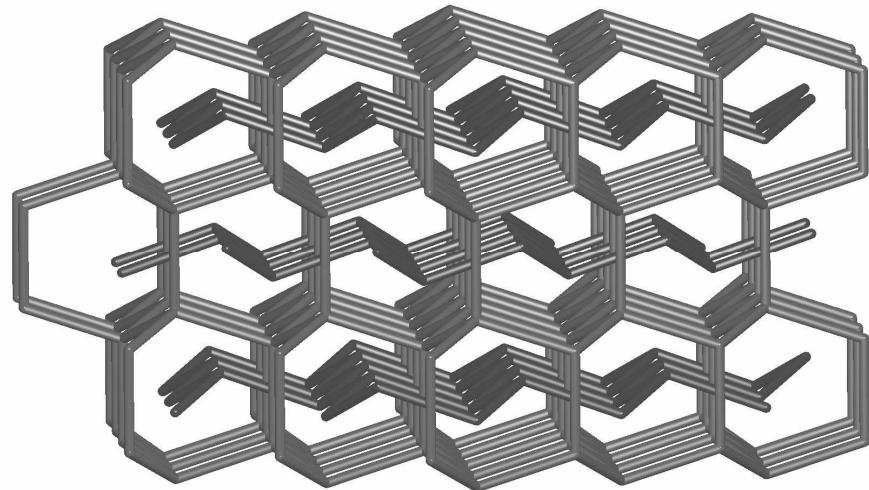


Abb. 30. Schematische Darstellung der (2D + 3D)-Polycatenation von **7** und **8**.

4.2.3 Struktur von [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]I (9)

Die Struktur von [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]I (9) enthält ein kationisches Koordinationspolymer mit [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]⁺ als Wiederholungseinheit und Iodid als Gegenion. Die Koordination der PAs₃S₃-Käfige erfolgt sowohl über den apicalen Phosphor als auch über ein Schwefelatom, was für Cu-haltige Koordinationspolymere des P₄S₃ nicht bekannt ist. Ein PAs₃S₃-Ligand bildet eine Brücke über der [Cu₂I]⁺-Einheit, die Verknüpfung der einzelnen [Cu₂I]⁺-Kationen zu einem kationischen Band erfolgt über vier PAs₃S₃-Moleküle (Abb. 31).

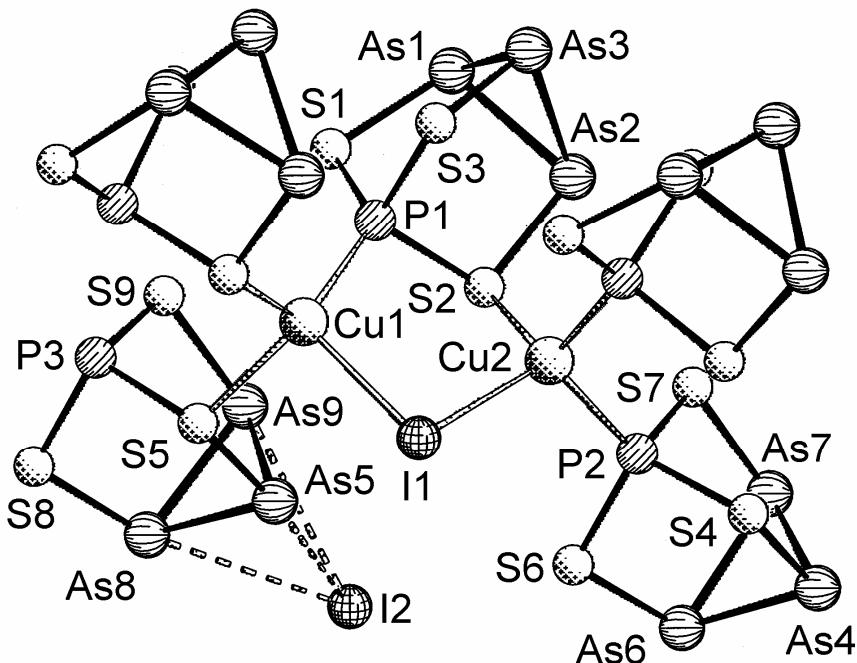


Abb. 31. Ausschnitt aus der Struktur von [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]I (9).

Die Koordination von Cu(1) erfolgt über je ein S-Atom zweier verlinkender PAs₃S₃-Käfige und über das P-Atom der überbrückenden PAs₃S₃- und Iodid-Liganden. Cu(2) indessen ist über Iodid und das S-Atom des PAs₃S₃-Brückenmoleküls sowie die P-Atome der beiden anderen PAs₃S₃-Linker gebunden. Die Cu-I-Abstände zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im erwarteten Bereich.^[42,70,71] Die Abstände P(1)–S(2) und P(3)–S(5) sind gegenüber den Abständen der nichtkoordinierenden S-Atome leicht verlängert (Tabelle 10), während die Cu–S-Abstände untereinander vergleichbar und nicht auffällig sind.^[45,46] Im Vergleich mit dem freien PAs₃S₃ sind die P–S-Abstände

nicht verändert. Die As–S-Bindungen werden aber um 0.03 bis 0.05 Å verlängert. Die Verlängerung des Abstandes innerhalb der As₃-Basis liegt zwischen 0.04 und 0.06 Å.

Die Bänder koordinieren über die nach außen gerichteten As₃-Flächen der die [Cu₂I]⁺-Einheiten verknüpfenden PAs₃S₃-Liganden an Iodid-Gegenionen. Über diese Wechselwirkung werden die einzelnen Bänder einer Ebene zu einer 2D-Struktur verknüpft (Abb. 32). Die As–I-Abstände liegen zwischen 3.35 und 3.59 Å. Im Vergleich hierzu liegen As–I-Bindungen im Bereich von 2.51 (AsI₃)^[72] bis 3.05 Å (As₆I₈²⁻).^[73] In AsI₃ werden neben der As–I-Bindung auch As···I-Wechselwirkungen ($d(\text{As–I}) = 3.5 \text{ \AA}$) beschrieben.^[72] Ein kürzerer Abstand für eine derartige Wechselwirkung liegt mit 3.24 Å in [Cp*₂Fe₂As₂Se₂]I vor.^[74]

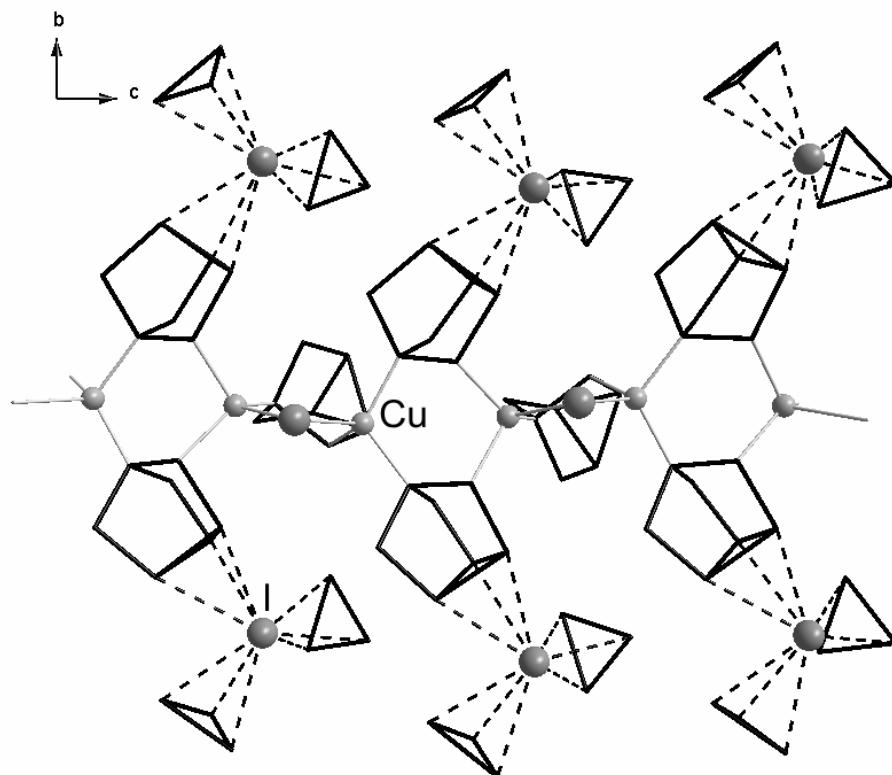


Abb. 32. Anlagerung der Iodid-Gegenionen an die As₃-Basis in [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]I. Die PAs₃S₃-Käfige sind schwarz und die As···I-Wechselwirkungen gestrichelt dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist von einem Teil der PAs₃S₃-Käfige nur die As₃-Basis wiedergegeben.

Der die [Cu₂I]⁺-Einheit chelatisierende PAs₃S₃-Ligand koordiniert ebenfalls an Iodid-Gegenionen. Über diese aus *bc*-Ebene herausragende Wechselwirkung bilden sich Paare von Ebenen in der Struktur von **9**. Noch etwas schwächere As···I-Wechselwirkungen bestehen zwischen den I-Atomen der [Cu₂I]⁺-Einheiten und zwei As-Atomen zweier zu unterschiedlichen Bändern gehörenden PAs₃S₃-Molekülen. Der As–I-Abstand dieser Wechselwirkung liegt mit 3.87 Å unter der Summe der van der Waals Radien von 4.15 Å. Damit bauen die über die As₃-Flächen zu paarweisen Ebenen verknüpften Stränge ein 3D-Netzwerk auf (Abb. 33).

Tabelle 11. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von [(PAs₃S₃)₃(Cu₂I)]I (**9**).

Cu(1)-I(1)	2.628(3)	As(1)-S(1)	2.257(4)
Cu(2)-I(1)	2.577(3)	As(2)-S(2)	2.278(4)
Cu(1)-P(1)	2.236(5)	As(3)-S(3)	2.250(5)
Cu(2)-P(2)	2.266(4)	As(4)-S(4)	2.273(4)
Cu(2)-P(3)	2.243(4)	As(5)-S(5)	2.278(4)
Cu(1)-S(4)	2.329(4)	As(6)-S(6)	2.264(4)
Cu(1)-S(5)	2.317(4)	As(7)-S(7)	2.246(4)
Cu(2)-S(2)	2.351(4)	As(8)-S(8)	2.258(4)
P(1)-S(1)	2.098(6)	As(9)-S(9)	2.255(4)
P(1)-S(2)	2.112(5)	As(1)-As(2)	2.482(3)
P(1)-S(3)	2.087(6)	As(1)-As(3)	2.465(3)
P(2)-S(4)	2.104(5)	As(2)-As(3)	2.481(3)
P(2)-S(6)	2.084(6)	As(4)-As(6)	2.480(2)
P(2)-S(7)	2.090(5)	As(4)-As(7)	2.478(3)
P(3)-S(5)	2.120(5)	As(6)-As(7)	2.476(3)
P(3)-S(8)	2.086(6)	As(5)-As(8)	2.480(2)
P(3)-S(9)	2.069(6)	As(5)-As(9)	2.477(3)
		As(8)-As(9)	2.483(3)

Cu(1)-I(1)-Cu(2)	92.0(1)	I(1)-Cu(2)-P(2)	114.5(2)
I(1)-Cu(1)-P(1)	109.5(2)	I(1)-Cu(2)-P(3)	107.6(2)
I(1)-Cu(1)-S(4)	103.1(2)	P(2)-Cu(2)-P(3)	114.5(2)
I(1)-Cu(1)-S(5)	97.4(2)	S(4)-Cu(1)-S(5)	96.8(2)
I(1)-Cu(2)-S(2)	105.2(2)		

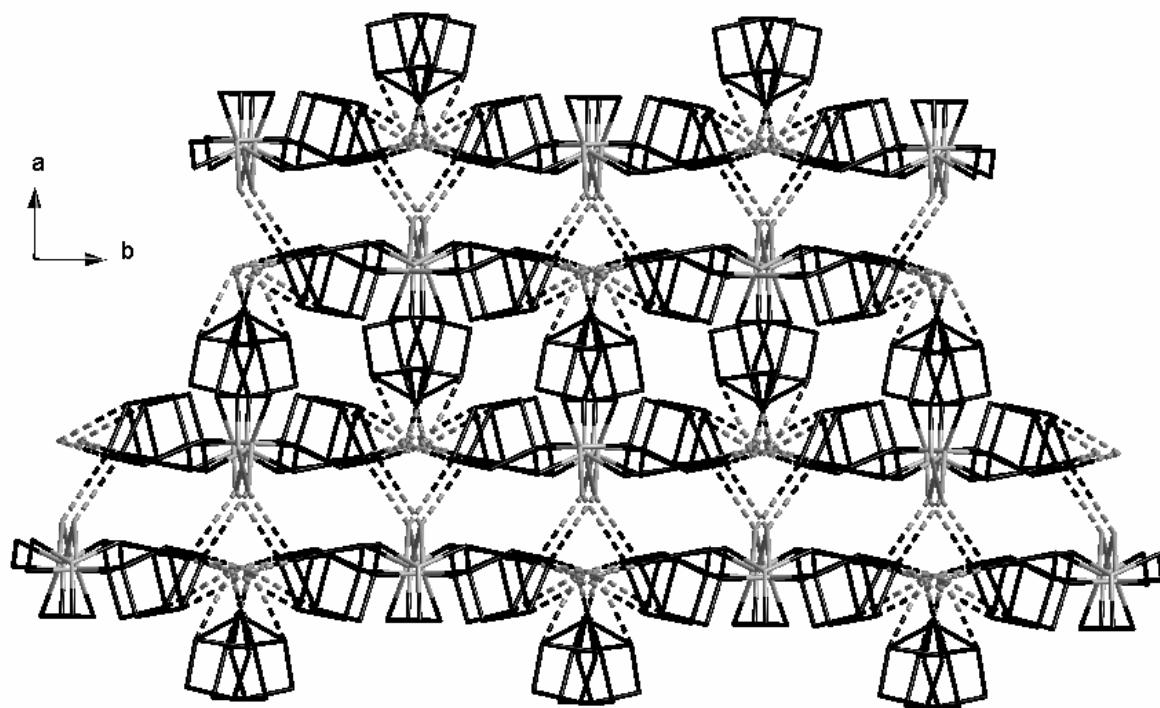


Abb. 33. Ausschnitt aus dem 3D-Netzwerk von **9**. As...I-Wechselwirkungen sind gestrichelt dargestellt.

4.2.4 Struktur von (PAs₃S₃)₄(CuI)₂·2CS₂

Zentrales Strukturelement von (PAs₃S₃)₄(CuI)₂·2CS₂ (**10**) ist ein Cu₂P₂S₂-Sechsring in Sesselkonformation. Die Cu-Atome liegen entgegengesetzt einmal unter und einmal über der P-S-Ebene des Sessels und sie sind tetraedrisch von drei PAs₃S₃-Käfigen und einem terminalen I-Atom umgeben. Zwei PAs₃S₃-Käfige verbrücken die beiden Cu-Atome Cu(1) und Cu(2), je einmal mit Phosphor und einem der drei Schwefelatome. Der dritte PAs₃S₃-Käfig dient als endständiger, über Phosphor koordinierter Ligand (Abb. 34). Die endständigen PAs₃S₃-Käfige zeigen eine leichte Fehlordnung in der Position der As- und S-Atome, was auf eine gewisse Beweglichkeit im Festkörper hindeuten könnte.

Eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Clustern erfolgt über schwache As...Wechselwirkungen, in die wie bei **9** die As₃-Basisatome einbezogen sind. Der Abstand der As-Atome zu Iod liegt zwischen 3.44 und 3.65 Å. Die Ausrichtung der Käfige in Richtung der I-Atome erfolgt derart, dass immer ein verbrückender

und ein endständiger Käfig mit einem I-Atom wechselwirken (Abb. 35). Dadurch ergibt sich eine 2D-Anordnung der Cluster von **10**.

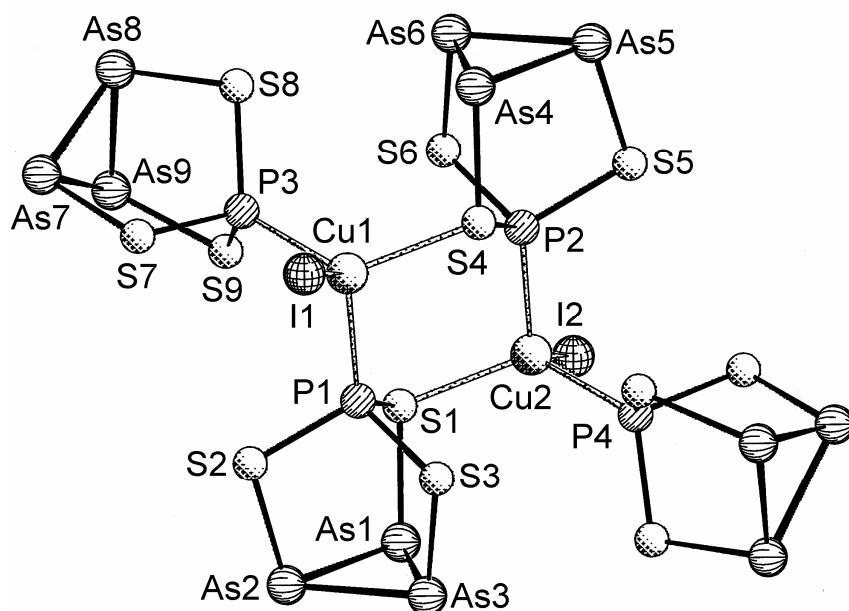


Abb. 34. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2 \cdot \text{CS}_2$ (**10**).

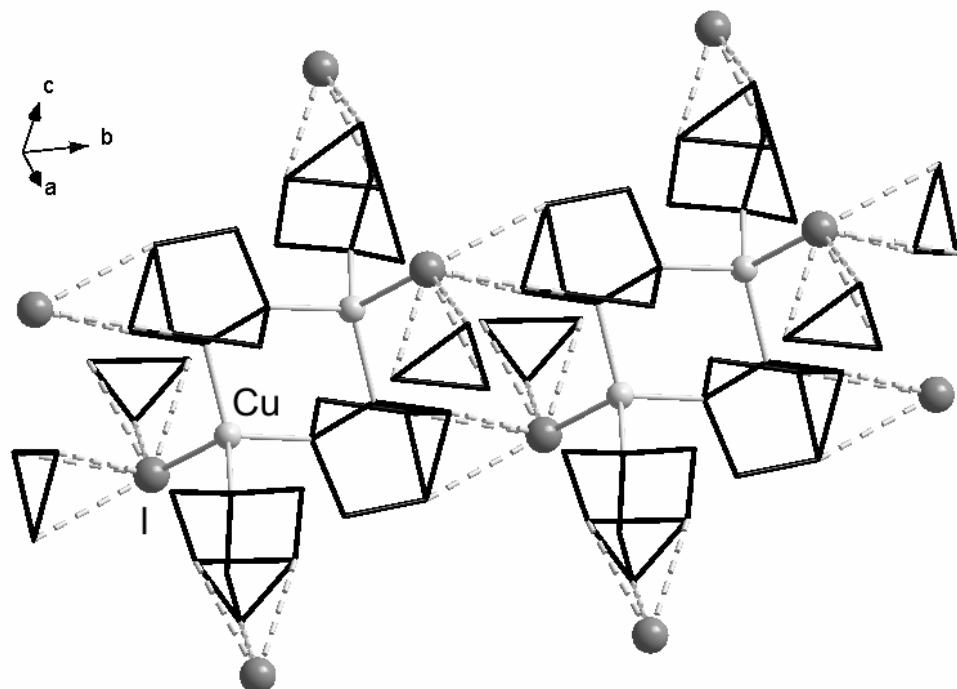


Abb. 35. Verküpfung von **10** zu Ebenen über As...I-Wechselwirkungen (---). Die PAs₃S₃-Käfige sind schwarz dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist von einem Teil der PAs₃S₃-Käfige nur die As₃-Basis wiedergegeben.

Tabelle 12. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von (PAs₃S₃)₄(CuI)₂·2CS₂ (**10**).

Cu(1)-I(1)	2.613(1)	As(1)-S(1)	2.282(3)
Cu(2)-I(2)	2.606(1)	As(2)-S(2)	2.254(3)
Cu(1)-P(1)	2.284(3)	As(3)-S(3)	2.245(3)
Cu(1)-P(3)	2.276(2)	As(4)-S(4)	2.278(2)
Cu(2)-P(2)	2.273(3)	As(5)-S(5)	2.255(3)
Cu(2)-P(4)	2.266(2)	As(6)-S(6)	2.244(3)
Cu(1)-S(4)	2.334(2)	As(7)-S(7)	2.302(17)
Cu(2)-S(1)	2.334(2)	As(8)-S(8)	2.260(17)
P(1)-S(1)	2.121(3)	As(9)-S(9)	2.224(17)
P(1)-S(2)	2.073(3)	As(1)-As(2)	2.470(1)
P(1)-S(3)	2.067(3)	As(1)-As(3)	2.468(1)
P(2)-S(4)	2.125(3)	As(2)-As(3)	2.486(1)
P(2)-S(5)	2.073(3)	As(4)-As(5)	2.470(1)
P(2)-S(6)	2.067(3)	As(4)-As(6)	2.468(1)
P(3)-S(7)	2.043(19)	As(5)-As(6)	2.480(1)
P(3)-S(8)	2.067(17)	As(7)-As(8)	2.316(2)
P(3)-S(9)	2.013(17)	As(7)-As(9)	2.532(9)
		As(8)-As(9)	2.393(9)

P(1)-Cu(1)-S(4)	105.3(1)	P(2)-Cu(2)-S(1)	106.2(1)
I(1)-Cu(1)-P(1)	111.9(1)	I(2)-Cu(2)-P(2)	112.6(1)
S(1)-Cu(2)-P(2)	106.2(1)	S(4)-Cu(1)-P(1)	105.3(1)
Cu(1)-S(4)-P(2)	106.4(1)	Cu(2)-S(1)-P(1)	105.6(1)

In der Struktur von **10** sind auch Lösungsmittelmoleküle enthalten, die eine sehr starke Fehlordnung aufweisen. Jedoch kann die Restelektronendichte mittels des Programms Squeeze verfeinert werden. Die erhaltenen 76 e⁻ passen zu zwei CS₂-Molekülen, die zwischen den (PAs₃S₃)₄(CuI)₂-Clustern eingelagert sind.

4.3 Anorganische Hybridpolymere mit gemischten Käfigbausteinen

Sowohl durch die Umsetzung von P/S-Ligandkomplexen als auch P₄S₃ mit Kupfer(I)-Halogeniden gelingt die Synthese neuer Koordinationspolymere mit interessanten Verknüpfungsmustern. In Erweiterung dieser Chemie wurden von M. Pronold Versuche durchgeführt, in denen man neben den metallorganischen P/S-Ligandkomplexen zusätzlich P₄S₃ als Koordinationspartner für Kupfer(I)-Halogenide verwendete. Diese Kombination führte zu metallorganisch-anorganischen Hybridpolymeren wie [(Cp^{*}₂Mo₂P₂S₃)(P₄S₃)(CuCl)₂]_n.^[33] Eine weitere Möglichkeit für die Entstehung von Hybridpolymeren wurde von A. Biegerl untersucht. Die Umsetzung von organischen Linkern wie dppe (Bis(diphenylphosphino)ethan) oder Hydrazin mit P₄S₃ und Kupfer(I)-Halogeniden führten zu Hybridpolymeren mit organischen und anorganischen Komponenten.^[75] Eine weitere Möglichkeit für die Synthese von Hybridpolymeren wäre die Verwendung von zwei verschiedenen anorganischen Käfigmolekülen, um rein anorganische Hybride zu erhalten. Als Reaktionspartner bieten sich Mischungen verschiedener E₄S_n-Käfigmoleküle (E = P, As; n = 3, 4) an. Besonders das PAs₃S₃-Käfigmolekül scheint wegen der Kombination der Eigenschaften von As₄S₃ und P₄S₃ besonders geeignet zu sein, um rein anorganische Hybridpolymere durch Umsetzung mit As₄S_n (n = 3, 4) bzw. P₄S₃ und Kupfer(I)-Halogeniden zu bilden.

4.3.1 Umsetzungen von Mischungen aus PAs₃S₃ und E₄S₃ (E = P, As) mit Kupfer(I)-Halogeniden

4.3.1.1 Präparative Ergebnisse

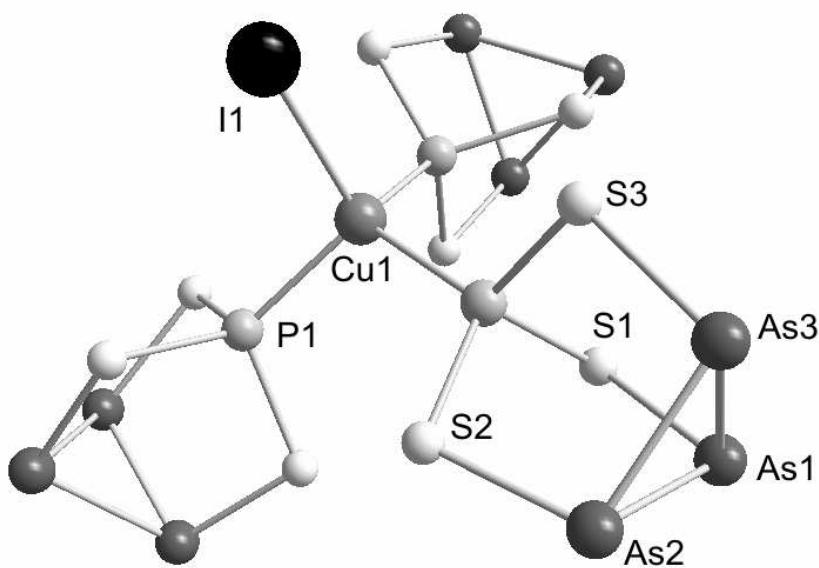
Reaktionen von Mischungen von PAs₃S₃·W(CO)₅ (**6**) und P₄S₃ mit Kupfer(I)-Halogeniden über Diffusionsmethoden führen zu einer starken Pulverbildung. Nur in wenigen Fällen konnten stark verwachsene Kristalle erhalten werden. Es gelang nur der Nachweis von **7** und im Falle der Umsetzung mit CuI der einer neuen Verbindung **11**, bei der der P₄S₃-Käfig zwischen (PAs₃S₃)₃CuI-Aggregate eingelagert ist. Nachwei-

se für bekannte Koordinationspolymere von P₄S₃ konnten in keinem Fall erhalten werden.

Die Überschichtung von Mischungen von As₄S₃ und PAs₃S₃ bzw. deren Metallcarbonyladdukten mit CuX-Lösungen führt neben Pulvern zu Produktgemischen bzw. zu stark verwachsenem kristallinen Material. Aus den Reaktionen mit CuCl bzw. CuI konnten nur die bekannten Verbindungen **1**, **7** und **9** erhalten werden. Für CuBr kann man neben mikrokristallinem Material Kristalle einer nicht-stöchiometrischen Verbindung der Zusammensetzung (As₄S₃)_{2-x}(PAs₃S₃)_{2+x}(CuBr) ($x < 1$) (**12**) isolieren. **12** zeigt bei seiner Reproduktion eine Varianz in der Größe von x , was über Einkristallröntgenstrukturanalyse festgestellt werden konnte.

4.3.1.2 Struktur von (PAs₃S₃)₃CuI

Die Strukturaufklärung von (PAs₃S₃)₃CuI (**11**) gelang wegen der stets sehr schlechten Kristallqualität nicht voll zufriedenstellend. Die Position von P₄S₃ kann in der Struktur als kugelförmige Anhäufung von Restelektronendichte gefunden werden. Sie lässt sich nicht zu definierten P₄S₃-Käfigen verfeinern, jedoch passt die sehr große, über Squeeze bestimmte Elektronenzahl von 1327 e⁻ zu 12.3 P₄S₃-Käfigmolekülen. Dagegen lässt sich (PAs₃S₃)₃CuI gut definieren.^[76] Kupfer ist von drei PAs₃S₃ und einem I-Atom tetraedrisch umgeben. Die Koordination von PAs₃S₃ an Kupfer erfolgt über das apicale P-Atom (Abb. 36).

**Abb. 36.** Molekülstruktur von (PAs₃S₃)₃CuI (**11**).**Tabelle 13.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von (PAs₃S₃)₃CuI (**11**).

Cu(1)-I(1)	2.571(2)	As(1)-As(2)	2.431(3)
Cu(1)-P(1)	2.265(3)	As(1)-As(3)	2.411(2)
P(1)-S(1)	2.037(5)	As(2)-As(3)	2.417(3)
P(1)-S(2)	2.027(5)	As(1)-S(1)	2.224(5)
P(1)-S(3)	2.054(4)	As(2)-S(2)	2.240(6)
		As(3)-S(3)	2.243(5)
P(1)-Cu(1)-I(1)		P(1)-Cu(1)-P(1a)	
108.9(1)		110.1(1)	

Die räumliche Anordnung der einzelnen Moleküle von **11** erfolgt über As...I-Wechselwirkungen über eine Distanz von 3.50 und 3.60 Å. Die Koordinationszahl der I-Atome durch As-Atome beträgt neun. Die einzelnen an ein I-Atom angelagerten PAs₃S₃-Käfige gehören zu unterschiedlichen Molekülen von **11**, wodurch sich ein 3D-Netzwerk ergibt (Abb. 37). Dieses Netzwerk kann man vereinfacht als eine Struktur von allseitig eckenverknüpften Tetraedern betrachten, wenn man als Eckpunkte der Tetraeder die Schwerpunkte der As₃-Basisdreiecke und das I-Atom annimmt. Das Cu-Atom würde sich dann im Mittelpunkt des Tetraeders befinden. Die extrem fehlgeord-

neten P₄S₃-Moleküle wären dann in den Hohlräumen zwischen den Tetraedern platziert.

Obwohl die in der Struktur vorhandenen P₄S₃-Moleküle nicht koordinieren, verhindern sie aber die Dissoziation des CuI und damit die Bildung von **9**. Bemerkenswert ist außerdem, dass **11** keine Ähnlichkeit mit den Koordinationspolymeren von P₄S₃ besitzt. Da letztere darüber hinaus auch sehr leicht kristallisieren, kann man davon ausgehen, dass das PAs₃S₃-Molekül einen deutlichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten von P₄S₃ besitzt.

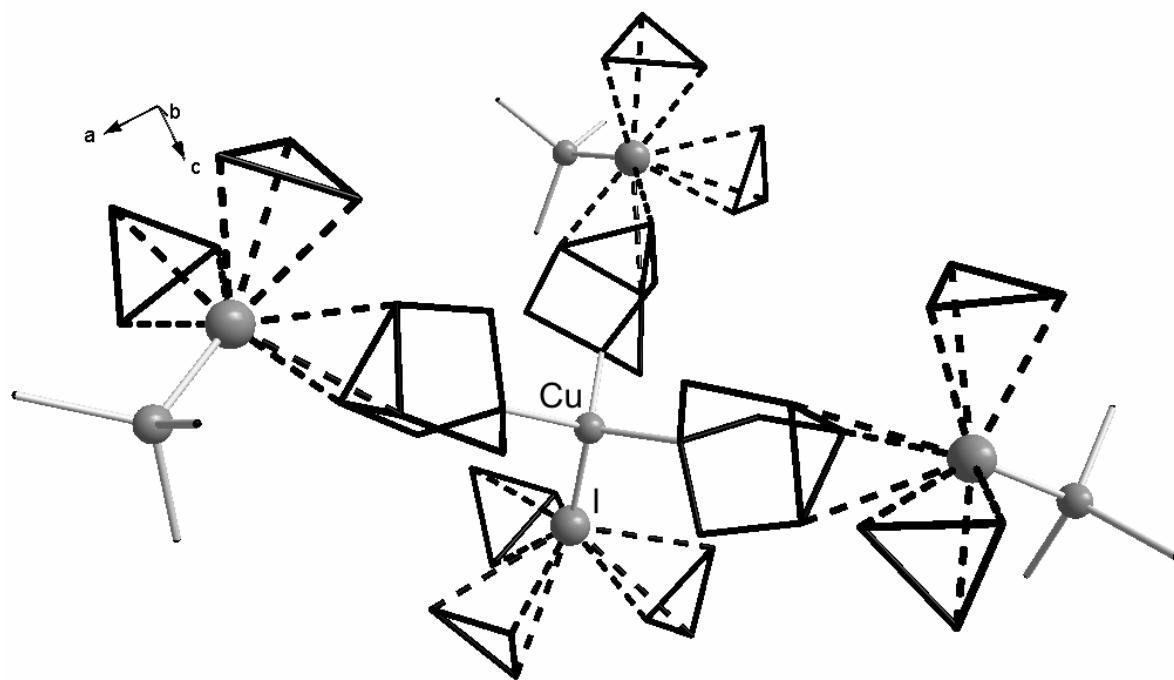


Abb. 37. Verknüpfung von **11** in einem 3D-Netzwerk. As···I-Wechselwirkungen gestrichelt, PAs₃S₃ im Stabmodell und rein schwarz. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist von einem Teil der PAs₃S₃-Käfige nur die As₃-Basis wiedergegeben.

4.3.1.3 Struktur von [(PAs₃S₃)_{2+x}(As₄S₃)_{2-x}Cu]Br ($x < 1$)

Die nicht-stöchiometrische Verbindung [(PAs₃S₃)_{2+x}(As₄S₃)_{2-x}Cu]Br ($x < 1$) (**12**) lässt sich kristallographisch nicht genau definieren, da die Positionen der As₄S₃- und PAs₃S₃-Käfige innerhalb der Struktur von **12** nicht exakt festgelegt sind. Man kann für die Käfig-Moleküle nur einen Anteil an Phosphor bzw. Arsen für das apicale Atom

angeben. Die Größe der Elementarzelle wächst sehr langsam mit zunehmendem P-Anteil, da ihre Ausdehnung entlang der *a*- und *b*-Achse und die Stauchung von *c* durch den P-Anteil beeinflusst wird. Die Position des Kupfers ist auf Grund der geltenden Ladungsneutralität nur halb besetzt, was sich aus der speziellen Punktlage des Broms auf der vierzähligen Achse ergibt. Eine Ordnung zwischen besetzten und unbesetzten Kupferpositionen kann nicht gefunden werden. Kupfer ist damit innerhalb von **12** statistisch verteilt. Ein Zusammenhang zwischen der Besetzung des Kupfers und der Besetzung des apicalen Atoms in EAs₃S₃ (E = P, As) durch Arsen oder Phosphor ist naheliegend.

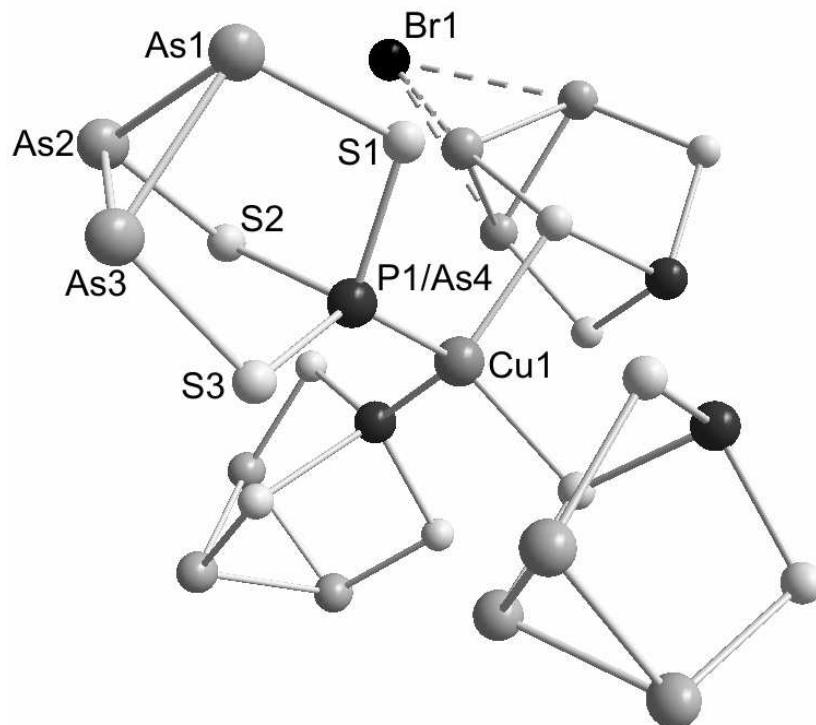


Abb. 38. Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2+x}(\text{As}_4\text{S}_3)_{2-x}\text{Cu}]\text{Br}$ ($x < 1$) (**12**).

Tabelle 14. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von [(PAs₃S₃)_{2+x}(As₄S₃)_{2-x}Cu]Br ($x < 1$) (**12**).

P(1)-Cu(1)	2.252(2)	Cu(1)-S(2)	2.327(2)
P(1)-S(1)	2.142(2)	As(1)-S(3)	2.243(2)
P(1)-S(2)	2.204(2)	As(2)-S(2)	2.249(2)
P(1)-S(3)	2.081(3)	As(3)-S(1)	2.237(2)
As(4)-S(1)	2.142(2)	As(1)-As(2)	2.475(2)
As(4)-S(2)	2.204(2)	As(1)-As(3)	2.463(2)
As(4)-S(3)	2.081(3)	As(2)-As(3)	2.464(2)
S(2)-Cu(1)-S(2a)	104.4(2)	As(4)-Cu(1)-As(4a)	111.2(1)
As(4)-Cu(1)-S(2)	100.6(1)	P(1)-Cu(1)-P(1a)	111.2(1)
P(1)-Cu(1)-S(2)	100.6(1)		

Die Struktur von **12** lässt sich am besten als Salz bestehend aus einem $[(\text{EAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]^+$ -Kation und Bromid als Gegenion beschreiben (Abb. 38). Im Kation koordinieren zwei Käfige über ihr apicales Atom und zwei Käfige über das S(2)-Atom an Kupfer. Da die bisherigen Erfahrungen mit den Verbindungen **1 – 5** zeigen, dass der As₄S₃-Käfig nicht über das apicale As-Atom an Kupfer koordiniert, sollte es sich bei den über die S-Atome koordinierenden Käfigen um As₄S₃ handeln. Ein Vergleich mit den Salzen **7** und **8** legt nahe, dass die apical koordinierenden Käfige PAs₃S₃ sind. Als ideale Besetzung von **12** ergibt sich demnach ein Salz der Zusammensetzung [(PAs₃S₃)₂(As₄S₃)₂Cu]Br, was der Variante $x = 0$ entsprechen würde.

Ausschlaggebend für die Ausbildung von **12** scheint die As···Br-Wechselwirkung zu sein. Jedes Bromatom ist in einer pseudo-tetraedrischen Umgebung durch vier As₃-Flächen koordiniert (Abb. 39). Dies ist in dem Salz **8** nicht der Fall, wo nur jedes zweite Brom diese Koordination aufweist. Dieses hohe Ordnungsschema für Brom scheint in **12** nur möglich zu sein, wenn die EAs₃S₃-Käfige nicht alle apical an Cu gebunden sind. Dies wird im vorliegenden Fall dadurch erreicht, dass durch Einbau von As₄S₃ diese Möglichkeit für einige EAs₃S₃-Käfige blockiert wird. Ist aber durch den Einbau von As₄S₃ das System in Richtung der Ausbildung von **12** gezwungen worden,

scheint auch die Bindung des PAs₃S₃-Käfigs über eines seiner S-Atome an Kupfer, wie in **9** beobachtet, möglich zu sein. Dies wären erste Hinweise, dass die Ausbildung von Halogen-Arsen-Wechselwirkungen nicht nur einen Nebeneffekt innerhalb der Strukturen besitzen bzw. die Vernetzung zu mehr-dimensionalen Netzwerken bewirken, sondern auch einen Einfluss auf die Koordination des Kupfers nehmen könnten.

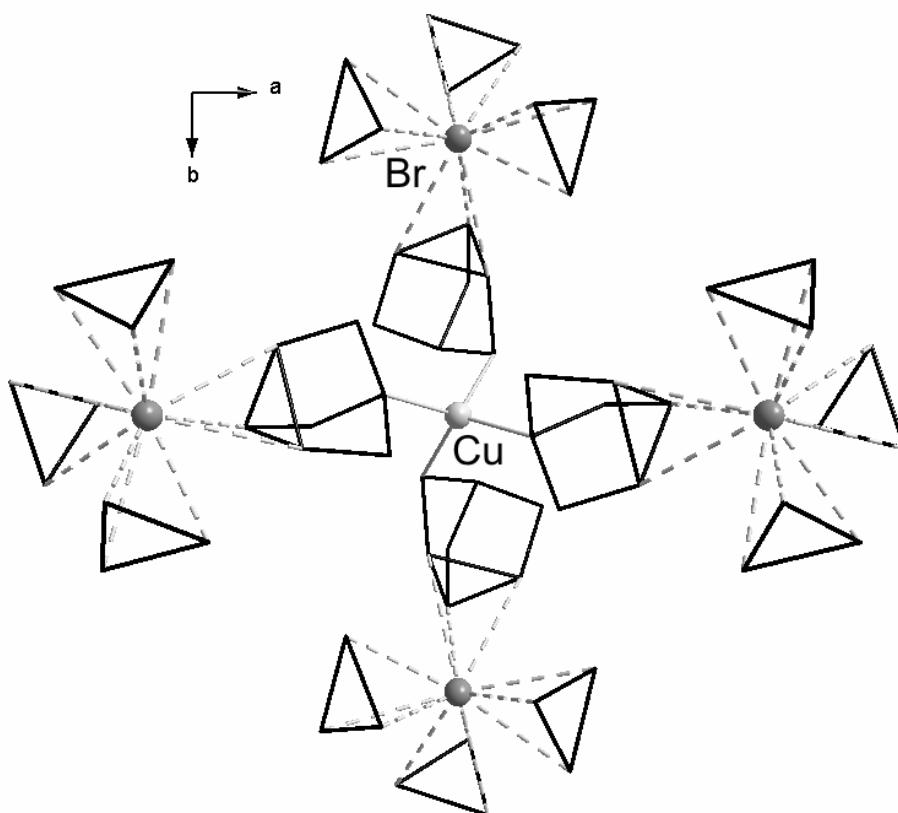


Abb. 39. Darstellung der As···Br-Wechselwirkungen (---) in **12**. Die EAs₃S₃-Käfige (E = P, As) sind schwarz dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist von einem Teil der EAs₃S₃-Käfige nur die As₃-Basis wiedergegeben.

4.3.2 Koordinationspolymere aus PAs₃S₃, As₄S₄ und Kupfer(I)-Halogeniden

4.3.2.1 Präparative Ergebnisse

Eine Mischung von **6** und „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) wird in CH₂Cl₂ vorgelegt und mit Lösungen von Kupfer(I)-Halogeniden überschichtet. Bereits während des Überschichtungsvorgangs entsteht an der Grenzfläche für alle Kupfer(I)-Halogenide eine deutlich ersichtliche Trübung der klaren gelben Lösung der Käfig-Metallcarbonyl-

addukte. Während des weiteren Überschichtungsvorgangs bildet sich nach und nach ein gelber Feststoff, der sich nach Beendigung der Zugabe der Kupfer(I)-Halogenidlösungen als Pulver absetzt. Im weiteren Verlauf der Diffusion bilden sich verschiedenartige Kristalle. Neben roten Kristallen von Realgar und Alacranit kann man gelbe Kristalle von **1** und **7** (X = Cl), **2** und **8** (X = Br) und **3** und **9** (X = I) über Einkristallröntgenstrukturanalyse nachweisen. In einigen Experimenten lassen sich jedoch die Verbindungen **1–3** und **7** und **8** nicht eindeutig finden, da sie zumeist stark verwachsen vorliegen. Dagegen kann **9** nur in wenigen Ausnahmen nicht identifiziert werden.

Als neue Produkte können anorganische Koordinationspolymere, die beide Käfige beinhalten, über Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Aus der Umsetzung mit CuCl bzw. CuBr kristallisiert (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuX) (X = Cl: **13**; Br: **14**) in Form gelber Prismen, während das aus der Umsetzung mit CuI entstehende (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuI)₃ (**15**) als orange Plättchen erhalten wird. Alle Produktgemische beinhalten außerdem weiteres gelbes kristallines Material, das nicht zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet ist.

Eine Änderung in der Stöchiometrie bzw. den Konzentrationen führt nicht zu anderen Produkten. Auch ein Einfluss auf die Mengen der in den Produktgemischen enthaltenen Verbindungen kann nicht nachgewiesen werden, da die einzelnen gelben Kristalle nicht mit bloßem Auge zu unterscheiden sind und eine mechanische Trennung daher nicht möglich ist.

Bei Kontrollexperimenten von gesättigten Lösungen der freien Käfige PAs₃S₃ und As₄S₄ in CS₂ mit Kupfer(I)-Halogeniden konnten die Verbindungen **13–15** nicht nachgewiesen werden. Während sich bei den Umsetzungen mit CuCl und CuBr nur Kristalle von Realgar, Alacranit und Uzonit bilden, die für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignet sind, erhält man bei der Verwendung von CuI geeignete Einkristalle nur von Realgar und **10**. Die Bildung weiterer Produkte kann auch bei diesen Umsetzungen nicht ausgeschlossen werden, da nicht alle Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

4.3.2.2 Strukturen von (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuX) (X = Cl, Br)

Die Verbindungen (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuCl) (**13**) und (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuBr) (**14**) sind isostrukturell. Charakteristisches Strukturmotiv des Koordinationspolymers ist ein Strang, der sich aus einer alternierenden Anordnung von diatomaren CuX-Einheiten (X = Cl, Br) und Realgar aufbaut. Der PAs₃S₃-Käfig dient dabei als endständiger Ligand und koordiniert an die Cu-Atome über den apicalen Phosphor, wodurch sich für die Cu-Atome eine tetraedrische Umgebung ergibt. Die Anlagerung der Realgar-Käfige an die CuX-Einheiten erfolgt ausschließlich über die Schwefelatome S(4) und S(6) (Abb. 40).

Die Änderung der Bindungslängen der As–As-Bindungen des Realgars (2.55 bzw. 2.56 Å) gegenüber dem freien Käfig ($d(\text{As}-\text{As}) = 2.59 \text{ \AA}$ ^[77]) beträgt bis zu 0.04 Å. Ein Vergleich mit den As–As-Abständen in dem Addukt (As₄S₄)₂(HgBr₂)₃^[28] (2.55 bzw. 2.57 Å) legt nahe, dass es sich bei **13** um eine Adduktverbindung des Realgars handelt. Betrachtet man die Cu–S-Abstände und vergleicht sie mit den in **1–3** gefundenen, so ist $d\text{Cu}(1)\text{-S}(4)$ um 0.1 Å länger, woraus man auch auf eine schwächere Wechselwirkung schließen könnte. Eine Analyse der As–S-Abstände und deren Vergleich mit denen in (As₄S₄)₂(HgBr₂)₃ (2.24–2.25 Å)^[28] zeigt, dass die Verzerrung der As₄S₄-Käfige in **13** mit 0.03 bis 0.04 Å geringfügig stärker ist.

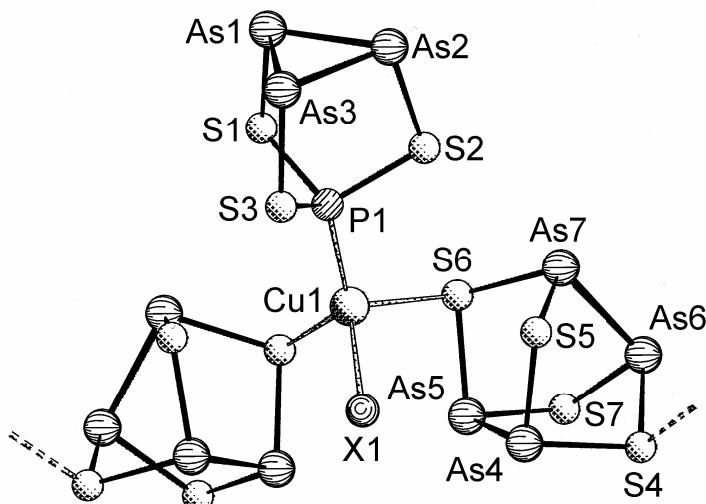


Abb. 40. Ausschnitt aus der Struktur von (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuX) (X = Cl (**13**), Br (**14**)).

Tabelle 15. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuX) (X= Cl (**13**), Br (**14**)).

(As ₄ S ₄)(PAs ₃ S ₃)(CuCl) (13)	(As ₄ S ₄)(PAs ₃ S ₃)(CuBr) (14)
Cu(1)-Cl(1)	2.320(2)
Cu(1)-P(1)	2.207(2)
Cu(1)-S(4)	2.393(2)
Cu(1)-S(6)	2.348(2)
P(1)-S(1)	2.086(2)
P(1)-S(2)	2.097(2)
P(1)-S(3)	2.091(2)
As(1)-As(2)	2.477(1)
As(1)-As(3)	2.440(1)
As(2)-As(3)	2.450(1)
As(4)-As(5)	2.560(1)
As(6)-As(7)	2.553(1)
As(1)-S(1)	2.225(2)
As(2)-S(2)	2.254(2)
As(3)-S(3)	2.226(2)
As(4)-S(4)	2.263(2)
As(4)-S(5)	2.225(2)
As(5)-S(6)	2.267(2)
As(5)-S(7)	2.237(2)
As(6)-S(4)	2.257(2)
As(6)-S(7)	2.239(2)
As(7)-S(5)	2.239(2)
As(7)-S(6)	2.276(2)
Cu(1)-Br(1)	2.462(1)
Cu(1)-P(1)	2.212(2)
Cu(1)-S(4)	2.370(2)
Cu(1)-S(6)	2.336(2)
P(1)-S(1)	2.084(2)
P(1)-S(2)	2.090(2)
P(1)-S(3)	2.079(2)
As(1)-As(2)	2.458(1)
As(1)-As(3)	2.452(1)
As(2)-As(3)	2.485(1)
As(4)-As(5)	2.553(1)
As(6)-As(7)	2.560(1)
As(1)-S(1)	2.229(1)
As(2)-S(2)	2.255(1)
As(3)-S(3)	2.237(1)
As(4)-S(4)	2.258(1)
As(4)-S(5)	2.240(1)
As(5)-S(6)	2.279(1)
As(5)-S(7)	2.237(1)
As(6)-S(4)	2.266(1)
As(6)-S(7)	2.223(1)
As(7)-S(5)	2.236(1)
As(7)-S(6)	2.268(1)
S(4)-Cu(1)-S(6)	94.0(1)
P(1)-Cu(1)-S(4)	110.5(1)
P(1)-Cu(1)-S(6)	124.3(1)
Cl(1)-Cu(1)-P(1)	117.3(1)
As(4)-S(4)-As(6)	101.8(1)
As(4)-S(5)-As(7)	101.4(1)
As(5)-S(6)-As(7)	102.3(1)
As(5)-S(7)-As(6)	101.4(1)
S(4)-Cu(1)-S(6)	95.0(1)
P(1)-Cu(1)-S(4)	112.5(1)
P(1)-Cu(1)-S(6)	123.5(1)
Br(1)-Cu(1)-P(1)	114.6(1)
As(4)-S(4)-As(6)	101.8(1)
As(4)-S(5)-As(7)	101.4(1)
As(5)-S(6)-As(7)	102.1(1)
As(5)-S(7)-As(6)	101.6(1)

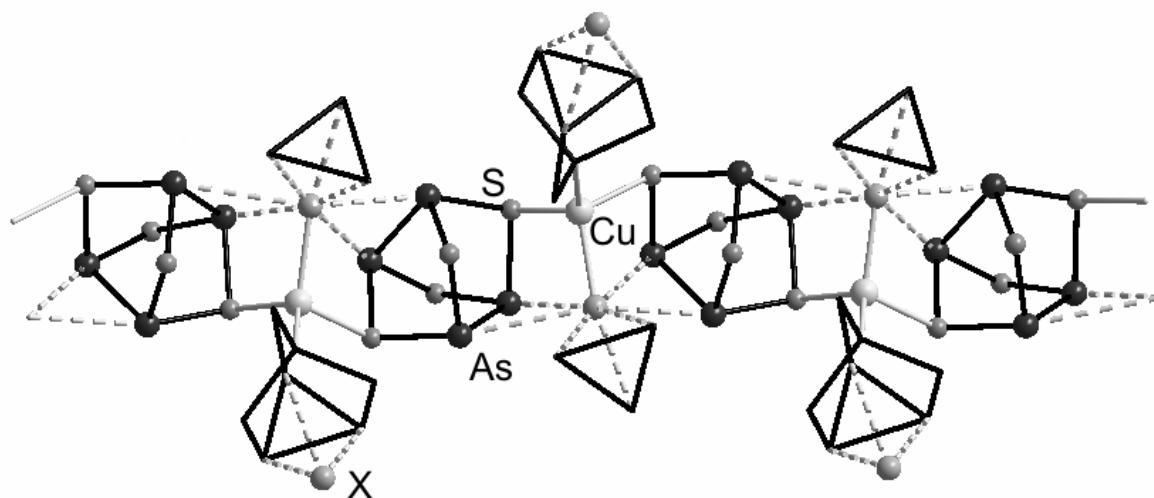


Abb. 41. Darstellung der As···X-Wechselwirkungen in (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuX) (X = Cl (**13**), Br (**14**)). Der PAs₃S₃-Käfig ist rein schwarz dargestellt. Die As···X-Wechselwirkungen sind gestrichelt visualisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird von einem Teil der PAs₃S₃-Käfige nur die As₃-Grundfläche dargestellt.

Innerhalb von **13** kommt es zu As···Cl-Wechselwirkungen, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen: Wechselwirkungen innerhalb des Koordinationspolymers und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strängen (Abb. 41). Die intramolekulare Wechselwirkung geht von den Arsenatomen des Realgars aus und erstreckt sich über Entfernungen von 3.10 bis 3.40 Å für **13**. Die intermolekulare Wechselwirkung erfolgt über die As₃-Basisdreiecke der PAs₃S₃-Käfige mit einem As-Cl-Abstand von 3.13 bis 3.34 Å. Aus dieser Wechselwirkung ergibt sich die Anordnung der einzelnen in Richtung der *c*-Achse verlaufenden Stränge in stark gefalteten 2D-Ebenen (Abb. 42).

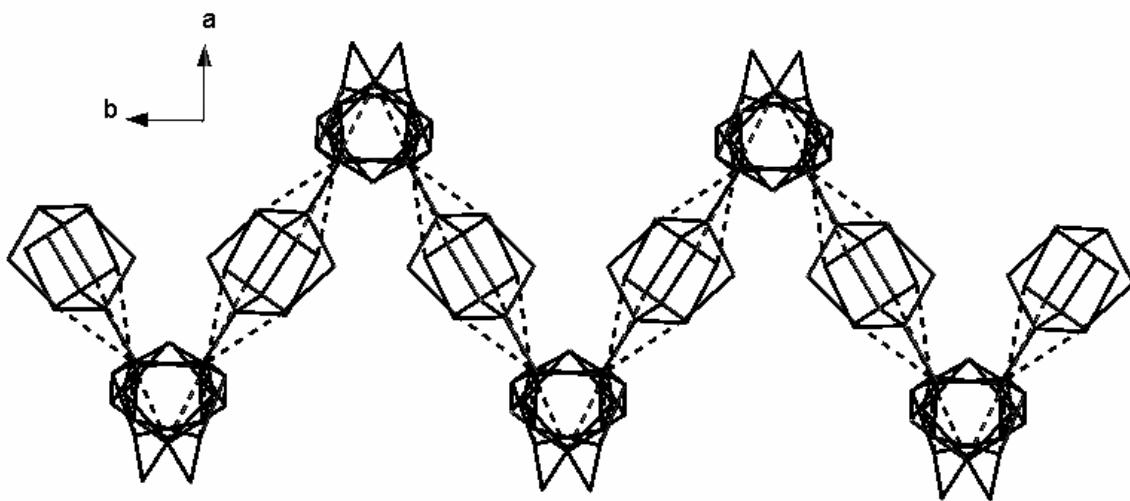


Abb. 42. Verknüpfung der Stränge von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**13**) über $\text{As}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen (---) zu gefalteten Ebenen.

4.3.2.3 Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{CuI})_3$

Die Verbindung $(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{CuI})_3$ (**15**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ als Zwilling. Eine Verfeinerung der Struktur gelingt mit dem HKLF5-Modus. Die dabei erhaltene Elementarzelle enthält zwei polymere Stränge, die eine Fehlordnung aufweisen, welche nicht aus der Verzwilligung des gemessenen Kristalls resultiert.

Die Struktur von **15** zeigt eine Fehlordnung in der Position von Cu(3) (**15A**) und Cu(3a) (**15B**), die einen Einfluss auf die Koordination innerhalb von **15** haben. Die Position von Cu(3) ist zu 67 % besetzt, die von Cu(3a) zu 33 %. Auch der PAs₃S₃-Ligand zeigt diese Fehlordnung und seine PS₃-Spitze ändert in Abhängigkeit des koordinierten Cu-Atoms die Position, während die As₃-Basis nur größere Schwingungsellipsoide aufweist. Auch die Koordination des As₄S₄ ist abhängig von der Besetzung der Positionen von Cu(3) und Cu(3a).

Zentrales Strukturelement von **15A** (Abb. 43) ist eine Cu₃I₃-Einheit aus zwei über die Cu(1)-I(1)-Kante verknüpften Vierringen, welche auch in Cu₃X₃(dpmt)₂^[78] (dmpt = 2,5-bis[(diphenylphosphino)methyl]thiophen; X = Cl, Br, I) vorliegt. Der Cu(1)-I(1)-Cu(2)-I(2)-Vierring ist gefaltet, so dass sich Cu(1) und Cu(2) auf 2.60 Å annähern, während der Cu(1)-I(1)-Cu(3)-I(3)-Vierring fast planar ist. Die Cu₃I₃-Einheiten wer-

den untereinander über I(3) zu polymeren Strängen verknüpft. Cu(3) wird über das apicale P(1)-Atom des PAs₃S₃-Käfigs koordiniert. Der As₄S₄-Käfig koordiniert in **15A** über drei S-Atome an zwei verschiedene Cu₃I₃-Stränge und bildet damit ein 2D-Netzwerk (Abb. 45). In einem Strang überbrückt er den Cu(1)-I(1)-Cu(2)-I(2)-Vierring über S(3) und S(4) und im anderen Strang koordiniert er über S(1) an Cu(3).

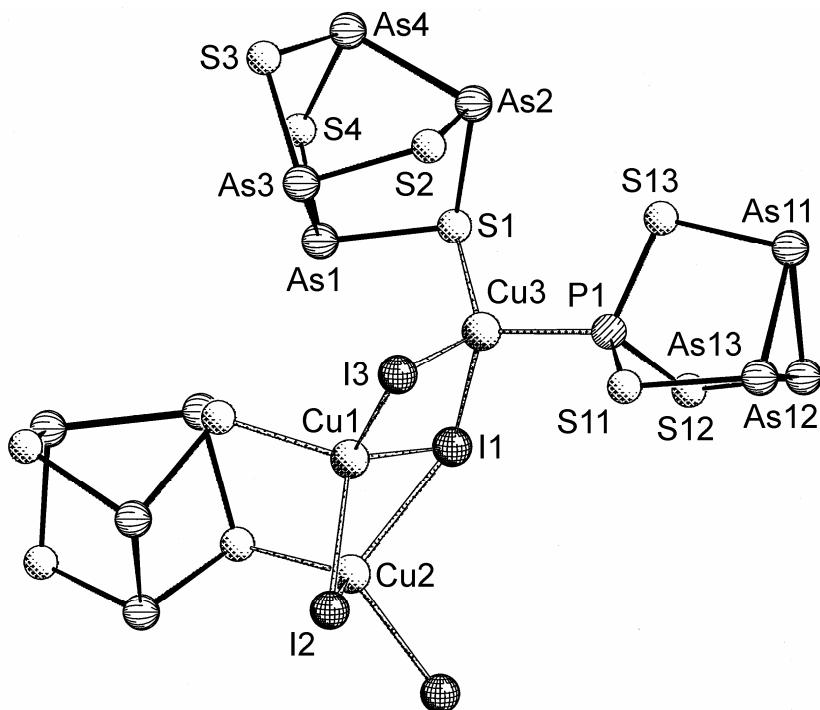


Abb. 43. Ausschnitt aus der Struktur von (PAs₃S₃)(As₄S₄)(CuI)₃ (**15**); gezeigt ist **15A**. Die Positionen von Cu(3), P(1), S(11), S(12) und S(13) sind zu je 67 % besetzt.

In der alternativen Struktur **15B** (Abb. 44) liegt analog zu **15A** wieder der Cu(1)-I(1)-Cu(2)-I(2)-Vierring vor, der ebenfalls von einem As₄S₄-Käfig überbrückt wird. Die Verlinkung dieser Vierringe zu einem polymeren Strang erfolgt über diatomare CuI-Einheiten mit Cu in Position Cu(3a). Der As₄S₄-Ligand chelatisiert Cu(3a) durch zwei S-Atome S(1) und S(2), so dass in **15B** alle S-Atome des Realgars koordinieren und ebenfalls ein 2D-Netzwerk aufbauen (Abb. 45). Die vierte Koordinationsstelle des Cu(3a) wird durch das apicale P-Atom P(1a) des PAs₃S₃-Käfigs besetzt.

Die Abstände Cu(3a)-S(1) und Cu(3a)-S(2) sind im Vergleich zu Cu(3)-S(1) um bis zu 0.17 Å verlängert. Sie sind auch gegenüber den in **13** gefundenen Abständen erweitert, während Cu(3)-S(1) verkürzt ist. Die beiden verbleibenden Cu-S-Abstände Cu(1)-S(4)

und Cu(2)-S(3) liegen im Bereich der in **13** vorliegenden Abstände. Die P-Cu-Abstände liegen im bisher bei PAs₃S₃-Koordination beobachteten Bereich.

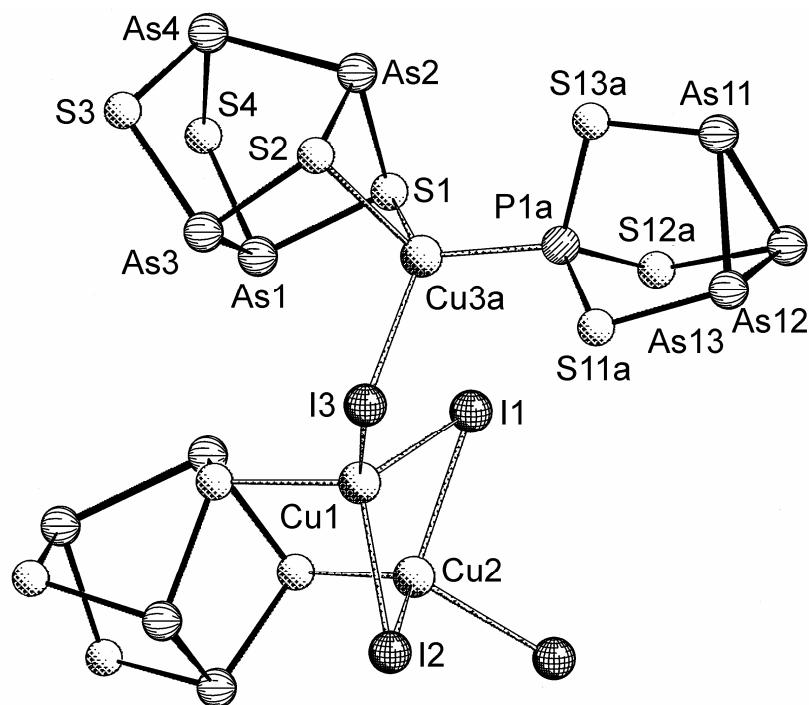


Abb. 44. Ausschnitt aus der Struktur von (PAs₃S₃)(As₄S₄)(CuI)₃ (**15**), Fehlordnung B, die Positionen von Cu(3a), P(1a), S(11a), S(12a) und S(13a) sind zu je 33 % besetzt.

Der Aufbau eines 3D-Netzwerkes erfolgt in **15** über As···I-Wechselwirkungen. Die Anzahl der koordinierten As-Atome variiert bei den verschiedenen I-Atomen sehr deutlich. Während I(2) durch sieben As-Atome (Abb. 46) von drei As₄S₄-Käfigen und einem PAs₃S₃-Liganden koordiniert wird, erfolgt die Koordination bei I(1) und I(3) über einen As₄S₄-Käfig, wobei I(1) mit zwei As-Atomen in Wechselwirkung tritt und I(3) nur mit einem. Die Abstände der As···I-Wechselwirkungen liegen zwischen 3.49 und 3.76 Å.

Tabelle 16. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von (As₄S₄)(PAs₃S₃)(CuI)₃ (**15**).

Cu(1)-Cu(2)	2.598(2)	P(1a)-S(13a)	2.058(10)
I(1)-Cu(1)	2.634(2)	As(2)-Cu(3a)	3.078(3)
I(1)-Cu(2)	2.681(2)	As(1)-As(3)	2.559(2)
I(1)-Cu(3)	2.682(2)	As(2)-As(4)	2.534(2)
I(2)-Cu(1)	2.644(2)	As(11)-As(12)	2.453(2)
I(2)-Cu(2)	2.706(2)	As(11)-As(13)	2.477(2)
I(3)-Cu(1)	2.569(2)	As(12)-As(13)	2.473(2)
I(3)-Cu(2)	2.604(2)	As(1)-S(1)	2.238(2)
I(3)-Cu(3)	2.688(2)	As(1)-S(4)	2.263(2)
I(3)-Cu(3a)	2.564(3)	As(2)-S(1)	2.280(2)
Cu(1)-S(4)	2.310(2)	As(2)-S(2)	2.230(2)
Cu(2)-S(3)	2.303(2)	As(3)-S(2)	2.237(2)
Cu(3)-S(1)	2.279(2)	As(3)-S(3)	2.253(2)
Cu(3a)-S(1)	2.452(3)	As(4)-S(3)	2.284(2)
Cu(3a)-S(2)	2.361(3)	As(4)-S(4)	2.255(2)
Cu(3a)-P(1a)	2.204(7)	As(11)-S(13)	2.319(3)
P(1)-S(11)	2.077(5)	As(11)-S(13a)	2.006(8)
P(1)-S(12)	2.080(4)	As(12)-S(12)	2.185(3)
P(1)-S(13)	2.072(4)	As(12)-S(12a)	2.352(6)
P(1a)-S(11a)	2.039(12)	As(13)-S(11)	2.253(5)
P(1a)-S(12a)	2.091(10)	As(13)-S(11a)	2.177(9)

Cu(1)-I(1)-Cu(2)	58.5(1)	I(1)-Cu(3)-I(3)	105.7(1)
Cu(1)-I(2)-Cu(2)	58.1(1)	I(1)-Cu(1)-I(3)	110.7(1)
Cu(1)-I(3)-Cu(3)	70.6(1)	S(1)-Cu(3a)-S(2)	85.7(1)
Cu(1)-I(3)-Cu(3a)	97.1(1)	P(1)-Cu(3)-I(3)	102.0(1)
I(3)-Cu(1)-S(4)	117.5(1)	P(1a)-Cu(3a)-I(3)	107.9(1)
I(3)-Cu(2)-S(3)	106.5(1)		

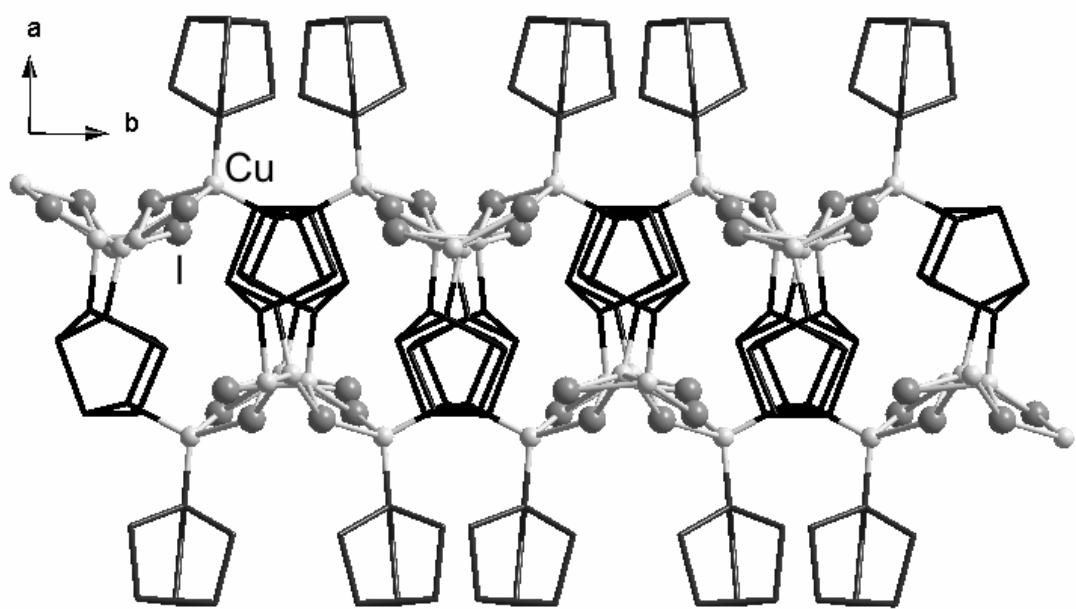


Abb. 45. Ausschnitt aus der Struktur von **15**. Darstellung der Vernetzungen der $[CuI]_n$ -Stränge über Realgar (schwarz). Die PAs_3S_3 -Käfige sind grau dargestellt.

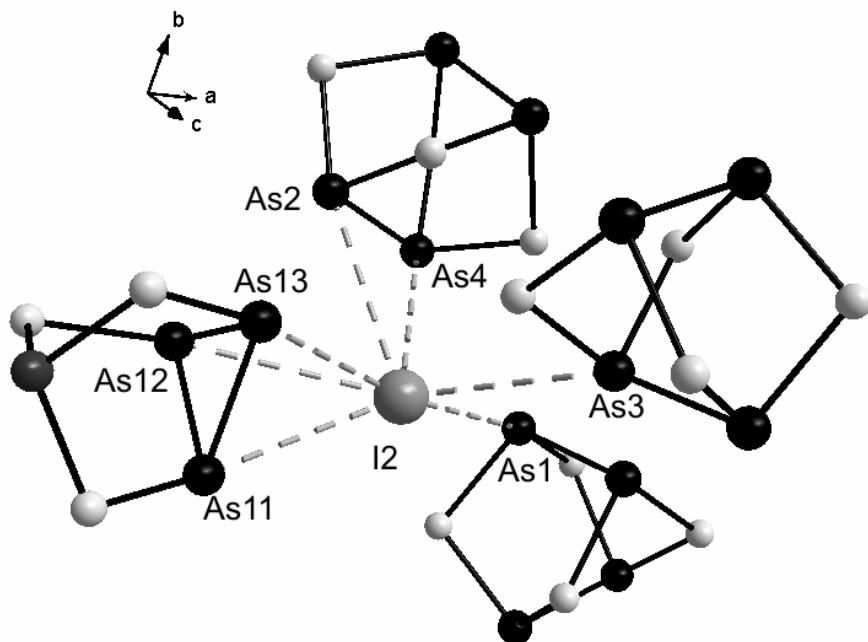


Abb. 46. Ausschnitt aus der Struktur von **15**. Darstellung der $As \cdots I$ -Wechselwirkungen (---) zu I(2).

4.3.3 Diskussion

Mit den Verbindungen **13–15** gelang erstmals die Synthese von Koordinationsverbindungen von Realgar aus Lösung. Dies scheint ein Beweis dafür zu sein, dass in den als Edukte verwendeten Addukten „As₄S₄·M(CO)₅“ (M = Cr, W) auch noch der Realgar-Käfig vorliegt. Dies steht aber nicht im Widerspruch zu den in Kapitel 3.4 beschriebenen Beobachtungen und dem angenommenen dynamischen Prozess von Käfigumwandlungen in Lösung. Die ebenfalls gebildeten Verbindungen **1–3** zeigen aber auch, dass ein gewisser Anteil an As₄S₃ auch in Lösung vorliegen muss, der aber in den mit „As₄S₄·M(CO)₅“ allein durchgeführten Experimenten nicht zur Ausbildung von zu **12** vergleichbaren Produkten führt. Der PAs₃S₃-Ligand scheint indes die Rolle eines Stabilisators des Gesamtsystems inne zu haben, da er zwar nur über das apicale P-Atom an Kupfer koordiniert, aber über seine As₃-Grundfläche an der Quervernetzung der Stränge und damit zur Ausbildung der 2D- (X = Cl, Br) bzw. 3D-Netzwerke einen entscheidenden Beitrag liefert. Den Einfluss von As…X-Wechselwirkungen darf man hierbei jedoch nicht unterschätzen. Sie haben neben der Koordination des Kupfers durch die S-Atome des Realgars einen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung von **13–15**.

Erschwerend auf die Diskussion wirkt sich aus, dass die in dem oben aufgeführten dynamischen Prozess postulierten Käfige Pararealgar und Uzonit nicht in Koordinationspolymeren gefunden werden. Verantwortlich hierfür könnte der Einschub von Schwefel in As-As-Bindungen sein, was vielleicht einen negativen Einfluss auf die Bildung von stabilisierenden As…X-Wechselwirkungen haben könnte. Dies müsste aber gezielt an den reinen Käfigverbindungen untersucht werden, deren Synthese in für präparative Untersuchungen ausreichender Menge und Reinheit noch Gegenstand weiterer Forschung sein sollte.

5 Untersuchungen zur Reaktivität von Realgar mit ausgewählten Übergangsmetallhydridkomplexen

Realgar ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Dennoch können durch Umsetzungen einer Suspension von As_4S_4 in siedendem Toluol bzw. Decan mit $\text{Cp}^*_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo, Fe, Ru}$; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) verschiedenste As/S-Ligandkomplexe synthetisiert werden.^[18] Unter anderem ist dies auf die leichte Fragmentierbarkeit des Realgars und auf die Carbonylliganden als gute Abgangsgruppe zurückzuführen.

Die Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ ($\text{Cp}' = {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) mit elementarem Tellur in THF zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ ^[79] lässt erwarten, dass auch die Cothermolyse der Niobhydride mit schwerlöslichem As_4S_4 zu neuen Übergangsmetallkomplexen mit Arsensulfid-Liganden führen könnte. Die Verwendung von sterisch nicht anspruchsvollen Cp-Liganden sollte einen Zugang zu Verbindungen mit größeren Arsensulfid-Aggregaten ermöglichen. Hier bietet sich mit Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) ein Hydridkomplex des Wolframs an.

5.1 Umsetzungen von As_4S_4 mit $\text{Cp}'_2\text{MH}_3$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{Cp}' = {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)

5.1.1 Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten

Die Reaktion von Realgar mit $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ in siedendem Toluol liefert nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 einen violetten Feststoff der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**16**). Weitere gelbe und grüne Produkte konnten nicht identifiziert werden. Die Zusammensetzung von **16** konnte kristallographisch bestimmt und durch Elementaranalyse bestätigt werden. Das FD-Massenspektrum in Toluol enthält den Molekülionenpeak bei $m/z = 770.2$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** in C_6D_6 zeigt ein Singulett bei $\delta = 1.21$ ppm für die ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen des Cp' -Liganden und vier Multipletts bei 5.97, 6.13, 6.18 und 6.28 ppm

für die aromatischen H-Atome, was den symmetrischen Aufbau der Verbindung bestätigt.

Die Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{TaH}_3$ mit As_4S_4 unter analogen Bedingungen liefert nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 mit Toluol eine gelbe Zone eines Produktgemisches. Weiterhin kann eine rote Zone von $\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**17**) erhalten werden. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man neben einem roten Feststoff auch goldfarbene Flitter, welche in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Weitere violette Verbindungen können nicht identifiziert werden.

Die Umkristallisation von **17** erfolgt nach Filtration aus Toluol bei -24 °C. Die dabei erhaltenen roten Kristalle wandeln sich selbst in Lösung beim Erwärmen auf Raumtemperatur langsam in goldfarbene Flitter um und sind dann nicht mehr für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse brauchbar. Geeignete Kristalle können nur bei tiefen Temperaturen entnommen und präpariert werden. Die analytische Untersuchung auch der umgewandelten Kristalle bestätigt die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Zusammensetzung. Das FD-Massenspektrum von **17** enthält den Molekülpeak bei $m/z = 946.0$.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 zeigt fünf Signale im Verhältnis 9:1:1:1:1 und ist mit äquivalenten Cp' -Liganden vereinbar. Das Singulett für die Protonen des ' Bu '-Restes liegt bei $\delta = 1.23$ ppm, während die aromatischen Protonen als Multipletts bei $\delta = 5.91, 6.06, 6.11$ und 6.21 ppm erscheinen.

Die Umsetzung von **16** mit drei Äquivalenten $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF erfolgt durch 18 h Röhren bei Raumtemperatur, wobei sich die Lösung nach schwarzbraun verfärbt. Durch chromatographische Aufarbeitung an SiO_2 und Umkristallisation aus Toluol/Pentan 2:1 werden braune Nadeln von **18** erhalten, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ bestimmt werden. Durch Wechsel des Laufmittels auf Aceton erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation bei -24 °C $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**19**) in Form brauner Stäbchen.

Das IR-Spektrum von **18** und **19** zeigt Carbonylstreckschwingungen im Bereich terminaler CO-Liganden. Für **19** erhält man Schwingungsbanden bei $\nu(\text{CO}) = 1933, 1962$

und 2073 cm^{-1} . Die Bande bei $\nu(\text{CO}) = 1962\text{ cm}^{-1}$ stammt vermutlich von Resten an $\text{W}(\text{CO})_6$, während die beiden bei 1933 und 2073 cm^{-1} dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment zugeordnet werden können. Die Anzahl der Schwingungsbanden von **18** ist deutlich höher. Die Frequenzen bei 1942 und 2077 cm^{-1} lassen sich ebenfalls dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment zuordnen, während die Valenzschwingungen bei 1871 , 1893 und 1917 cm^{-1} dem Clusterfragment $\text{W}(\text{CO})_3$ zugeschrieben werden können. Eine weitere Bande bei 1972 cm^{-1} lässt sich wiederum auf $\text{W}(\text{CO})_6$ zurückführen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **18** und **19** in C_6D_6 liefern die für Cp' -Liganden erwarteten chemischen Verschiebungen. Der Peak für die H-Atome der $'\text{Bu}$ -Gruppen liegt bei $\delta = 1.35$ (**18**) bzw. 1.14 ppm (**19**). Die aromatischen H-Atome geben Multipletts im Verhältnis $1:1:2$ im Bereich zwischen $\delta = 4.4 - 6.5\text{ ppm}$. Während im Spektrum von **19** die Signale im gleichen Bereich wie bei **16** liegen mit $\delta = 6.12$ (2H), 6.02 (1H) und 5.86 ppm (1H), sind sie bei **18** etwas Tieffeld verschoben und finden sich bei $\delta = 5.71$ (1H), 5.17 (2H) und 4.48 (1H).

Die Untersuchung einer Lösung von **18** in Toluol mit FD-Massenspektrometrie liefert den Molekülionenpeak bei $m/z = 1362.9$. Die Simulation des Isotopenmusters von **18** stimmt mit dem erhaltenen Spektrum überein. Ein weiterer schwacher Peak findet sich bei $m/z = 1037.2$. Dieser kann durch Vergleich der Isotopenmuster dem $\text{W}(\text{CO})_5$ freien Clusterkern $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3$ zugeordnet werden.

5.1.2 Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Das charakteristische Strukturmotiv von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**16**) sind zwei über S(5) verbrückte $\text{Cp}'\text{Nb}$ -Einheiten. Als $\eta^{2:2}$ -Ligand dient ein AsS_3^{3-} -Fragment, welches über je ein S-Atom an jeweils ein Nb-Atom bindet, während das dritte S-Atom S(3) an beide $\text{Cp}'\text{Nb}$ -Einheiten koordiniert. Die Koordinationssphäre der Nb-Atome wird durch einen ver-brückenden $\eta^{2:2}$ - AsS_2^- -Liganden und eine S^{2-} -Brücke komplettiert (Abb. 47), was einen symmetrischen Aufbau ergibt. Bei der formalionischen Beschreibung liegen die Nb-Atome in der Oxidationsstufe + 4 vor.

Der erstmalige Einbau einer AsS_3^{3-} -Einheit in einen metallorganischen Komplex gelang durch Umsetzung von Na_3AsS_3 mit $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ in der Arbeitsgruppe von A. L. Rheingold.^[80] Die As-S-Abstände in der AsS_3 -Einheit von **16** zeigen eine leichte Abweichung von der trigonalen ψ - AsS_3 -Pyramide, die im allgemeinen durch gleiche As-S-Abstände und S-As-S-Winkel charakterisiert ist. Eine leichte Verlängerung des As(1)-S(3)-Abstandes gegenüber den beiden anderen As-S-Abständen der AsS_3 -Einheit resultiert wahrscheinlich aus der μ_2 -Koordination von S(3).

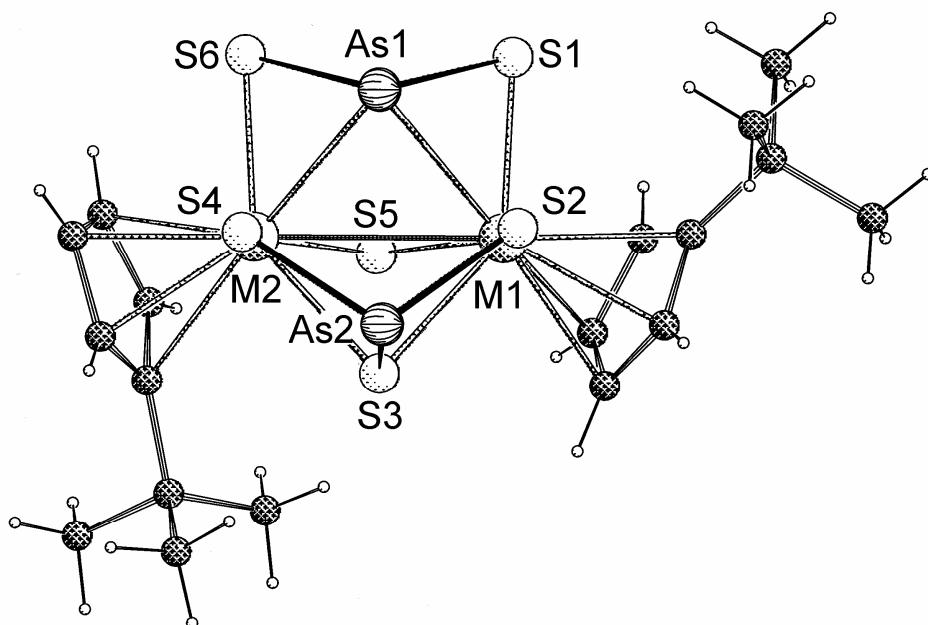


Abb. 47. Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}$ (**16**), Ta (**17**)).

Der AsS_2^- -Ligand lässt sich am besten über zwei Resonanzformeln **A** und **B** beschreiben, welche analog zu denen des NO_2^- -Ions sind (Abb. 48). Erstmals wurde dieser AsS_2^- -Ligand in der Komplexverbindung $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{As}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[81] (**20**) beschrieben. Der geringe Unterschied der As-S-Abstände des AsS_2 -Liganden in **16** stützt die Annahme eines allylischen Charakters für diesen Liganden. Die Koordination des AsS_2^- -Liganden ist in **20** jedoch verschieden zu der in **16**. Während in **16** die Verbrückung der beiden Metallzentren über Arsen erfolgt, wirkt in **20** Schwefel als Brückenatom. Ein weiterer analog aufgebauter gemischter E15/16-Ligand ist der PSe_2^- -Ligand in $[\text{W}(\text{Se})(\text{PSe}_4)(\text{PSe}_2)]^{2-}$.^[82]

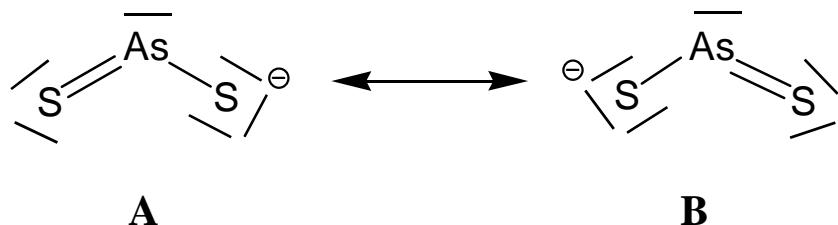


Abb. 48. Schematische Darstellung der Resonanzstrukturen von AsS_2^- .

Der relativ kurze Nb(1)-Nb(2)-Abstand könnte auf eine Interaktion der beiden Metallzentren schließen lassen. Betrachtet man die Koordinationsphäre eines Nb-Atoms und bestimmt die durch Liganden zur Verfügung gestellten Elektronen, so ergibt sich eine Elektronenanzahl von 17 e^- für jedes Nb-Atom. 18 Valenzelektronen für jedes der beiden Nb-Atome sind durch eine Nb-Nb-Einfachbindung zu erreichen. Dies wird auch durch den diamagnetischen Charakter von **16** (und **17**) und dem Nb–Nb-Abstand, der im Bereich von bekannten Nb-Nb-Einfachbindungen liegt bestätigt.^[83]

Die zu **16** isostrukturelle Verbindung $\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**17**) zeigt keine wesentlichen Änderungen in den Bindungslängen.

Tabelle 17. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}$ (**16**), Ta (**17**)).

	$\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (16)	$\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (17)	
Nb(1)-Nb(2)	3.289(1)	Ta(1)-Ta(2)	3.284(2)
Nb(1)-As(1)	2.830(1)	Ta(1)-As(1)	2.825(1)
Nb(1)-S(1)	2.372(1)	Ta(1)-S(1)	2.366(2)
Nb(1)-S(2)	2.532(1)	Ta(1)-S(2)	2.516(2)
Nb(1)-S(3)	2.556(1)	Ta(1)-S(3)	2.548(2)
Nb(1)-S(5)	2.420(1)	Ta(1)-S(5)	2.418(2)
Nb(2)-As(1)	2.821(1)	Ta(2)-As(1)	2.814(1)
Nb(2)-S(3)	2.569(1)	Ta(2)-S(3)	2.559(2)
Nb(2)-S(4)	2.550(1)	Ta(2)-S(4)	2.529(2)
Nb(2)-S(5)	2.386(1)	Ta(2)-S(5)	2.381(2)
Nb(2)-S(6)	2.383(1)	Ta(2)-S(6)	2.375(2)
As(1)-S(1)	2.271(1)	As(1)-S(1)	2.272(2)
As(1)-S(6)	2.257(1)	As(1)-S(6)	2.263(2)
As(2)-S(2)	2.250(1)	As(2)-S(2)	2.248(2)
As(2)-S(3)	2.289(1)	As(2)-S(3)	2.287(2)
As(2)-S(4)	2.260(1)	As(2)-S(4)	2.260(2)
<hr/>			
Nb(1)-As(1)-Nb(2)	71.2(1)	Ta(1)-As(1)-Ta(2)	71.2(1)
Nb(1)-S(1)-As(1)	75.0(1)	Ta(1)-S(1)-As(1)	75.0(1)
Nb(2)-S(6)-As(1)	74.8(1)	Ta(2)-S(6)-As(1)	74.7(1)
Nb(1)-S(5)-Nb(2)	86.4(1)	Ta(1)-S(5)-Ta(2)	86.4(1)
Nb(1)-S(3)-Nb(2)	79.8(1)	Ta(1)-S(3)-Ta(2)	80.0(1)
Nb(1)-S(2)-As(2)	97.7(1)	Ta(1)-S(2)-As(2)	97.9(1)
Nb(2)-S(4)-As(2)	98.1(1)	Ta(2)-S(4)-As(2)	98.2(1)
S(1)-As(1)-S(6)	102.3(1)	S(1)-As(1)-S(6)	102.9(1)
S(2)-As(2)-S(3)	87.5(1)	S(2)-As(2)-S(3)	87.3(1)
S(2)-As(2)-S(4)	107.5(1)	S(2)-As(2)-S(4)	107.8(1)

5.1.3 Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$

Bei $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**19**) handelt es sich um eine Adduktverbindung von **16**, wobei eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe an As(1) addiert hat (Abb. 49). Das Grundgerüst von **19** zeigt keine wesentlichen Veränderungen in den Bindungslängen und Bindungswinkeln im Vergleich zu **16**, so dass man von einer schwachen Wechselwirkung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments mit dem AsS_3 -Liganden ausgehen kann.

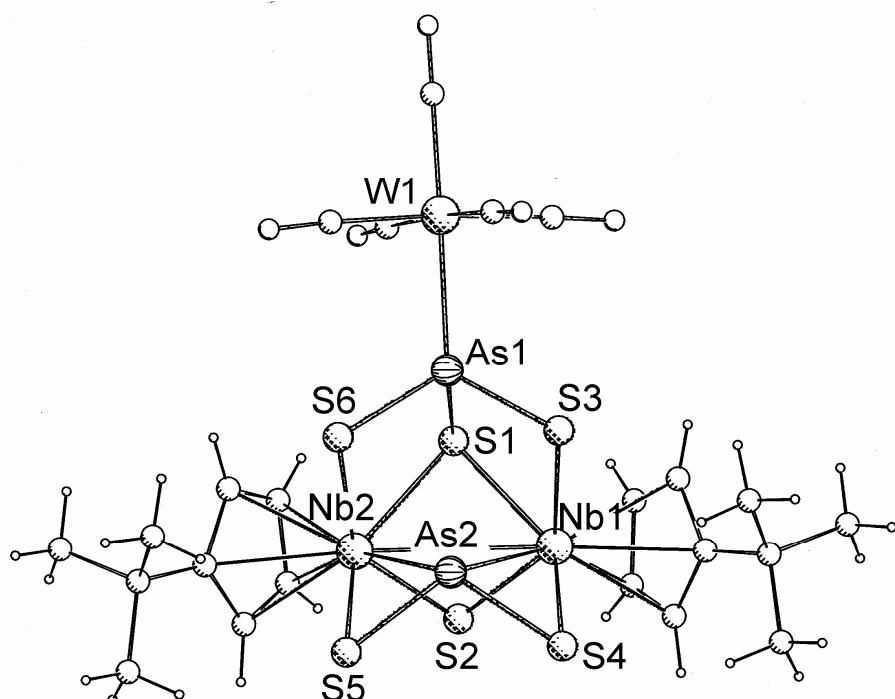


Abb. 49. Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**19**).

Ein anderer Komplex, in dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente an As-Atome addieren, ist $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{As}_2 \cdot 2\text{W}(\text{CO})_5$.^[84] Auch in diesem Fall haben die $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente keinen Einfluss auf die Bindungslängen.

Tabelle 18. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (**19**).

Nb(1)-Nb(2)	3.314(2)	Nb(2)-S(5)	2.373(2)
Nb(1)-As(2)	2.831(1)	Nb(2)-S(6)	2.557(2)
Nb(1)-S(1)	2.579(2)	As(1)-W(1)	2.540(1)
Nb(1)-S(2)	2.402(2)	As(1)-S(1)	2.245(2)
Nb(1)-S(3)	2.567(2)	As(1)-S(3)	2.211(2)
Nb(1)-S(4)	2.369(2)	As(1)-S(6)	2.208(2)
Nb(2)-As(2)	2.839(1)	As(2)-S(4)	2.258(2)
Nb(2)-S(1)	2.575(2)	As(2)-S(5)	2.263(2)
Nb(2)-S(2)	2.396(2)		
Nb(1)-S(1)-Nb(2)	80.0(1)	Nb(1)-S(3)-As(1)	95.4(1)
Nb(1)-S(2)-Nb(2)	87.4(1)	Nb(2)-S(1)-As(1)	93.3(1)
Nb(1)-As(2)-Nb(2)	71.5(1)	S(1)-As(1)-W(1)	122.0(1)
Nb(1)-S(1)-As(1)	94.2(1)	S(3)-As(1)-W(1)	118.9(1)

5.1.4 Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$

Die Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (**18**) leitet sich von dem Addukt **19** ab. Als zusätzlicher Bestandteil wird eine $\text{W}(\text{CO})_3$ -Baueinheit in das Addukt eingebaut (Abb. 50), so dass sich ein cubanartiger $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{AsW}$ -Cluster ergibt. Die Bindung des $\text{W}(\text{CO})_3$ -Fragments erfolgt über die S-Atome des AsS_2 -Liganden, S(4) und S(6), und das die beiden Nb-Atome verbrückende S(5)-Atom. Das in den Cluster eingebundene W(2)-Atom besitzt eine oktaedrische Umgebung aus drei S-Atomen und drei endständigen Carbonylliganden.

Betrachtet man die Valenzelektronen (VE) der drei im Cluster enthaltenen Metalle, so ergibt sich formal ohne Metall-Metall-Bindungen für die beiden Nb-Atome die Anzahl von 17 e⁻ und für das W(2)-Atom von 18 VE. Wie in **16** erlangen die beiden Nb-Atome Edelgaskonfiguration durch Annahme einer Nb-Nb-Einfachbindung.

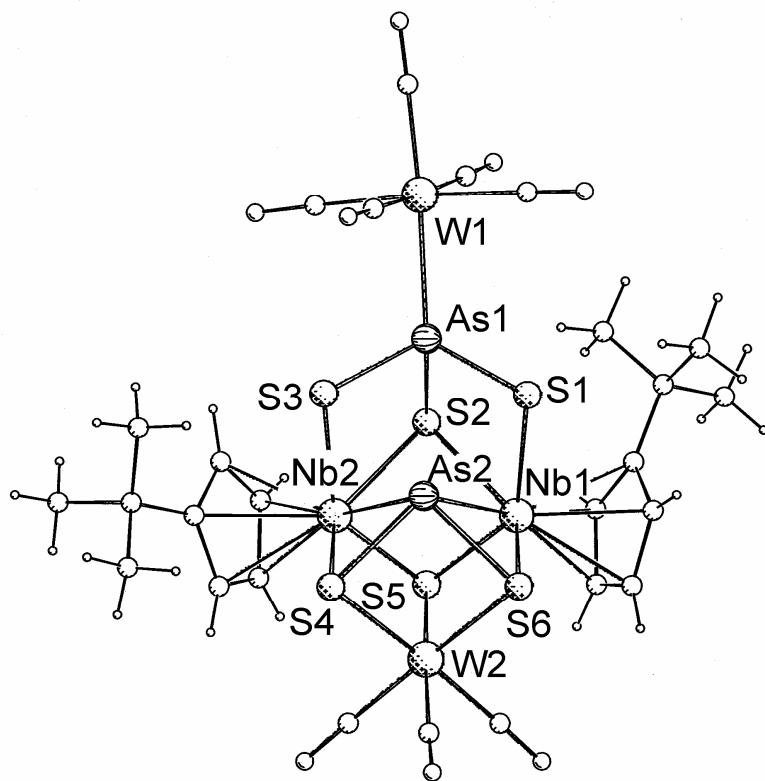


Abb. 50. Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**18**).

Der Einbau dieser Einheit zeigt einen Einfluss auf die zugrunde liegende Grundstruktur die analog **16** aufgebaut ist. Der AsS_2 -Ligand wird in seiner Position in Richtung der Nb-Nb-Ebene verschoben. Daraus ergibt sich eine Verkürzung der Abstände $\text{As}(2)\text{-S}(1)$ und $\text{As}(2)\text{-S}(3)$ (bezogen auf Abb. 49) von 2.87 Å in **16** auf 2.72 Å in **18**.

Tabelle 19. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**18**).

Nb(1)-Nb(2)	3.230(2)	Nb(2)-S(5)	2.438(2)
Nb(1)-As(2)	2.852(1)	As(1)-W(1)	2.540(1)
Nb(1)-S(1)	2.581(2)	As(1)-S(1)	2.226(2)
Nb(1)-S(2)	2.572(2)	As(1)-S(2)	2.261(2)
Nb(1)-S(5)	2.433(2)	As(1)-S(3)	2.222(2)
Nb(1)-S(6)	2.431(2)	As(2)-S(4)	2.319(2)
Nb(2)-As(2)	2.837(1)	As(2)-S(6)	2.332(2)
Nb(2)-S(2)	2.584(2)	W(2)-S(4)	2.527(2)
Nb(2)-S(3)	2.589(2)	W(2)-S(5)	2.432(2)
Nb(2)-S(4)	2.428(2)	W(2)-S(6)	2.532(2)
<hr/>			
Nb(1)-As(2)-Nb(2)	69.2(1)	Nb(1)-S(6)-W(2)	77.0(1)
Nb(1)-S(2)-Nb(2)	77.6(1)	Nb(1)-S(5)-W(2)	78.9(1)
Nb(1)-S(5)-Nb(2)	83.1(1)	Nb(2)-S(4)-W(2)	77.2(1)
Nb(1)-S(2)-As(1)	95.2(1)	As(2)-S(4)-W(2)	86.5(1)
W(1)-As(1)-S(2)	133.4(1)	As(2)-S(6)-W(2)	86.1(1)
W(1)-As(1)-S(3)	112.8(1)	S(4)-W(2)-S(5)	100.6(1)
S(4)-As(2)-S(6)	91.6(1)	S(4)-W(2)-S(6)	82.5(1)

5.1.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die das gleiche strukturelle Grundprinzip aufweisenden Verbindungen **16**, **18** und **19** wurden elektrochemisch untersucht. Die Arbeiten hierzu wurden am Laboratoire d'Electrosynthèse Organométallique in Dijon von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Y. Mugnier durchgeführt.

Die Cyclovoltammetrie der Lösungen von **16**, **18** und **19** in THF liefert die reversiblen Einelektronen-Prozesse A_1/A_1' (**16**), A_2/A_2' (**19**) und A_3/A_3' (**20**) (Abb. 51). Die reversible Reduktion von **16** zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6^-$ erfolgt bei -0.72 V (Gl. 4). Dagegen wird das Addukt **19** bei niedrigerem Potential von -0.55 V reduziert. Ein ebenfalls im Cyclovoltammogramm von **19** ersichtlicher reversibler Prozess kann **16** zugeordnet werden, welches sich in geringem Maße unter Abspaltung von $\text{W}(\text{CO})_5^-$ aus **19** bildet. Die Reduktion von **18** zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{W}(\text{CO})_3\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5^-$ liegt mit $E_{1/2} = -0.67$ V zwischen

denen von **19** und **16**. Reduktionen bei negativeren Potentialen sind nicht reversibel und dürften somit in allen Fällen zu Zersetzung führen.

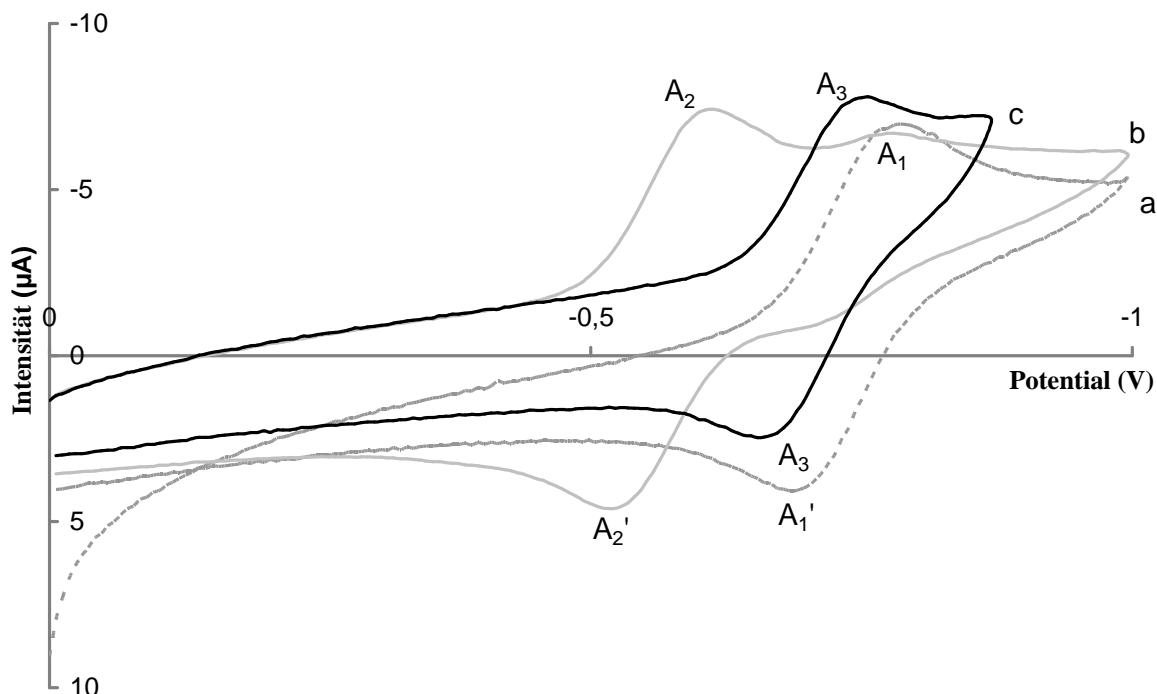
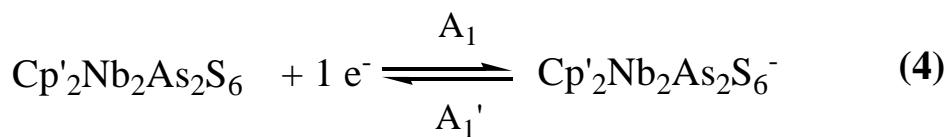


Abb. 51. Darstellung der Cyclovoltammogramme von **16** (a), **19** (b) und **18** (c). Startpotential: 0 V, Vorschubgeschwindigkeit: $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.2 Umsetzung von As_4S_4 mit Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)

5.2.1 Präparative Ergebnisse und spektroskopische Daten

Die thermische Umsetzung von Cp_2WH_2 mit As_4S_4 erfolgt in siedendem Toluol und liefert nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisation rote Plättchen, die röntgenographisch zu $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**) bestimmt wurden. **21** ist bei Raumtemperatur nicht sehr stabil und zersetzt sich in Lösung zu einer gelben unlöslichen Substanz. Auch die längere Lagerung des Rohproduktes bei -24°C führt zu unlöslichen

Zersetzungprodukten. Dagegen zeigen Kristalle von **21** eine deutlich längere Haltbarkeit. Aus diesen Gründen liegt keine zuverlässige Elementaranalyse vor.

Das FD-Massenspektrum enthält bei $m/z = 755.8$ den Molekülpeak von **21**. Die Simulation des Isotopenmusters ist mit dem erhaltenen Spektrum identisch. Das ^1H -NMR-Spektrum von **21** in C_6D_6 zeigt ein zu hohem Feld verschobenes Signal für ein Metallgebundenes Hydrid bei $\delta = -11.91$ ppm mit zwei Wolfram-Satelliten. Die zugehörige $^1\text{H}-^{183}\text{W}$ -Kopplung beträgt 32.8 Hz. Die Protonen der Cp-Ringe geben zwei breite Signale bei 3.85 bzw. 3.77 ppm für zwei nicht äquivalente Cp-Liganden mit einer Eigenbreite von 16.4 Hz. Eine 3J -Kopplung zwischen den Protonen der Cp-Liganden und dem Hydridwasserstoff wird nicht beobachtet.

5.2.2 Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$

Die Struktur von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**) leitet sich von der des verwendeten Edukts Cp_2WH_2 ab. Das Wolfram als Zentralatom ist „tetraedrisch“ von vier Liganden umgeben. Neben den bereits im Edukt vorhandenen zwei Cp-Liganden und dem kristallographisch eindeutig bestimmten Hydrid H(11) wurde in **21** das zweite H^- formal durch einen As_5S_2^- -Käfig substituiert. Die Koordination des W-Atoms erfolgt über As(1), welches die Position eines S-Atoms im ungeladenen As_4S_3 -Käfig ersetzt (Abb. 52).

Der Einbau eines As-Atoms anstatt eines S-Atoms führt zu einer starken Verzerrung des Käfigs. Die Abstände As(1)-As(2) und As(1)-As(3) sind gegenüber den As-S-Abständen im As_5S_2^- -Käfig um ca. 0.16 bis 0.19 Å gestreckt und liegen im Bereich der As-As-Abstände der Grundfläche. Auch der Winkel As(2)-As(1)-As(3) ist gegenüber den Winkeln der beiden S-haltigen Käfigseiten um fast 10° verkleinert. Vergleicht man den As_5S_2^- -Käfig mit dem freien As_4S_3 -Käfig^[47,48] so ergeben sich keine wesentlichen Veränderungen in den As-As-Abständen der As_3 Basis. Die As-S-Abstände sind um 0.02 bis 0.05 Å verlängert.

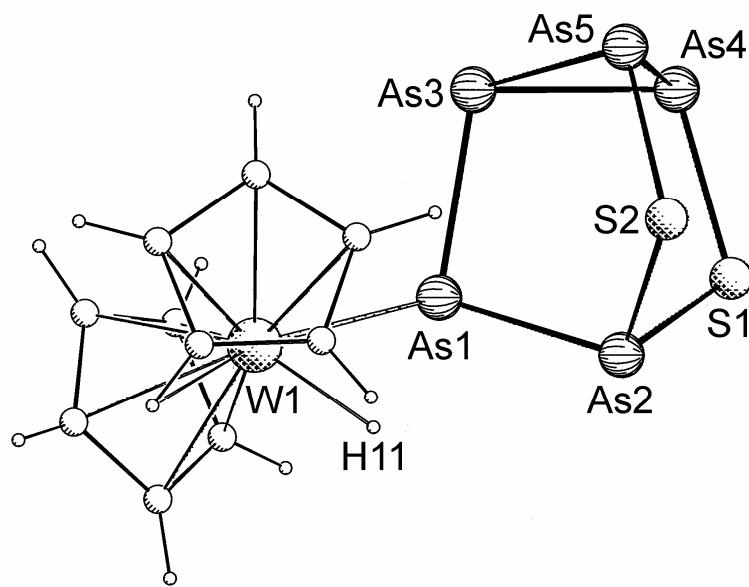


Abb. 52. Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**).

Tabelle 20. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**).

W(1)-As(1)	2.582(1)	As(4)-As(5)	2.463(2)
W(1)-H(11)	1.81(3)	As(2)-S(1)	2.247(2)
As(1)-As(2)	2.424(2)	As(2)-S(2)	2.244(2)
As(1)-As(3)	2.413(2)	As(4)-S(1)	2.254(2)
As(3)-As(4)	2.445(2)	As(5)-S(2)	2.222(2)
As(3)-As(5)	2.447(2)		

As(1)-W(1)-H(11)	72(3)	As(1)-As(2)-S(1)	94.4(1)
W(1)-As(1)-As(2)	116.2(1)	As(1)-As(2)-S(2)	106.9(1)
W(1)-As(1)-As(3)	110.8(1)	S(1)-As(2)-S(2)	95.2(1)
As(2)-As(1)-As(3)	97.8(1)	As(3)-As(4)-As(5)	59.8(1)
As(2)-S(1)-As(4)	105.1(1)	As(3)-As(5)-As(4)	59.7(1)
As(2)-S(2)-As(5)	106.3(1)	As(4)-As(3)-As(5)	60.5(1)

21 als metalliertes Derivat aus der Reihe As_4S_3 , As_5S_2^- , As_6S^{2-} und As_7^{3-} erweitert die Bandbreite der strukturell charakterisierten Zintl-Ion-Komplexe. Der As_5S_2^- -Käfig wurde bereits in dem Komplex $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{As}_5\text{S}_2$ als Ligand postuliert, konnte aber nicht strukturell nachgewiesen werden.^[85] Der ebenfalls dieser Reihe zugehörige

Komplex $\text{Cp}^{\times}\text{CoAs}_6\text{S}$ (s. Einleitung, Abb. 3) mit einem As_6S^{2-} -Liganden wird durch die Umsetzung von $\text{Cp}^{\times}\text{Co}_2(\text{CO})_2$ mit „ $(\text{As}_4\text{S}_4)\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ “ erhalten.^[25]

5.3 Umsetzungen von Arsensulfid-Komplexen mit Kupfer(I)-Halogeniden

Die Erfahrungen mit den Reaktionen von Kupfer(I)-Halogeniden mit den freien As_4S_3 -Käfigen (Kapitel 3) legen nahe, dass auch ihre Umsetzung mit Arsensulfid-Ligandkomplexen zu neuen Koordinationspolymeren führen könnte. Besonders geeignet wären Komplexe mit sterisch nicht stark abgeschirmtem Schwefel, da man annehmen muss, dass die Koordination analog dem As_4S_3 -Käfig nicht über Arsen sondern über Schwefel verläuft. Die bereits in der Literatur beschriebenen Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{As}_4\text{S}_4$ ^[86], $\text{Cp}^{\times}\text{Co}(\text{CO})(\text{As}_4\text{S}_3)$ ^[26], $\text{Cp}^{\times}\text{Co}(\text{CO})(\text{As}_4\text{S}_4)$ ^[26], $\text{Cp}^{\times}\text{Co}_2\text{As}_2\text{S}_3$ ^[26] und $\text{Cp}^{\times}\text{CoAs}_6\text{S}$ ^[25] erfüllen diese Anforderung.^[26] Auch die neu synthetisierten Verbindungen **16** und **21** dürften sich auf Grund der Ähnlichkeit ihrer Arsensulfid-Liganden zu As_4S_3 eignen.

5.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzungen bekannter Arsensulfid-Ligandkomplexe des Rutheniums und Cobalts in CH_2Cl_2 mit Kupfer(I)-Halogeniden in Acetonitril durch Diffusionsmethoden führte wider Erwarten zu keinem Erfolg. Die Diffusionsreaktionen lieferten in allen Fällen nur verschiedenfarbene nicht eindeutig reproduzierbare Niederschläge bzw. im Falle von $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{As}_4\text{S}_4$ auch zur Rekristallisation des Edukts. Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel führte auch zu keinen Änderungen im Reaktionsverlauf. Auch durch Abfiltrieren der Niederschläge und anschließendes Überschichten mit Et_2O konnten keine Kristalle erhalten werden.

Die Umsetzung einer Lösung von $\text{Cp}'\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**16**) in CH_2Cl_2 mit einer Lösung von CuI in Acetonitril über Diffusionsmethoden liefert zunächst einen voluminösen gelben Niederschlag. Nach vollständiger Durchmischung erhält man ein kristallines Produktgemisch aus drei Komponenten, welches von anhaftendem Niederschlag durch Waschen mit Pentan befreit wird. Die Untersuchung der schwarzen Stäbchen über

Einkristallröntgenstrukturanalyse ergibt die strukturelle Zusammensetzung zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**). Die beiden weiteren enthaltenen Kristallsorten, schwarze stark verwachsene Agglomerate, welche das Hauptprodukt sind, und rot-braune sehr dünne Stäbchen konnten nicht untersucht werden.

Umsetzungen mit CuCl bzw. CuBr führten bislang nur zu pulvriegen Niederschlägen und äußerst kleinen und verwachsenen Kristallen, die sich jeder Charakterisierung entzogen. Ansonsten wird bei diesen Reaktionen zunächst ebenfalls die Bildung eines gelben Niederschlags beobachtet.

Die Diffusionsreaktion von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**) mit Kupfer(I)-Halogeniden führt bis zur vollständigen Durchmischung und Entfärbung der anfangs orangen Lösung zur Bildung eines voluminösen ockerfarbenen Niederschlags. Als weiteres Produkt bilden sich an der Wandung des Schlenkrohres aber auch sehr kleine, zumeist stark verwachsene schwarze Kristalle. Die Untersuchung der Kristalle durch Einkristallröntgenstrukturanalyse liefert die polymeren Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**23**), Br (**24**), I (**25**)). Über den Verbleib der As-Atome kann keine Aussage getroffen werden, da sich der ockerfarbene Niederschlag nicht charakterisiert werden konnte.

Das Kristallwachstum von **23–25** wird, wie die Pulverbildung sehr stark von den Konzentrationen der verwendeten Reaktionslösungen beeinflusst. Bei zu hohen Konzentrationen ist eine vermehrte Pulverbildung ersichtlich. Außerdem sind die Kristalle deutlich stärker verwachsen, so dass keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden können. Eine starke Verdünnung nur der Lösung von **21** stellte sich als ungeeignet heraus, da dann auch die Kupfer(I)-Halogenide auskristallisieren können. Die Verwendung von Toluol oder CH_2Cl_2 als Lösungsmittel für **21** scheint keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf oder das Kristallwachstum zu nehmen.

5.3.2 Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$

Der wichtigste Strukturbaustein von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**) ist ein Cluster, der analog zu **18** aufgebaut ist. Das 12 VE-Fragment $\text{W}(\text{CO})_3$ wird jedoch durch eine diatomare, isoelektronische CuI-Einheit ersetzt. Kupfer besitzt damit über die Koordina-

tion durch die beiden S-Atome S(2) und S(6) des AsS_2 -Liganden und das μ_3 -S-Atom S(3) eine tetraedrische Umgebung. Die Koordinationssphäre des I-Atoms wird durch einen As_4S_3 -Käfig vervollständigt, der sich mit seiner As_3 -Grundfläche in Richtung des I-Atoms ausrichtet (Abb. 53).

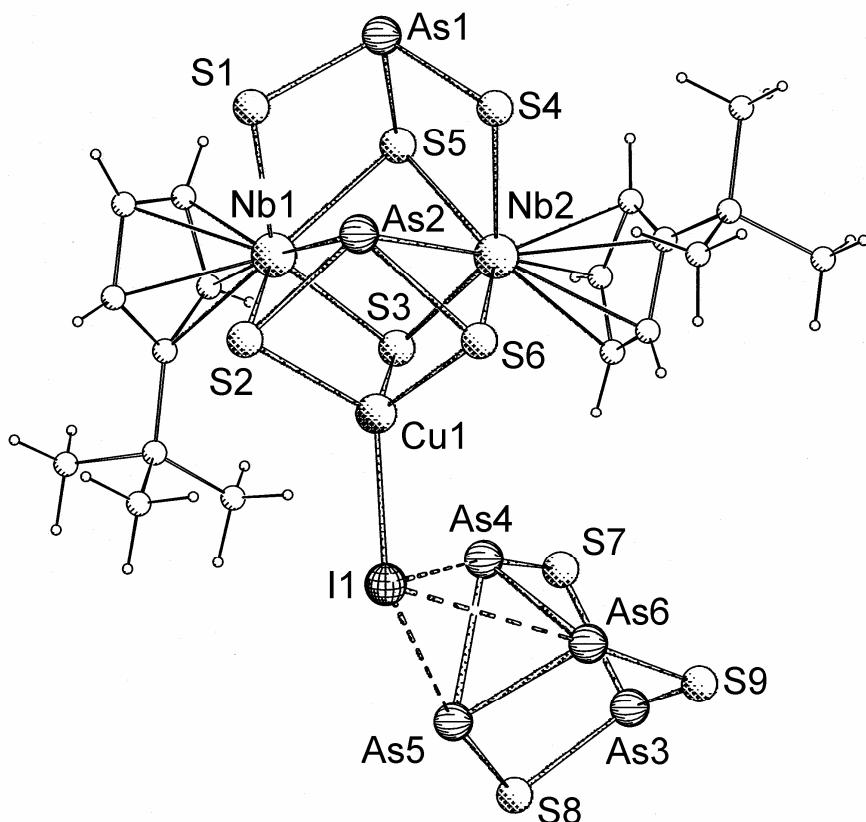


Abb. 53. Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**).

Das dem Cluster zugrunde liegende Grundgerüst von **16** ist durch den Einbau der CuI-Einheit ebenfalls wieder verzerrt worden. Das As-Atom des AsS_2 -Liganden nähert sich den beiden nicht verbrückenden S-Atomen des AsS_3^{3-} auf 2.70 Å an. Eine schwache Interaktion dieser Atome kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die As...I-Wechselwirkung erstreckt sich über einen Abstand $d(\text{As}-\text{I})$ von 3.57 bis 3.70 Å und liegt damit im Bereich der bei den Koordinationspolymeren des As_4S_3 und PAs_3S_3 beobachteten As...X-Wechselwirkungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) der As_3 -Basisatome (Kapitel 3 und 4).

Die Struktur von **22** spricht dafür, dass sich in Anwesenheit von CuI zunächst ein stabiler Clustertyp ausbildet. Überraschend ist die Existenz von As_4S_3 , das offensichtlich

aus Arsensulfid-Bausteinen des Eduktkomplexes **16** gebildet wird. As_4S_3 scheint also in Gegenwart von Kupferhalogenid besonders stabil zu sein. Verbindung **22** könnte wahrscheinlich auch auf dem Weg einer klassischen Synthese aus **16**, CuI und As_4S_3 zu erhalten sein, was aus Zeitgründen jedoch nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Tabelle 22. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**).

Nb(1)-Nb(2)	3.230(2)	As(1)-S(1)	2.272(2)
Nb(1)-Cu(1)	2.962(1)	As(1)-S(4)	2.273(2)
Nb(2)-Cu(1)	2.949(2)	As(1)-S(5)	2.274(2)
Nb(1)-As(2)	2.820(1)	As(2)-S(2)	2.319(2)
Nb(1)-S(1)	2.561(2)	As(2)-S(6)	2.337(2)
Nb(1)-S(2)	2.400(2)	As(3)-S(7)	2.238(2)
Nb(1)-S(3)	2.426(2)	As(3)-S(8)	2.237(2)
Nb(1)-S(5)	2.572(2)	As(3)-S(9)	2.262(2)
Nb(2)-As(2)	2.836(1)	As(4)-S(7)	2.219(2)
Nb(2)-S(3)	2.446(2)	As(5)-S(8)	2.226(2)
Nb(2)-S(4)	2.529(2)	As(6)-S(9)	2.232(2)
Nb(2)-S(5)	2.576(2)	As(4)-As(5)	2.467(1)
Nb(2)-S(6)	2.387(2)	As(4)-As(6)	2.489(2)
Cu(1)-S(2)	2.385(2)	As(5)-As(6)	2.471(1)
Cu(1)-S(3)	2.249(2)	As(4)-I(1)	3.704(2)
Cu(1)-S(6)	2.354(2)	As(5)-I(1)	3.576(2)
Cu(1)-I(1)	2.514(1)	As(6)-I(1)	3.595(2)
<hr/>			
Nb(1)-As(2)-Nb(2)	71.1(1)	Nb(1)-S(2)-Cu(1)	76.5(1)
Nb(1)-S(3)-Nb(2)	84.9(1)	Nb(1)-S(3)-Cu(1)	78.5(1)
Nb(1)-S(5)-Nb(2)	79.4(1)	Nb(2)-S(6)-Cu(1)	76.9(1)
Nb(1)-S(1)-As(1)	97.6(1)	S(2)-Cu(1)-I(1)	116.5(1)
Nb(1)-S(5)-As(1)	97.2(1)	S(3)-Cu(1)-I(1)	121.9(1)

5.3.3 Strukturen von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Charakteristisches Element der Struktur von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{Br}_2]_n$ (**24**) ist ein planarer W_2S_2 -Vierring. Zwei Cp-Liganden koordinieren an jeweils eines der beiden W-Atome. Je ein Kupferatom wird über eine weitere Schwefelbrücke und ein S-Atom des W_2S_2 -Vierrings koordiniert, so dass sich zwei weitere Vierringe ausbilden und insgesamt eine vierstufige Leiter entsteht (Abb. 54).

Eine Betrachtung der VE von W und Cu liefert formal ohne Berücksichtigung von Metall-Metall-Bindungen für die W-Atome 15 e⁻ und für Kupfer 16 e⁻. Um auf eine gerade Anzahl von VE bei W zu kommen, müsste eine W-W-Einfachbindung angenommen werden. Der beobachtete kurze W-W-Abstand von 2.91 Å würde dieser Annahme auch nicht widersprechen.

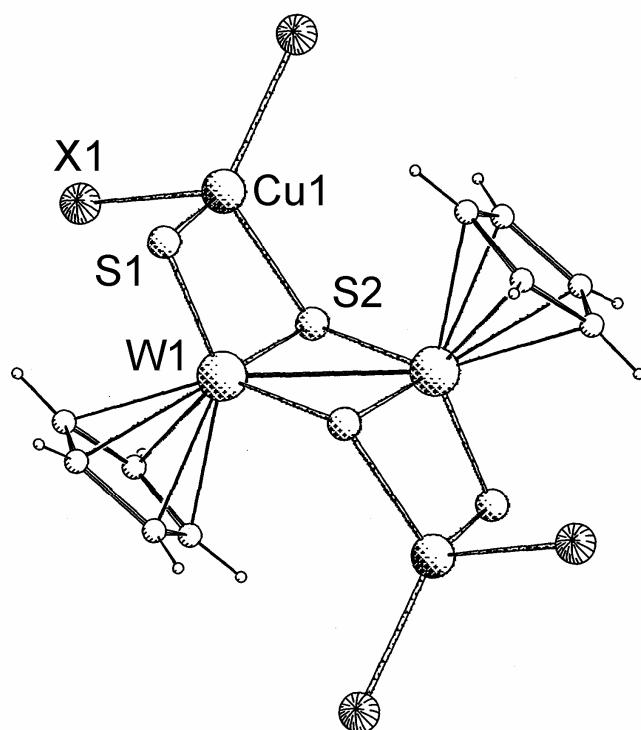


Abb. 54. Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (23), Br (24), I (25)).

Die Vernetzung der $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2]$ -Einheiten erfolgt über helicale CuBr-Ketten (Abb. 55). 1D-Ketten dieser Art sind auch in dem Polymer $[(\text{CuBr})_2(\text{tmittf})]_n$ (tetra-kis(methylthio)tetrathiafulvalen) enthalten.^[78,87] Die Verknüpfung der $[\text{CuBr}]_n$ -Helices erfolgt über die $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4]$ -Einheiten, so dass sich ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet.

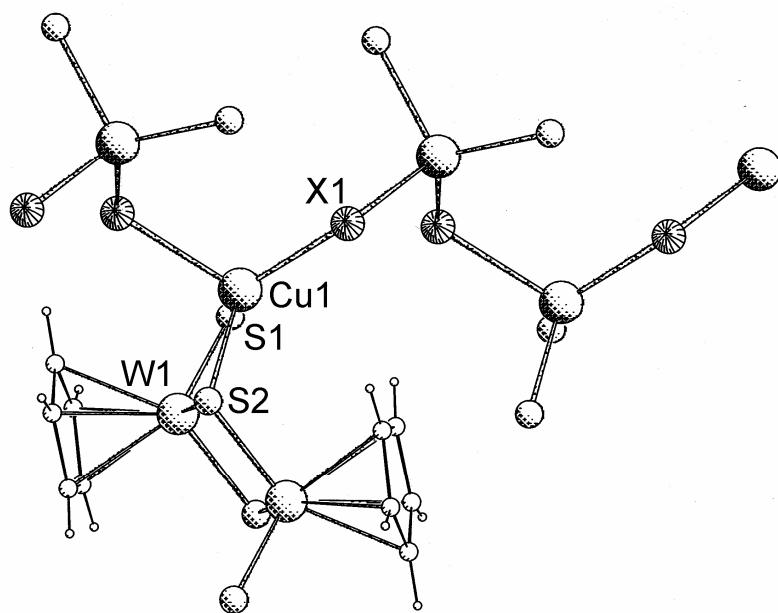


Abb. 55. Darstellung des die $[Cp_2W_2S_4]$ -Einheiten verknüpfenden CuX -Stranges. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den verknüpften $[Cp_2W_2S_4]$ -Einheiten mit einer Ausnahme nur die an Kupfer koordinierenden S-Atome dargestellt.

Die Struktur von $[Cp_2W_2S_4Cu_2I_2]_n$ (**25**) ist zu der von **24** isostrukturell. In Verbindung $[Cp_2W_2S_4Cu_2Cl_2]_n$ (**23**) sind die Positionen von Schwefel und Chlor über Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht exakt zu bestimmen. Jedoch darf man einen zu **24** isostrukturellen Aufbau annehmen. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass die R-Werte von **23** auf eine Vertauschung der Positionen von Schwefel und Chlor reagieren und um ca 0.7 % schlechter werden.

Tabelle 22. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Cp_2W_2S_4Cu_2I_2]_n$ (**25**).

W(1)-W(1a)	2.615(2)	Cu(1)-I(1)	2.787(3)
W(1)-Cu(1)	3.116(5)	Cu(1)-S(1)	2.148(5)
W(1)-S(1)	2.392(5)	Cu(1)-S(2)	2.546(5)
W(1)-S(2)	2.095(4)	Cu(1a)-I(1)	2.617(3)

W(1)-S(2)-W(1a)	68.1(1)	S(1)-Cu(1)-I(1a)	119.6(1)
W(1)-S(1)-Cu(1)	86.5(1)	S(2)-Cu(1)-I(1)	130.8(1)
W(1)-S(2a)-Cu(2a)	119.4(1)	S(2)-Cu(1)-I(1a)	103.8(1)
S(1)-Cu(1)-I(1)	117.4(1)	Cu(1)-I(1)-Cu(1a)	127.4(1)

Tabelle 23. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (23), Br (24)).

$[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$ (23)		$[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{Br}_2]_n$ (24)	
W(1)-W(1a)	2.914(1)	W(1)-W(1a)	2.911(1)
W(1)-Cu(1)	2.713(1)	W(1)-Cu(1)	2.720(1)
W(1)-S(1)	2.195(2)	W(1)-S(1)	2.192(1)
W(1)-S(2)	2.333(1)	W(1)-S(2)	2.330(1)
Cu(1)-Cl(1)	2.216(2)	Cu(1)-Br(1)	2.347(1)
Cu(1)-S(1)	2.256(2)	Cu(1)-S(1)	2.260(2)
Cu(1)-S(2)	2.297(2)	Cu(1)-S(2)	2.305(2)
Cu(1a)-Cl(1)	2.534(2)	Cu(1a)-Br(1)	2.623(1)
W(1)-S(2)-W(1a)	77.4(1)	W(1)-S(2)-W(1a)	77.4(1)
W(1)-S(1)-Cu(1)	75.1(1)	W(1)-S(1)-Cu(1)	75.3(1)
W(1)-S(2a)-Cu(2a)	110.7(1)	W(1)-S(2a)-Cu(2a)	111.5(1)
S(1)-Cu(1)-Cl(1)	118.3(1)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	119.3(1)
S(1)-Cu(1)-Cl(1a)	106.7(1)	S(1)-Cu(1)-Br(1a)	107.6(1)
S(2)-Cu(1)-Cl(1)	117.8(1)	S(2)-Cu(1)-Br(1)	117.2(1)
S(2)-Cu(1)-Cl(1a)	93.6(1)	S(2)-Cu(1)-Br(1a)	96.1(1)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(1a)	121.6(1)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1a)	119.2(1)

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff oder Argon als **Schutzgas** nach der Schlenk-[^{88]} und Gloveboxtechnik durchgeführt. Die Absolutierung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde in Umlaufapparaturen^[88] nach gängigen Methoden bewerkstelligt. Acetonitril wurde von der Firma Sigma-Aldrich in 99.8 % Reinheit wasserfrei unter Argon bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. THF und Acetonitril wurden in einem speziellen Teflonspindelkolben aufbewahrt. Alle nicht unter Schutzgas präparierten Feststoffe wurden vor ihrer Verwendung 2 h im Ölumpenvakuum von anhaftenden Gasen befreit und mit Stickstoff beschickt.

Bei der **Säulenchromatographie** fand Kieselgel Geduran® 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Firma VWR International als feste Phase Anwendung. Das Kieselgel wurde vor Verwendung 8 h im Ölumpenvakuum von anhaftenden Gasen und oberflächengebundenem Wasser befreit und mit Stickstoff beschickt. Die jeweiligen Säulendimensionen sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

6.1.2 Analytik

Die **Elementaranalysen** (C, H, S, Cl) wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt

Die **Kristallstrukturanalysen** wurden in der Betriebseinheit „Zentrale Analytik“ der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg von Dr. M. Zabel und S. Stempfhuber an einem STOE-IPDS-Diffraktometer und am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I von Dr. M. Zabel, Dr. G. Balázs, Dr. A. V. Virovets, Dr. E. V. Peresypkina, M. Bodensteiner und A. Biegerl an einem Oxford

Diffraction Gemini R Ultra CCD und einem Oxford Diffraction SuperNova CCD erstellt.

Die **Pulverdiffraktometrie** wurde an einem STOE STADI-P mit linearem ortsempfindlichem Detektor und monochromatisierter (Ge-Monochromator) Cu-K_{α1}-Strahlung der Wellenlänge 1.5406 Å durchgeführt. Die Auswertungen erfolgten mit Hilfe des Programms WINXPOW^[89] und die Ergebnisse wurden mit der Datenbank JCPDS^[90] oder den berechneten Diffraktogrammen der Einkristalle verglichen.

Zur Aufnahme der **IR-Spektren** wurde ein Varian-Digilab Scimitar FTS800 Spektrometer verwendet. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, br = breit, s = stark, vs = sehr stark.

Die **RAMAN-Spektren** wurden am Lehrstuhl Prof. Dr. B. Dick am Institut für Physikalische Chemie der Universität Regensburg in Reflexion mit einem Andor DV401 CCD-Detektor aufgenommen. Die Anregung der mikrokristallinen Proben erfolgte mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632.8$ nm). Weitere Spektren wurden am Lehrstuhl Prof. Dr. A. Pfitzner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg an einem an ein Varian FTS 7000e Spektrometer gekoppelten Varian FT-RAMAN Modul gemessen. Die Anregung erfolgte über einen Nd:YAG Laser ($\lambda = 1064$ nm). Die Detektion erfolgte über einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor. Die Intensitäten werden analog zu den IR-Spektren abgekürzt.

Für die **¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie** wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero verwendet. Für die Messungen kamen ein Avance 300 (300 MHz, 21 °C) und ein Avance 400 (400 MHz, 21 °C) Gerät der Firma Bruker zum Einsatz. Die Multipizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, m = Multiplett.

Die Aufnahmen der **³¹P-MAS-NMR-Spektren** wurden am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. R. Kalbitzer am Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität Regensburg an einem Bruker Avance 300 Festkörper-NMR-Spektrometer von Dr. C. Gröger durchgeführt.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte an Finnigan MAT 95 (FD-MS) und ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS) Spekrometern. Die dafür verwendeten stickstoffgesättigten Lösungsmittel sind an den entsprechenden Stellen angegeben. Da bei der Felddesorptionsmassenspektrometrie (FD-MS) nur Kationen detektiert werden, ist diese Methode am geeignetsten für neutrale Verbindungen bzw. für die Kationen von Salzen. Als weitere Messmethode für Salze wurde die ESI-MS-Methode (electron spray ionization mass spectroscopy) verwendet. Die ESI-Massenspektren sind für Kationen als „PI-ESI-MS“ (Solvans) angegeben. Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der Atommassen der enthaltenen Elemente. Alle Massen wurden zur zweifelsfreien Bestimmung der Isotopenzusammensetzung zusätzlich noch simuliert. Hierzu wurden zwei verschiedene Programme verwendet:

a) Im Internet frei zugängliche Software unter der Adresse:
„<http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>“.

b) Freeware „Molecular Weight Calculator“ Version 6.46, Oktober **2009** von Matthew Monroe

6.1.3 Herkunft und Darstellung der Ausgangsverbindungen

As ₄ S ₄	[91]
Cp ₂ WH ₂ (Cp = C ₅ H ₅)	[92]
Cp' ₂ NbH ₃ (Cp' = ^t Bu(C ₅ H ₄))	[93]
Cp' ₂ TaH ₃	[94]

Die Kupfer(I)-Halogenide wurden zur Beseitigung von Verunreinigungen mit den jeweiligen Halogenwasserstoffsäuren gewaschen und über Nachwaschen mit Ethanol und Diethylether getrocknet. Nach mehrstündigem Entgasen wurden sie in einer Glovebox unter Argon gelagert. Das verwendete Arsenpulver wurde direkt vor den Umsetzungen durch Hochvakuum-Sublimation von enthaltenem Arsenik befreit und anschließend unter Inertgas aufbewahrt.

Tabelle 24. Herkunft und Reinheit der Eduktverbindungen.

Verbindungsname	Herkunft	Reinheit
Wolframhexacarbonyl	ABCR	99 %
Chromhexacarbonyl	Merck	> 98 %
Arsenpulver	Fluka	> 98 %
Schwefelpulver	Chempur	> 99.9 %
Phosphor (rot)	Höchst	> 99.9 %
Kupfer(I)chlorid	Alfa Aesar	97 %
Kupfer(I)bromid	ABCR	98 %
Kupfer(I)iodid	Strem	98 %
Kupfer(II)chlorid	Fluka	> 98 %
Kupfer(II)bromid	Riedel-de Haën	99 %

6.1.3.1 Darstellung einer Maßlösung von $[M(CO)_5THF]$ ($M = Cr, W$) in THF^[95]

4.26 mmol $M(CO)_6$ ($M = W, Cr$) werden in 150 mL THF suspendiert und unter Rühren 3 h bestrahlt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung von $[W(CO)_5THF]$, bzw. eine tief orange Lösung von $[Cr(CO)_5THF]$ in THF der Konzentration 0.028 mol L^{-1} . Die Lösungen werden ohne weitere Behandlung für die folgenden Versuche verwendet.

6.1.3.2 Synthese von As_4S_3 ^[96]

In Abweichung zu [96] wird das durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltene Rohprodukt durch 3 d Soxleth-Extraktion mit Toluol gereinigt. Die erhaltene leicht gelbliche Lösung lässt man kurz abkühlen und filtriert anschließend über Filterflocken. Röntgenographisch reines mikrokristallines β - As_4S_3 ^[47] erhält aus dem heißen Filtrat durch Abkühlen auf -24 °C.

6.1.3.3 Darstellung der „As₄S_n·M(CO)₅“ Addukte, (n = 3, 4; M = Cr, W)

0.64 mmol As₄S_n (n = 3, 4) werden mit 35 mL frisch herstellter M(CO)₅THF-Lösung (M = W, Cr) der Konzentration 0.028 mol L⁻¹ versetzt. Die erhaltene Suspension lässt man bei Raumtemperatur 18 h röhren. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen dunkelbraunen Feststoff. Dieser wird in 20 mL Toluol suspendiert und über SiO₂ (Säule: 15×3 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man eine orangefarbene Bande von „As₄S_n·M(CO)₅“, von der das Lösungsmittel abgezogen wird. Das orangefarbene Produkt wird in Ausbeuten von 33 – 40 % erhalten.



FD-MS (Toluol): m/z = 395.5 (As₄S₃)

IR (KBr, cm⁻¹): 1943 (s), 2065 (m)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 10.21 % S: 16.36 %

gefunden: C: 12.28 % S: 15.45 %



FD-MS (Toluol): m/z = 395.8 (As₄S₃)

IR (KBr, cm⁻¹): 1939 (s), 2080 (m)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 8.34 % S: 13.37 %

gefunden: C: 6.71 % S: 17.87 %



FD-MS (Toluol): m/z = 619.5 (C₅As₄CrO₅S₄); m/z = 591.5 (C₄As₄CrO₄S₄)

m/z = 427.6 (As₄S₄); m/z = 395.5 (As₄S₃)

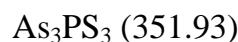
IR (KBr, cm⁻¹): 1943 (s), 2072 (m)



IR (KBr, cm⁻¹): 1937 (s), 2080 (m)

6.1.3.4 Synthese von PAs₃S₃

0.4 g (0.013 mmol) roter Phosphor, 2.9 g (0.039 mmol) Arsen und 1.2 g (0.039 mmol) Schwefel werden unter Vakuum in einer Ampulle abgeschmolzen und in einem Rohr Ofen auf 600 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 d wird das Reaktionsgemisch mit 1 °C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene PAs₃S₃ kann ohne weitere Aufreinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden.



³¹P-MAS-NMR (δ , 121 MHz): 106 ppm (s), 113 ppm (s)

6.2 Diffusionsexperimente von As₄S₃·M(CO)₅ (M = Cr, W) und Kupferhalogeniden

6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Durch Beschallung im Ultraschallbad wird eine Lösung der Massenkonzentration 1 bis 2 mg·mL⁻¹ von As₄S₃·M(CO)₅ in CH₂Cl₂ hergestellt und in einem Schlenkrohr mit einem Durchmesser von 2.5 bis 3.5 cm vorgelegt. Über einen Teflonschlauch wird eine Lösung des entsprechenden Kupfer(I)-Halogenids in Acetonitril bzw. Kupfer(II)-Halogenids in Methanol langsam zugeleitet, um eine rasche Durchmischung der Phasen zu verhindern. Die Reaktionslösungen werden erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert um eine ungestörte Diffusion zu ermöglichen. Erhaltene Kristalle werden nach Abdekantieren des Lösungsmittels mehrmals mit Pentan gewaschen um anhaftendes Pulver zu entfernen. Anschließend werden sie im Stickstoffstrom getrocknet.

6.2.2 Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$

Eingesetzte Stoffmengen: 61 mg (0.1 mmol) $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$

20 mg (0.2 mmol) CuCl

Nach der Überschichtung der gelben Lösung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 35 mL CH_2Cl_2 mit 20 mL der CuCl-Lösung bilden sich an der Grenzschicht innerhalb eines Tages gelbe plattenartige Kristalle. Bei vollständiger Durchmischung erhält man 20 mg (Ausbeute: 40 %) analysenreines $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**1**).

$(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**1**)

$\text{As}_4\text{ClCuS}_3$ (494.83)

Raman (cm^{-1}): 185 (w), 217 (m), 222 (m), 254 (vw), 292 (s), 364 (w), 390 (vw)

Elementaranalyse:

berechnet: S: 19.44 % Cl: 7.16 %

gefunden: S: 19.57 % Cl: 7.45 %

6.2.3 Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$

Eingesetzte Stoffmengen: 22 mg (0.037 mmol) $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$

20 mg (0.14 mmol) CuBr

Während des Diffusionsprozesses der gelben Lösung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 30 mL CH_2Cl_2 und der Lösung von CuBr in 20 mL Acetonitril bilden sich an der Grenzschicht langsam gelbe, igelförmig verwachsene Plättchen. Nach vollständiger Durchmischung kann man 9 mg (Ausbeute: 45 %) analysenreines und kristallines $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (**2**) isolieren.

$\text{As}_4\text{S}_3\text{CuBr}$ (**2**)

$\text{As}_4\text{BrCuS}_3$ (539.33)

Elementaranalyse:

berechnet: S: 17.84 %

gefunden: S: 17.82 %

6.2.4 Umsetzung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ mit CuI

Eingesetzte Stoffmengen: 30 mg (0.05 mmol) $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$
20 mg (0.10 mmol) CuI

Es bildet sich bereits beim Überschichtungsprozess der Lösung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 15 mL CH_2Cl_2 mit 15 mL einer CuI-Lösung in Acetonitril ein feiner gelber Niederschlag. Während des Diffusionsprozesses bilden sich einige wenige Kristalle, die stark von dem entstehenden gelben Pulver überzogen sind. Nach mehrmaligem Waschen kann man wenige zur Einkristallstrukturbestimmung geeignete gelbe Plättchen isolieren. Die Kristalle wurden zu $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**) bestimmt.

6.2.5 Synthese von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$

Eingesetzte Stoffmengen: 40 mg (0.095 mmol) $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$
64 mg (0.48 mmol) CuCl_2

An der Phasengrenze der Lösung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ in 40 mL CH_2Cl_2 und der Lösung von CuCl_2 in 25 mL Methanol bildet sich zunächst ein feiner gelber Niederschlag bevor gelbe Plättchen kristallisieren. Nach Ende des Diffusionsprozesses erhält man 8 mg (Ausbeute: 14 %) $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$ (**4**).



Elementaranalyse:

berechnet: S: 16.20 %

gefunden: S: 16.50 %

6.2.6 Umsetzung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ mit CuBr_2

Eingesetzte Stoffmengen: 100 mg (0.17 mmol) $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$

76 mg (0.34 mmol) CuBr_2

Bei der Umsetzung der Lösung von $\text{As}_4\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 50 mL CH_2Cl_2 mit der Lösung von CuBr_2 in 25 mL Methanol entsteht unmittelbar ein gelber Niederschlag. Während des weiteren Reaktionsverlaufs entstehen wenige gelbe Kristalle unter dem gelben Pulver. Nach Isolierung der Kristalle kann die Struktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu $\text{As}_4\text{S}_3(\text{CuBr})_2$ (**5**) bestimmt werden.

6.3 Koordinationsstudien am gemischten Käfigmolekül PAs_3S_3

6.3.1 Synthese von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$

350 mg (0.99 mmol) PAs_3S_3 werden in 50 mL $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung der Konzentration $0.028 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ suspendiert. Man lässt die Suspension 18 h bei Raumtemperatur röhren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der ockerbraune Rückstand in 25 mL Toluol aufgenommen und an SiO_2 (Säule: $15 \times 3 \text{ cm}$) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man eine breite gelbe Bande, die 347.9 mg (Ausbeute 52 %) $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**6**) enthält. Der gelbe Feststoff wird dreimal mit 20 mL Pentan gewaschen und kann im amorphen Zustand für weitere Umsetzungen verwendet werden. Kristallines Material, welches zur Röntgenstrukturanalyse geeignet ist, kann durch Umkristallisation aus 10 mL Toluol/Pentan 2:1 bei -24 °C erhalten werden.

$\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**6**)

$\text{C}_5\text{As}_3\text{O}_5\text{PS}_3\text{W}$ (675.83)

$^{31}\text{P-NMR}$ (δ , 400 MHz, C_6D_6): 115.9 ppm (s); $J_{\text{P},\text{W}} = 300 \text{ Hz}$

FD-MS (Toluol): $m/z = 675.6$ ($\text{C}_5\text{As}_3\text{O}_5\text{PS}_3\text{W}$)

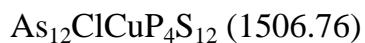
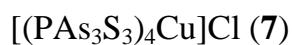
IR (KBr, cm^{-1}): 1935 (vs), 2080 (s)

6.3.2 Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ mit Kupfer(I)-Halogeniden

6.3.2.1 Synthese von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Cl}$

Diffusionsmethode: 40 mg (0.059 mmol) $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ werden in 20 mL Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wird in einem Schlenkrohr mit 3.5 cm Durchmesser mit einer Lösung von 15 mg (0.15 mmol) CuCl in 15 mL Acetonitril überschichtet. Nach 2 d Diffusionszeit bildet sich ein dunkler ockerfarbener Niederschlag. Die Bildung gelber Kristalle setzt nach 4 d Reaktionszeit ein. Nachdem die Reaktionsmischung vollständig entfärbt ist, wird das Lösungsmittel abdekantiert und mehrmals mit Toluol und Pentan gewaschen. Die Zusammensetzung der gelben Prismen wird über Einkristall-röntgenstrukturanalyse zu $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Cl}$ (7) bestimmt.

Direkte Umsetzung: Mikrokristallines Material kann durch Abwandlung der Synthesevorschrift erhalten werden. Es wird eine heiße gesättigte Lösung von PAs_3S_3 hergestellt, indem man 50 mg (0.14 mmol) PAs_3S_3 in 100 mL Toluol 1 h bei 110 °C röhrt und die gerade nicht mehr siedende Lösung über Filterflocken filtriert, um ungelöstes PAs_3S_3 zu entfernen. Das heiße Filtrat tropft man unmittelbar zu einer Lösung von 10 mg (0.1 mmol) CuCl in 10 mL Acetonitril. Es bildet sich sofort ein gelb-oranger, im späteren Reaktionsverlauf mikrokristalliner Niederschlag (99 mg). Nach 1 d Kristallisierungszeit wird das Lösungsmittel abdekantiert und der Niederschlag zweimal mit 20 mL Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag Raman-spektroskopisch und mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.



^{31}P -MAS-NMR (δ , 121 MHz): 150 ppm (m)

Raman (cm⁻¹): 179 (m), 203 (s), 224 (w), 249 (vw), 278 (vs), 298 (vw), 337 (m), 347 (w), 357 (vw), 371 (m), 480 (w, br)

Elementaranalyse:

berechnet: S: 25.54 %

gefunden: S: 23.51 %

6.3.2.2 Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ mit CuBr

Eine gelbe Lösung von 25 mg (0.037 mmol) $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ in 30 mL Toluol/ CH_2Cl_2 2:1 wird in einem Schlenkrohr mit 3 cm Durchmesser mit einer Lösung von 15 mg (0.1 mmol) CuBr in 15 mL Acetonitril überschichtet. An der Grenzfläche bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Erste Kristallkeime sind nach 3 d Diffusion erkennbar. Die Reaktion wird nach vollständiger Durchmischung abgebrochen und die farblose Lösung wird abdekantiert. Die wenigen stark verwachsenen gelben Kristalle von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Br}$ (**8**) werden mit Pentan vom anhaftenden gelben Pulver befreit und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

6.3.2.3 Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ mit CuI

37 mg (0.055 mmol) $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ werden in 25 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 36 mg (0.19 mmol) CuI in 20 mL Acetonitril in einem Schlenkrohr mit 3 cm Durchmesser überschichtet. An der Grenzfläche entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Nach 1 d bilden sich zumeist stark verwachsene Kristalle in Form gelber Plättchen. Mit fortschreitender Diffusion bildet sich ein gelber bis oranger Niederschlag und kristallines Material. Die Reaktionslösung wird abdekantiert, wenn die Anfangs gelbe Lösung von $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ farblos ist. Der verbleibende Rückstand wird mit Pentan gewaschen, bis nur noch kristallines Material im Schlenkrohr verbleibt. Die Zusammensetzung der gelben Plättchen lässt sich über Einkristallröntgenstrukturanalyse zu $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]\text{I}$ (**9**) bestimmen.

6.3.3 Umsetzung von PAs_3S_3 in CS_2 mit CuI

Durch 7 d Rühren von 50 mg (0.14 mmol) PAs_3S_3 in 20 mL CS_2 wird eine gesättigte Lösung hergestellt. Nach Filtration über Filterflocken wird die farblose Lösung in einem Schlenkrohr mit 4.5 cm Durchmesser vorgelegt und mit einer Lösung von 22 mg (0.12 mmol) CuI überschichtet, wobei sich zunächst ein gelbes Pulver bildet. Nach 7 d Diffusionszeit bilden sich wenige Kristallkeime, die auf dem CS_2 schwimmen. Wäh-

rend weiterer 7 d wachsen diese zu gelben Nadeln. Die Einkristallstrukturanalyse ergibt eine Zusammensetzung von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2$ (**10**).

6.4 Reaktionsverhalten von Mischungen aus PAs_3S_3 und E_4S_n -Käfigen ($\text{E} = \text{P, As}; n = 3, 4$) und Kupfer(I)-Halogeniden

6.4.1 Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ und P_4S_3 mit CuI

15 mg (0.022 mmol) $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ werden in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser gelben Lösung gibt man 10 mL einer farblosen Lösung von 15 mg (0.068 mmol) P_4S_3 in CH_2Cl_2 . Die beiden Lösungen werden durch Beschallen im Ultraschallbad gut durchmischt. Über einen Teflonschlauch wird mit einer Lösung von 20 mg (0.11 mmol) CuI in 20 mL Acetonitril vorsichtig überschichtet. Während der Überschichtung bildet sich bereits an der Grenzschicht ein voluminöser gelber Niederschlag. Während der Durchmischung der Reaktionslösungen bilden sich nach 5 h sehr kleine gelbe prismatische Kristalle und gelbe stark verwachsene Platten. Über Einkristallstrukturanalyse wurden die gelben Prismen als $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3\text{CuI}$ mit eingelagerten P_4S_3 -Käfigen (**11**) bestimmt. Eine Bestimmung der verwachsenen Platten war nicht möglich.

6.4.2 Umsetzung von PAs_3S_3 und As_4S_3 mit CuBr

Durch 2 d Rühren bei Raumtemperatur wird eine gesättigte Lösung von PAs_3S_3 und As_4S_3 in 30 mL CH_2Cl_2 hergestellt. Die farblose Lösung wird über Filterflocken filtriert. Nach Überführen in ein Schlenkrohr mit 3.5 cm Durchmesser wird mit einer ebenfalls farblosen Lösung von 12 mg (0.084 mmol) CuBr in 10 mL Acetonitril überschichtet. Bei Kontakt der beiden Phasen bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Im Verlauf von zwei Tagen entstehen erste Kristalle. Wenn beide Phasen vollständig vermischt sind, wird das Lösungsmittel abdekantiert und das entstandene Pulver mit Pentan ausgewaschen. Im entstandenen kristallinen Produktgemisch lassen sich mittels Einkristallstrukturanalyse hellgelbe Prismen einer nichtstöchiometrischen Verbindung nachweisen. Die Struktur wurde zu $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2.35}(\text{As}_4\text{S}_3)_{1.65}\text{Cu}]\text{Br}$ (**12**) bestimmt, wobei

eine Reproduktion eine geringe Varianz in den Anteilen von PAs_3S_3 und As_4S_3 zeigt, ohne dass die Strukturparameter deutlich verändert sind.

6.4.3 Umsetzung von $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ und „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Tabelle 25. Beschreibung der Ansatzgrößen.

	$\text{X} = \text{Cl}, \text{M} = \text{Cr}$	$\text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Cr}$	$\text{X} = \text{I}, \text{M} = \text{W}$
$\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	30 mg (0.044 mmol)	16 mg (0.024 mmol)	23 mg (0.034 mmol)
„ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “	30 mg (0.048 mmol)	15 mg (0.024 mmol)	26 mg (0.035 mmol)
CuX	46 mg (0.46 mmol)	7 mg (0.048 mmol)	15 mg (0.079 mmol)
CH_2Cl_2	20 mL	15 mL	25 mL
Acetonitril	20 mL	10 mL	15 mL

Die gelbe Lösung der Käfigcarbonyladdukte in CH_2Cl_2 wird mittels eines Teflon-schlauchs langsam mit der Lösung des Kupferhalogenids in Acetonitril überschichtet (Tabelle 24). An der Grenzfläche ist eine sofortige Trübung der Lösungen erkennbar. Nach Beendigung des Überschichtungsvorgangs ist eine Pulverbildung ersichtlich. Nach 2 d bilden sich langsam verschiedenartige gelbe bis orange Kristalle. Nach vollständiger Durchmischung wird das farblose Lösungsmittelgemisch vorsichtig abdekantiert und mehrmals zur Entfernung des Pulvers mit Pentan gewaschen. Das entstandene Produktgemisch wird mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Entstandene gelbe Prismen lassen sich zu $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (13), Br (14)) bestimmen. Bei der Umsetzung mit CuI erhält man dünne orange-rote Plättchen von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ (15).

6.5 Umsetzungen von As₄S₄ mit Übergangsmetallhydriden

6.5.1 Umsetzungen mit Übergangsmetallhydriden der Gruppe 5

6.5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Ein Gemisch aus As₄S₄ und Cp'₂MH₃ (M = Nb, Ta) wird in 100 mL Toluol suspendiert und 3 d bei 110 °C gerührt, wobei eine dunkelbraune Suspension entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 25 mL Toluol suspendiert und an SiO₂ chromatographiert (Säule: 15×3 cm).

6.5.1.2 Synthese von Cp'₂Nb₂As₂S₆

Eingesetzte Stoffmengen: 1.00 g (2.95 mmol) Cp'₂NbH₃

1.26 g (2.95 mmol) As₄S₄

Bei der Chromatographie des schwarzbraunen Rückstands eluiert man mit Toluol zunächst eine gelbe Bande eines Produktgemisches, welches nicht weiter identifiziert werden konnte. Die folgende braune Zone enthält 1.09 g (1.41 mmol; 96 %) eines violetten Feststoffs. Dieser wird nach zweimaligem Waschen mit 10 mL Pentan aus 10 mL Toluol bei -24 °C umkristallisiert. Man erhält nach 2 d dunkelviolette Nadeln von Cp'₂Nb₂As₂S₆ (**16**). Mit Toluol/Ether 1:2 eluiert man eine grüne Mischzone, die neben sehr wenig **16** eine grüne Substanz enthält. Nach nochmaliger Chromatographie mit Toluol/Ether 25:1 an SiO₂ unter Wasserkühlung (Säule 15×3 cm) kann man eine schmale Zone von **16** von dem grünen Produkt abtrennen und dieses anschließend in einer schmalen Bande eluieren. Der nach Abziehen dunkelgrüne leicht ölige Feststoff kann aus Toluol umkristallisiert werden. Die Kristalle eigneten sich aber nicht zur Röntgenstrukturanalyse, da sie schnell amorph wurden.

Cp'₂Nb₂As₂S₆ (**16**)

C₁₈H₂₆As₂Nb₂S₆ (770.46)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

1.21 (s, 9 H), 5.97 (m, 1 H), 6.13 (m, 1 H), 6.18 (m, 1 H), 6.28 (m, 1 H)

FD-MS (Toluol): m/z = 770.2 (C₁₈H₂₆As₂Nb₂S₆)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 28.06 % H: 3.40 % S: 24.97 %
 gefunden: C: 28.19 % H: 3.41 % S: 24.82 %

6.5.1.3 Synthese von Cp'₂Ta₂As₂S₆

Eingesetzte Stoffmengen: 264 mg (0.62 mmol) Cp'₂TaH₃
 267 mg (0.62 mmol) As₄S₄

Bei der chromatographischen Aufarbeitung des rotbraunen Rückstands eluiert man mit Toluol als erstes eine gelbe Bande eines nicht zu identifizierenden Produktgemisches. Die folgende rote Bande enthält 151 mg (0.16 mmol, 51 %) eines roten Feststoffs, der sich bei Raumtemperatur schnell in goldfarbene Flitter umwandelt. Mit Aceton eluiert man eine schmale tiefviolette Zone eines Produktgemisches. Dieses kann über eine weitere Chromatographie an SiO₂ (Säule: 5×3 cm) in zwei Komponenten getrennt werden. Als Erstes eluiert man mit Toluol eine violette Verbindung in einer sehr breiten Bande und anschließend mit Toluol/Aceton 2:1 ein ebenfalls violettes Produkt. Die Umkristallisation des roten Feststoffs aus der 2. Zone erfolgt aus 8 mL Toluol nach Filtration über Kieselgur bei -24 °C. Nach 2 d erhält man sehr empfindliche, nur in Lösung stabile und bei tiefen Temperaturen zur Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Plättchen. Die Entnahme und Präparation zur Röntgenstrukturanalyse muss bei tiefen Temperaturen erfolgen. Die Struktur wurde zu Cp'₂Ta₂As₂S₆ (**17**) bestimmt. Versuche zur Umkristallisation der beiden violetten Verbindungen blieben bislang erfolglos.



¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

1.23 (s, 9 H), 5.91 (m, 1 H), 6.06 (m, 1 H), 6.11 (m, 1 H) 6.21 (m, 1 H)

FD-MS (Toluol): *m/z* = 946.0 (C₁₈H₂₆As₂S₆Ta₂)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 22.84 % H: 2.77 % S: 20.33 %
 gefunden: C: 23.35 % H: 2.59 % S: 20.12 %

6.5.2 Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$

470 mg (0.61 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ werden mit 65 mL (1.82 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF ($c = 0.028 \text{ g/mol}$) versetzt. Man lässt die dunkelbraune Lösung 18 h bei 20 °C röhren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelbraune Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und mittels Chromatographie an SiO_2 (Säule: 15×3 cm) aufgereinigt. Mit Toluol eluiert man zunächst eine hellbraune Bande, die 300 mg des ockerfarbenen $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_5\text{W}(\text{CO})_3$ (**18**) und $\text{W}(\text{CO})_6$ enthält. Mit Aceton eluiert man eine schmale dunkelbraune Bande eines Produktgemisches, aus dem man mit Toluol die dunkelbraune Verbindung **19** extrahieren kann. Nach Abtrennen von $\text{W}(\text{CO})_6$ über Sublimation im Hochvakuum kann **18** aus 12 mL Toluol/Pentan 2:1 bei -24 °C umkristallisiert werden. Man erhält rotbraune Nadeln, die über Einkristallröntgenstrukturanalyse zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ bestimmt werden. Kristalle von **19** können nach Einengen des Extraktes und Umkristallisation bei -24 °C erhalten werden. Die Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): 1.35 (s, 9 H), 5.71 (m, 1 H), 5.17 (m, 2 H), 4.48 (m, 1 H)

FD-MS (Toluol): $m/z = 1362.9$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Nb}_2\text{O}_8\text{S}_6\text{W}_2$),

$m/z = 1037.2$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Nb}_2\text{O}_3\text{S}_6\text{W}$)

IR (KBr, cm^{-1}): 1871(m), 1893(s), 1917(s), 1942(s, b) 1972(m), 2077(m)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): 1.14 (s, 9 H), 6.12 (m, 2 H), 6.02 (m, 1 H), 5.86 (m, 1 H)

IR (KBr, cm^{-1}): 1933 (s), 1962 (s), 2073 (m)

6.5.3 Umsetzung von Cp₂WH₂ mit As₄S₄

255 mg (0.81 mmol) Cp₂WH₂ und 350 mg (0.82 mmol) As₄S₄ werden in 100 mL Toluol über 4 h bei 110 °C gerührt, wobei sich die Lösung nach orange verfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man einen braunen Feststoff, der in 15 mL Toluol suspendiert wird. Die Chromatographie erfolgt auf einer wassergekühlten Fritte an SiO₂ (Säule: 20×3 cm). Mit Toluol eluiert man eine breite orange Bande, die 90 mg (0.12 mmol, 15 %) eines orangen Feststoffs enthält. Durch Umkristallisation aus 10 mL Toluol/Pentan 1:1 erhält man nach 7 d bei -24 °C rote Plättchen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar sind. Die strukturelle Charakterisierung ergab die Zusammensetzung Cp₂WAs₅S₂H (**21**).

Cp₂WAs₅S₂H (**21**)

C₁₀H₁₁As₅S₂W (753.79)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

-11.91 (s, 1H), J_{H,W} = 32.8 Hz; 3.77 (s, br, 5H), 3.84 (s, br, 5H)

FD-MS (Toluol): m/z = 754.0 (C₁₀H₁₁As₅S₂W)

6.6 Studien zu Diffusionsreaktionen von Cp'₂Nb₂As₂S₆ bzw. Cp₂WAs₅S₂H mit Kupfer(I)-Halogeniden

6.6.1 Umsetzung von Cp'₂Nb₂As₂S₆ mit CuI

Eine dunkelbraune Lösung von 185 mg (0.24 mmol) **16** in 15 mL CH₂Cl₂ wird mit einer klaren Lösung von 55 mg (0.29 mmol) in 25 mL Acetonitril überschichtet. Nach Ende des Überschichtungsvorgangs wird das Gemisch bei Raumtemperatur erschütterungsfrei gelagert. Innerhalb 1 d beginnt an der Grenzschicht die Bildung eines gelben Niederschlags, dessen Zone sich mit fortschreitender Diffusion verbreitert. Nach vollständiger Durchmischung hat die Lösung eine dunkelrotbraune Farbe angenommen und am Boden des Schlenkrohres und an der unteren Wandung hat sich ein kristallines Produktgemisch abgeschieden. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und die Kristalle

werden solange mit Pentan gewaschen, bis alles anhaftende Pulver entfernt worden ist. Unter dem Mikroskop lassen sich neben dunklen stark verwachsenen Agglomeraten schwarze Stäbe und rotbraune Nadeln erkennen. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der schwarzen Stäbe ergibt die Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**).

6.6.2 Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Eine orange Lösung von 30 mg (0.04 mmol) **20** in 15 mL Toluol wird mit einer Lösung von 0.08 mmol Kupfer(I)-Halogenid in 25 mL Acetonitril überschichtet. Kurz nach Beginn der Diffusionsreaktion wird eine Trübung an der Grenzfläche beobachtet. Mit Fortschreiten der Reaktion beginnt sich ein ockerfarbener voluminöser Niederschlag zu bilden. Erstes Kristallwachstum ist nach 1 d an der Wandung des Schlenkrohres ersichtlich. Nach vollständiger Durchmischung liegt eine ockerfarbene Suspension vor, die verworfen wird. Die an der Wandung anhaftenden durchwegs sehr kleinen und zumeist auch stark verwachsenen schwarzen Kristalle werden von eventuell anhaftendem Pulver durch mehrmaliges Waschen mit Pentan befreit. Ihre Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse liefert die Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**23**), Br (**24**), I (**25**)).

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in drei Themenschwerpunkte gegliedert. Zuerst wurde die Umsetzung von As_4S_n -Käfigmolekülen ($n = 3, 4$) mit unterschiedlichen Lewis-sauren Übergangsmetallverbindungen untersucht, mit dem Ziel neue Koordinationspolymere darzustellen. Dann sollten durch Verwendung des bisher in der Koordinationschemie nicht eingesetzten PAs_3S_3 -Liganden, der die Koordinationsmöglichkeiten von As_4S_3 und P_4S_3 kombiniert, neue Polymere mit Kupfer(I)-Halogenid-Linkern synthetisiert werden. Der dritte Schwerpunkt liegt in der Darstellung und Charakterisierung neuer Arsensulfid-Ligandkomplexe aus Übergangsmetallhydriden und As_4S_4 , sowie Studien zur Reaktivität der Produkte gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Umsetzung von As_4S_n ($n = 3, 4$) mit Kupfer(I)-Halogeniden untersucht. Die schlechte Löslichkeit der Arsensulfid-Käfige in gängigen organischen Lösungsmitteln erforderte zunächst die Addition von $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$). Die Löslichkeit der gebildeten Addukte konnte damit entscheidend verbessert werden, die Zusammensetzung für $n = 4$ wurde zu „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ postuliert.

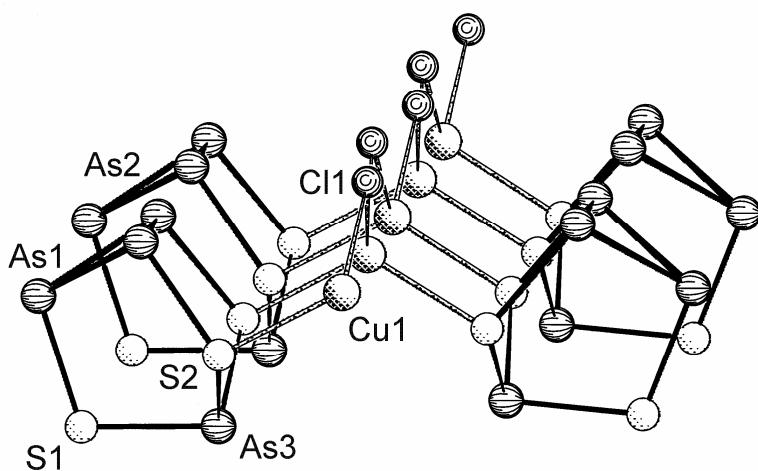
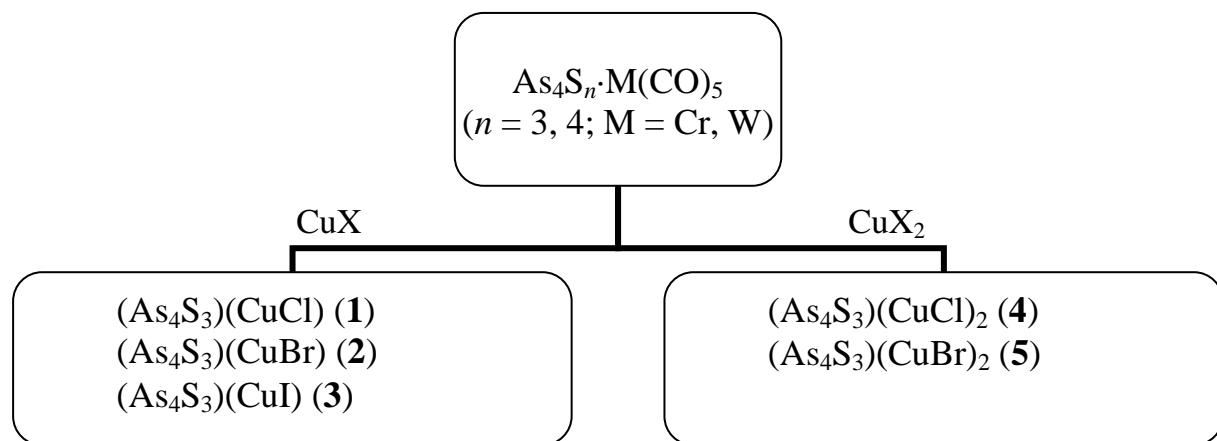


Abb. 55. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (1).

Die Umsetzung der $\text{As}_4\text{S}_n \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ -Addukte ($n = 3, 4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit Kupfer(I)-Halogeniden nach der Diffusionsmethode führte zu den Koordinationspolymeren

$(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3)). Die Koordination erfolgt ausschließlich über die Schwefelatome des As_4S_3 -Käfigs (Abb. 55). Eine Abhängigkeit der gebildeten Produkte vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte oder der Konzentrationen der Reaktionslösungen konnte nicht nachgewiesen werden. Die Raman-spektroskopische Untersuchung von 1 zeigte, dass es sich bei den erhaltenen Verbindungen nicht um einfache Addukte handelt, sondern um anorganische Koordinationspolymere mit signifikanten Wechselwirkungen zwischen dem As_4S_3 -Käfig und den CuX -Bausteinen.



Schema 3. Überblick über die erhaltenen Produkte der Umsetzung von As_4S_n -Käfigmolekülen ($n = 3, 4$) mit Kupferhalogeniden.

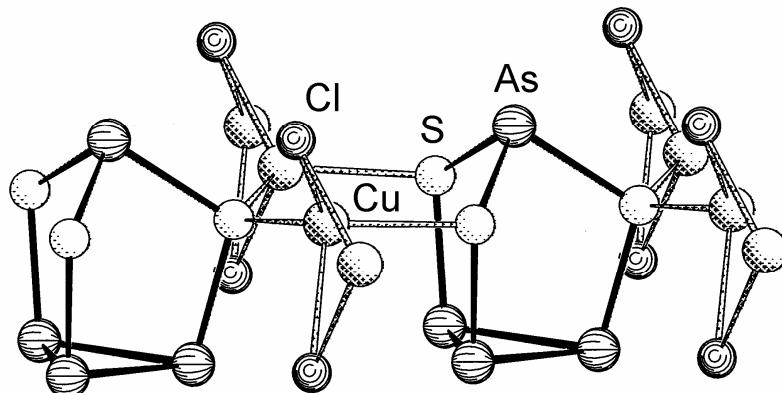


Abb. 56. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$ (4).

Durch Verwendung von Kupfer(II)-Halogeniden als Koordinationspartner bilden sich die Verbindungen $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuX})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (4), Br (5)), in denen die Koordination der enthaltenen Cu_2X_2 -Vierringe über die drei S-Atome des As_4S_3 -Käfigs erfolgt (Abb. 56). Schwache Wechselwirkungen zwischen den Arsen-Atomen des As_4S_3 -Käfigs und

den Halogen-Atomen führen in den Strukturen von **1–5** zur Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken (Abb. 57). Damit gelang erstmals die Synthese von Koordinationsverbindungen des Dimorphits in Lösung unter vollständigem Erhalt des As_4S_3 -Käfigs.

Die Umsetzungen von As_4S_3 oder $\text{As}_4\text{S}_3\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit anderen Lewis-sauren Verbindungen führten in keinem Fall zu Koordinationsverbindungen. Kristallographisch konnte jedoch in fast allen Fällen eine Käfigaufbaureaktion zu den schwefelreicher Arsensulfid-Käfigen Uzonit (As_4S_5) und Alacranit ($\text{As}_4\text{S}_4\cdot\text{As}_4\text{S}_5$) nachgewiesen werden.

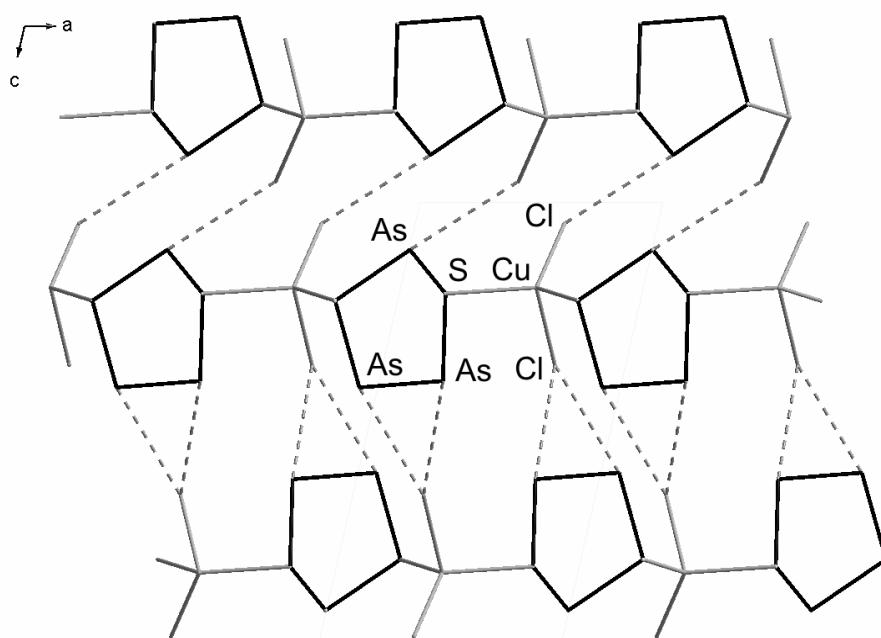


Abb. 57. Ausschnitt aus dem 3D-Netzwerk von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$ (**4**) und Darstellung der As...Cl-Wechselwirkung (---).

Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten von Arsensulfid-Käfigen in Lösung näher untersucht. Besonders gilt dies für die Synthese des „ $\text{As}_4\text{S}_4\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ “-Adduktes ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$). Jedoch konnte die Untersuchung der Reaktionen des As_4S_4 -Käfigs in Lösung nur anhand von „Momentaufnahmen“ im festen Zustand durch Raman-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen erfolgen, da keine spektroskopische Möglichkeit besteht um die genauen Reaktionsabläufe in Lösung zu verfolgen. Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass in Lösung ähnlich wie im As_4S_4 -Kristall licht-

induzierte Umwandlungen des As_4S_4 -Käfigs erfolgen. Allerdings zeigt das Verhalten von Realgar in Lösung Hinweise auf mögliche dynamische Prozesse (Gl. 5), in denen die Beteiligung von Pararealgar postuliert wird. Eine endgültige Aussage über die Natur des „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “-Adduktes ist jedoch noch nicht möglich.

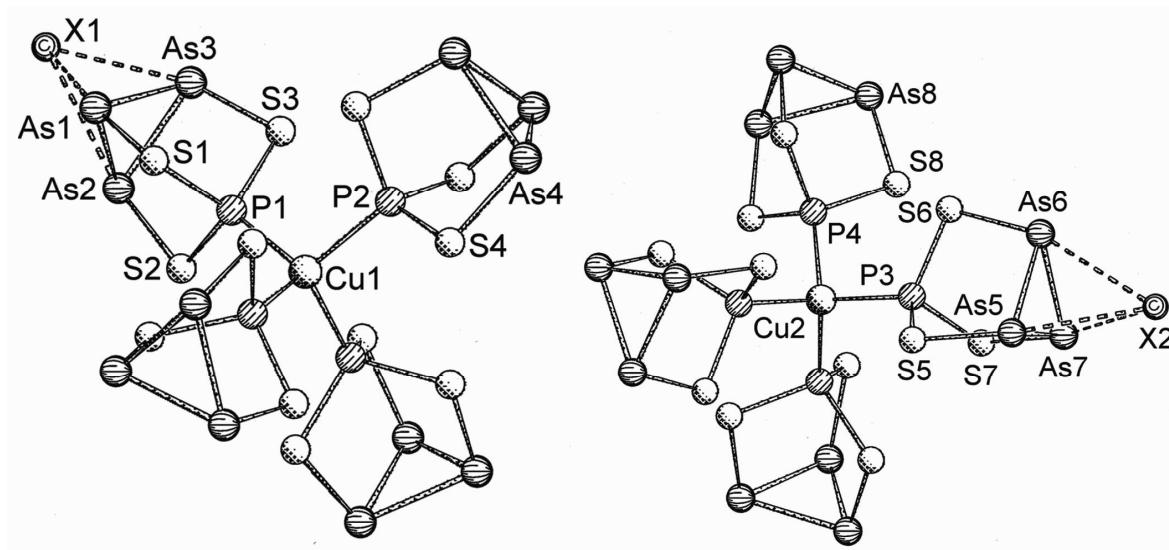
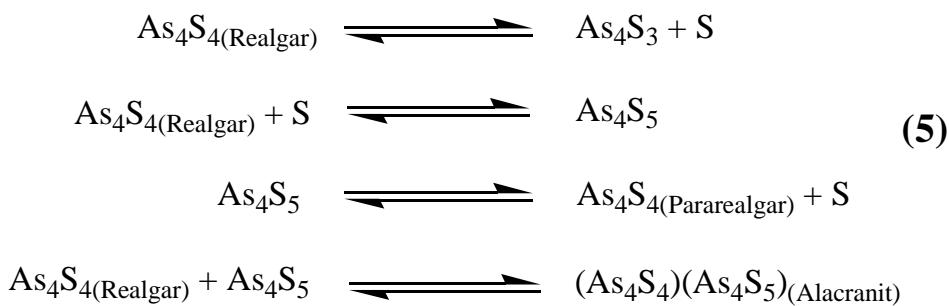


Abb. 58. Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]X$ ($X = \text{Cl}$ (7), Br (8)).

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Koordinationsverhalten des PAs_3S_3 -Käfigmoleküls in Lösung, welches bisher noch nicht untersucht worden ist. Der über Direktsynthese aus den Elementen dargestellte PAs_3S_3 -Ligand zeigt eine dem As_4S_3 -Käfig ähnliche schlechte Löslichkeit, so dass zunächst zur Steigerung der Löslichkeit $\text{PAs}_3\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (6) synthetisiert werden musste.

Die Umsetzung von 6 mit Kupfer(I)-Halogeniden über Diffusionsmethoden führte unter anderem zu den salzartigen isostrukturellen Verbindungen $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]X$ ($X = \text{Cl}$ (7), Br (8)) (Abb. 58), deren Struktur zwei verschiedene $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]^+$ -Kationen enthält. Diese unterscheiden sich in der Anzahl ihrer mit den Halogenid-Gegenionen aus-

gebildeten $\text{As}_3\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen. Während im einen Fall alle vier PAs_3S_3 -Käfige an ein Halogenid koordinieren und damit ein 3D-Netzwerk aufbauen, erfolgt im anderen Fall nur die Vernetzung über drei PAs_3S_3 -Käfige zu 2D-Ebenen. Diese beiden Unterstrukturen verflechten sich zu einem selten erhaltenem (2D + 3D)-polycatenierten (verflochtenen) Netzwerk (Abb. 59). Versuche zur Direktdarstellung von **7** durch eine Umsetzung von heißen, gesättigten Lösungen von PAs_3S_3 mit CuCl gelingen sehr gut. Raman-Spektrum und Elementaranalyse bestätigen, dass nur geringe Mengen eines unbekannten Nebenproduktes mitgebildet werden.

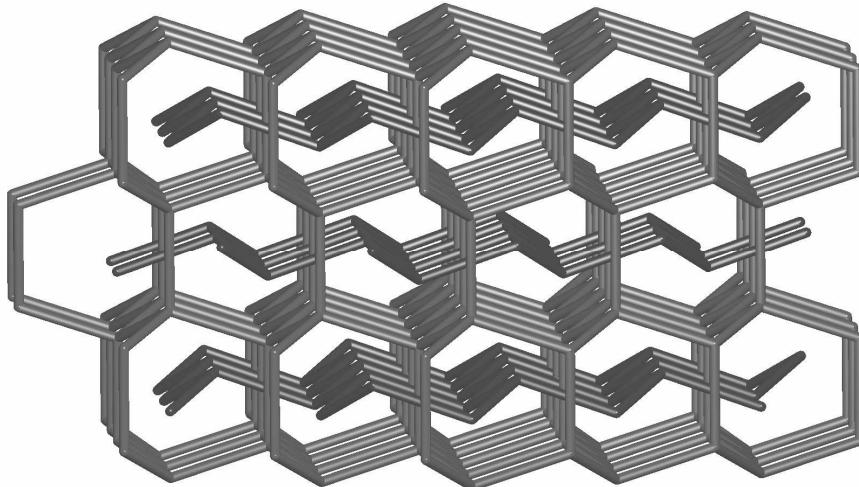


Abb. 59. Schematische Darstellung der Polycatenation des 3D-Netzwerkes mit den 2D-Ebenen in der Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]X$ ($X = \text{Cl}$ (**7**), Br (**8**))).

Die Umsetzung von **6** bzw. dem freien PAs_3S_3 -Käfig mit CuI führt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zu den Produkten $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]\text{I}$ (**9**) und $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2$ (**10**). Die Umsetzung in CH_2Cl_2 liefert eine salzartige Verbindung von zu einer unendlichen Kette verknüpften $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]^+$ -Bausteinen (Abb. 60), welche untereinander über $\text{As}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen der Iodid-Gegenionen vernetzt sind. Die Koordination der $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Einheiten erfolgt sowohl über das P-Atom als auch über ein S-Atom der PAs_3S_3 -Käfige, wobei ein Käfig die beiden Cu-Atome verbrückt und zwei Käfige die Verbindung zur nächsten $[\text{Cu}_2\text{I}]^+$ -Einheit herstellen. Die Struktur der aus der Umsetzung von PAs_3S_3 in CS_2 mit CuI erhaltenen Verbindung $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2$ (**10**) (Abb. 61) besteht aus zwei diatomaren CuI -Einheiten, die über zwei PAs_3S_3 -Käfige über simultane Koordination des P-Atoms und eines S-Atoms verbunden sind.

Die tetraedrische Umgebung der Cu-Atome wird durch die beiden weiteren über Phosphor koordinierenden Käfige vervollständigt. Außerdem zeigt **10** auch eine über die As₃-Basen der Käfigmoleküle verlaufende Vernetzung der einzelnen Clustereinheiten über schwache As···I-Wechselwirkungen. Die Verbindungen **9** und **10** sind die ersten Beispiele für eine simultane Koordination eines P-Atoms und eines S-Atoms ein- und desselben Käfigmoleküls mit Kupferhalogenidbausteinen.

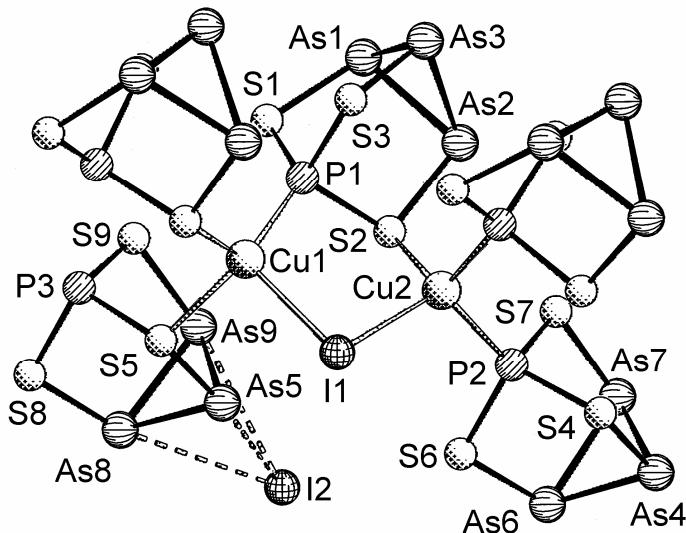


Abb. 60. Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]\text{I}$ (**9**), mit Darstellung der As···I-Wechselwirkung (---).

Bei **7–10** handelt es sich um die ersten Koordinationsverbindungen des PAs₃S₃-käfigmoleküls. Der gemischte Charakter des PAs₃S₃-Käfigs, der signifikante Koordinationsmöglichkeiten des P₄S₃ und As₄S₃ kombiniert, nämlich das apicale P-Atom und die As₃-Grundfläche, führte zu interessanten neuen Strukturmotiven.

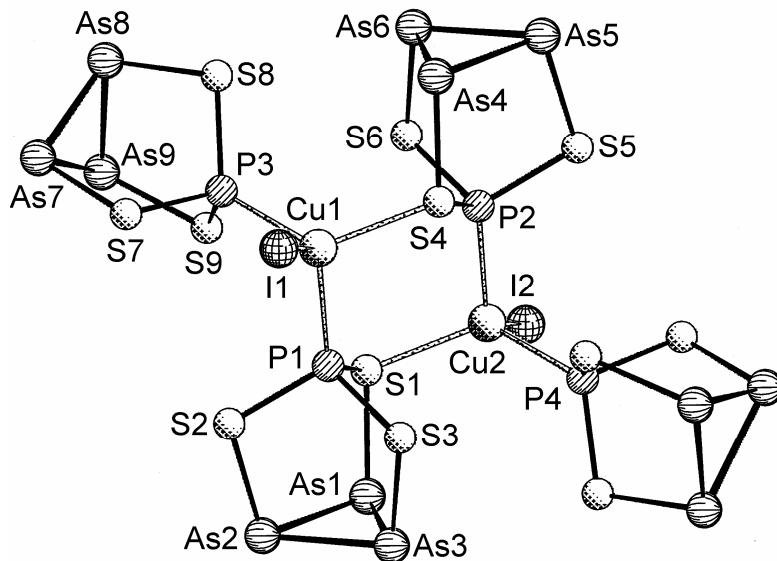


Abb. 61. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2$ (**10**).

Der zu P_4S_3 und As_4S_3 ähnliche Aufbau des PAs_3S_3 -Käfigmoleküls prädestinierte dieses für die Synthese von rein anorganischen Hybridverbindungen zusammen mit den Käfigmolekülen P_4S_3 , As_4S_3 und As_4S_4 . Während die Umsetzungen mit P_4S_3 nicht zu einer Koordination des P_4S_3 -Käfigs führten, konnte mit der enthaltenen $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3\text{CuI}$ -Einheit (**11**) eine dritte Erscheinungsform für eine Koordinationsverbindung des PAs_3S_3 -Käfigs an CuI erhalten werden.

Die Diffusionsexperimente mit As_4S_3 führten nur für CuBr reproduzierbar zur nicht-stöchiometrischen Verbindung $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2+x}(\text{As}_4\text{S}_3)_{2-x}\text{Cu}]\text{Br}$ (**12**) ($x < 1$) (Abb. 62). Eine Varianz in der Anzahl der enthaltenen PAs_3S_3 -Käfige wirkt sich kaum auf das Volumen der Elementarzelle von **12** aus. Die Ausbildung einer zu **7** und **8** ähnlichen salzartigen Verbindung führt für $x = 0$ mit $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_2(\text{As}_4\text{S}_3)_2\text{Cu}]\text{Br}$ zur idealen Zusammensetzung.

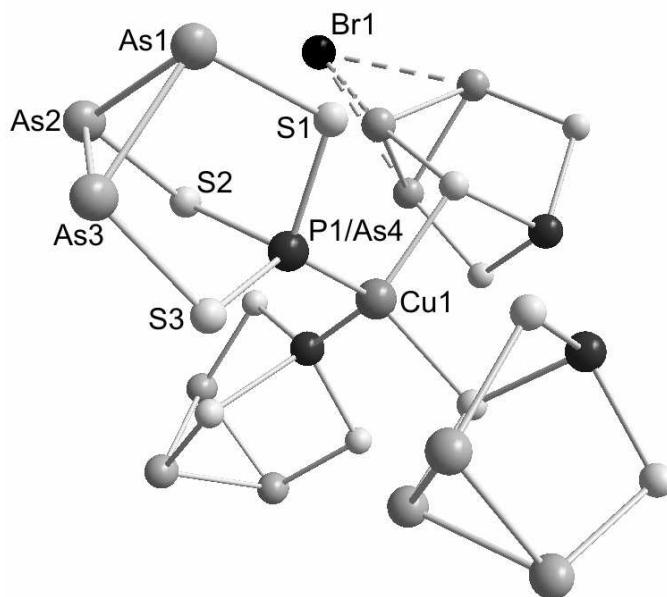


Abb. 62. Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2+x}(\text{As}_4\text{S}_3)_{2-x}\text{Cu}]\text{Br}$ ($x < 1$) (**12**).

Die Umsetzungen von **6** und „ $\text{As}_4\text{S}_4 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ “ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit Kupfer(I)-Halogeniden in Diffusionsexperimenten führt zu den Verbindungen $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**13**), Br (**14**)) und $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ (**15**). In den Verbindungen **13** und **14** liegt ein neuartiges Verknüpfungsmuster vor, in dem eine Kette aus Realgar und diatomaren CuX -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gebildet wird, wobei die Koordination des Kupfers an Realgar ausschließlich über die S-Atome erfolgt. In **13** und **14** sind neben den von den PAs_3S_3 -Käfigen ausgehenden intermolekularen Wechselwirkungen auch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Halogen-Atomen und den As-Atomen des Realgar-Käfigs von großer Bedeutung für den Aufbau von **13** und **14** (Abb. 63). Dagegen liegen in **15** $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Cluster vor, an die Realgar als Ligand ebenfalls rein über seine S-Atome koordiniert und die einzelnen CuI -Bausteine zu einem 2D-Netzwerk verknüpft. Die Anbindung des PAs_3S_3 -Käfigs erfolgt über das P-Atom als endständiger Ligand. Als Besonderheit von **15** ist eine Fehlordnung zu nennen, die signifikanten Einfluss auf die Struktur hat. Die Positionen der Cu-Atome $\text{Cu}(3)$ und $\text{Cu}(3a)$ sind im Verhältnis 2:1 besetzt, was mit einer Änderung des Koordinationsverhaltens von Realgar und einer Änderung in der polymeren Struktur der Cu_3I_3 -Einheiten einher geht (Abb. 64).

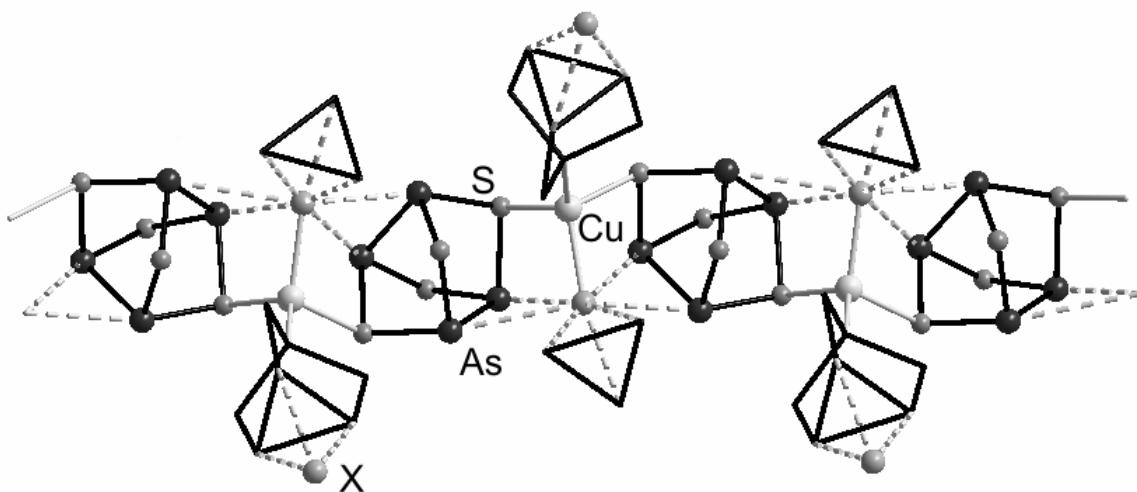


Abb. 63. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuX})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (13), Br (14)). Der PAs_3S_3 -Käfig ist rein schwarz dargestellt, die $\text{As}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen sind gestrichelt visualisiert.

Insgesamt betrachtet liefern die EA_3S_3 -Käfigmoleküle ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) neue Einblicke in die Chemie der Koordinationspolymere, da alle Verbindungen **1–15** deutliche Anteile an $\text{As}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen besitzen, was neben der S-Koordination einen essentiellen Unterschied zur Koordinationschemie des P_4S_3 ausmacht. Die erhaltenen Beobachtungen legen nahe, dass die Ausbildung von $\text{As}\cdots\text{X}$ -Koordinationen eine wesentliche Triebkraft für die Ausbildung der Koordinationsverbindungen **1–15** ist.

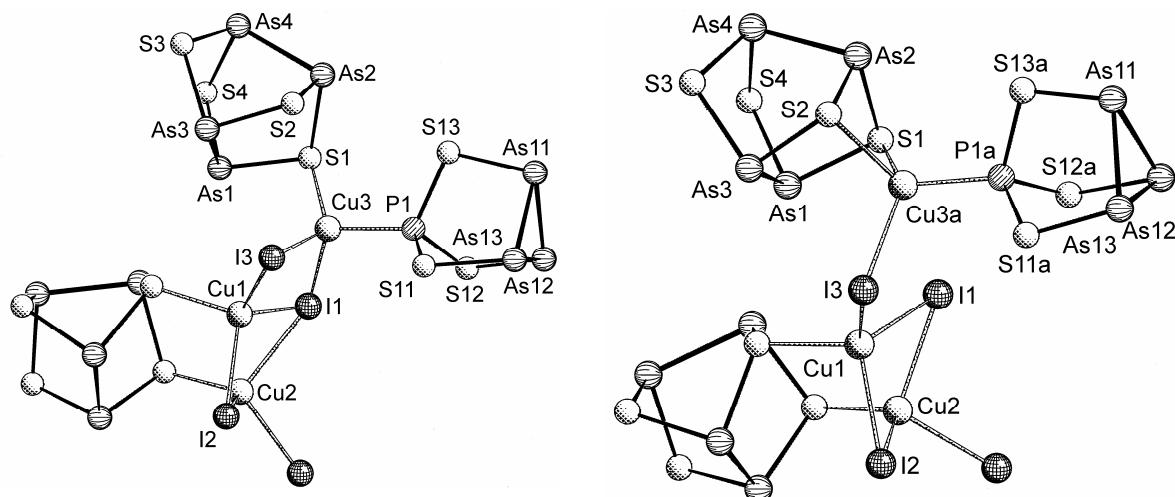


Abb. 64. Darstellung der durch die Fehlordnung von $\text{Cu}(3)$ (67 % besetzt; links) und $\text{Cu}(3a)$ (33 % besetzt; rechts) bedingten Substrukturen von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ (15).

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung neuer Arsenulfid-Ligandkomplexe durch Umsetzung von Übergangsmetallhydridkomplexen mit Realgar in siedendem Toluol. Die Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{MH}_3$ ($\text{Cp}' = {'}\text{BuC}_5\text{H}_4$, M = Nb, Ta) führte zu den neuen Komplexen $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (M = Nb (**16**), Ta (**17**)), die neben einem AsS_3 -Liganden den seltenen AsS_2 -Liganden beinhalten (Abb. 65). Die Umsetzung von **16** mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ lieferte neben dem Addukt $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**19**), in dem das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment an das As-Atom des AsS_3 -Liganden addiert, den Cluster der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**18**) (Abb. 66) als Hauptprodukt. Die Untersuchung der strukturell sehr ähnlichen Verbindungen **16**, **18** und **19** durch Cyclovoltammetrie zeigte für alle drei Verbindungen eine reversible Einelektronen-Reduktion.

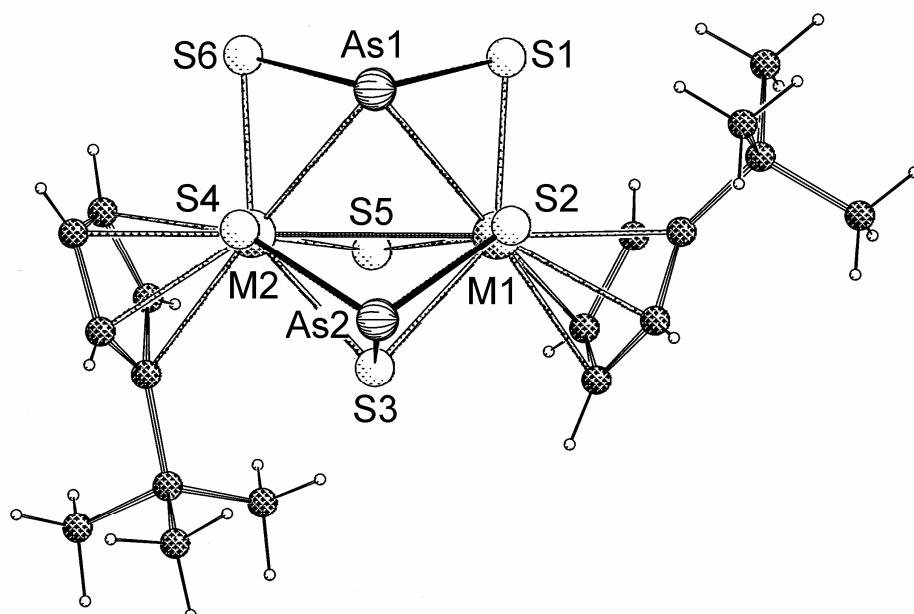


Abb. 65. Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (M = Nb (**16**), Ta (**17**)).

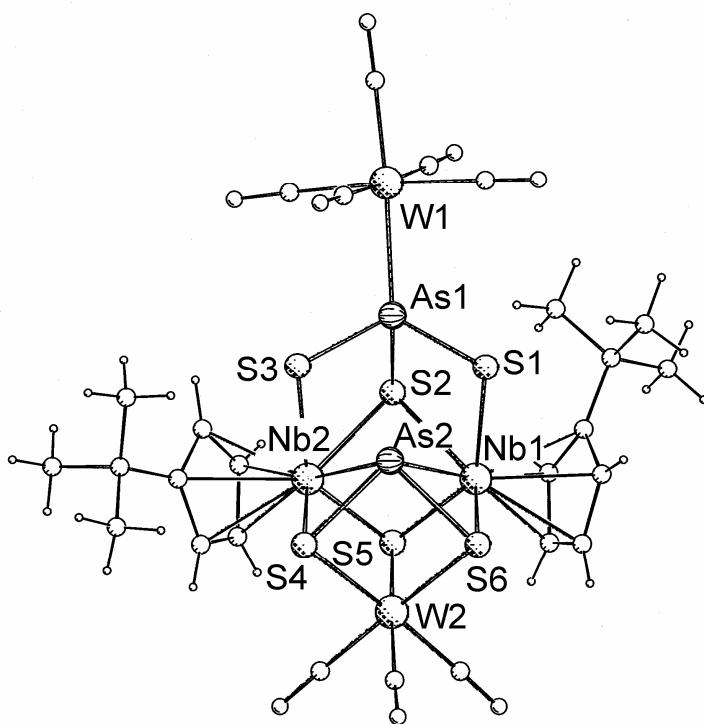


Abb. 66. Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**18**).

Die Umsetzung von Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) mit Realgar in Toluol bei 112°C führte zu dem Komplex $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**), der das Zintl-Ion As_5S_2^- aus der isoelektronischen Reihe As_4S_3 , As_5S_2^- , As_6S^{2-} und As_7^{3-} (Abb. 67) enthält.

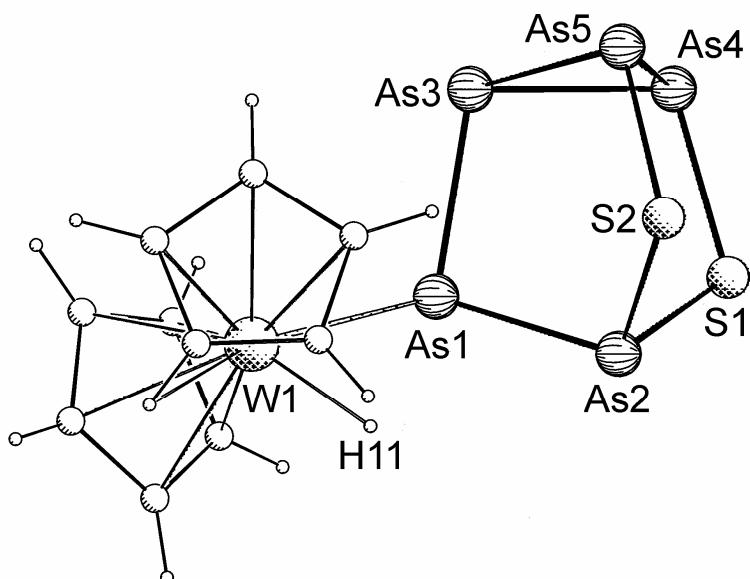


Abb. 67. Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**).

Die Reaktionen von **16** bzw. **21** mit Kupfer(I)-Halogeniden führt zu neuen Adduktverbindungen und polymeren Strukturen. So bildet sich aus **16** mit CuI durch Überschichtungsreaktion als eines von drei Produkten $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**) (Abb. 68). Die Verbindung enthält einen analog zu **18** aufgebauten Cluster, in dem die diatomare Zwölf-Valenzelektronen-Einheit CuI das Zwölf-Valenzelektronen-Fragment W(CO)₃ ersetzt. Als Besonderheit addiert ein As₄S₃-Käfig an das I-Atom über As...I-Wechselwirkungen. Der As₄S₃-Käfig kann im Verlauf der Reaktion nur aus **16** entstanden sein, was ein weiterer Hinweis auf die Stabilität der As₄S₃-Käfige ist. Außerdem ist die Cluster-Addukt-Verbindung **22** ein weiteres Beispiel für die Bedeutung von As...X-Wechselwirkungen bei der Ausbildung neuer Strukturen und gleichzeitig das erste Addukt eines Arsensulfid-Käfigmoleküls an eine metallorganische Clusterverbindung.

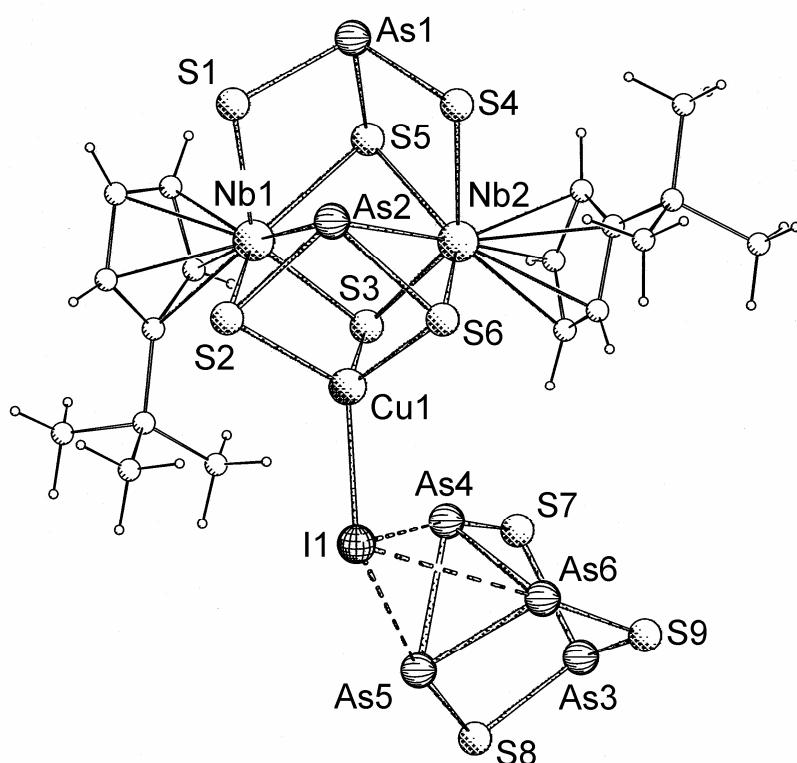


Abb. 68. Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**).

Die Diffusionsreaktionen von **21** mit Kupfer(I)-Halogeniden ergab nur wenige Einkristalle von polymeren, Arsen freien Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ (X = Cl (**23**), Br (**24**), I (**25**))) (Abb. 69). In den Strukturen von **23**–

25 liegen helicale $[\text{CuX}]_n$ Ketten vor, die durch $\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4$ -Bausteine miteinander verknüpft sind.

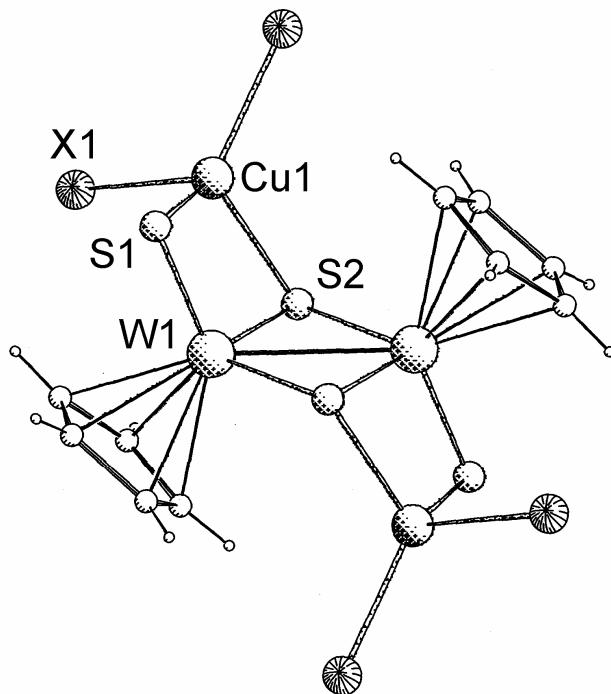


Abb. 69. Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (23), Br (24), I (25)).

Mit den Verbindungen **22–25** gelang somit die Synthese neuer Koordinationsverbindungen, auch wenn das eigentliche Ziel, die Komplexe **16** und **21** als intakte Bausteine in Koordinationspolymere einzubauen nicht erreicht wurde. Weitere Produkte konnten allerdings noch nicht identifiziert werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. Fecht, *Historiae et Protocollum colloquii Emmendingensis*, Rostock, **1694**, 372.
- [2] E. Schröder, C. Rufer, R. Schmiechen, *Arzneimittelchemie III*, Verlag Georg Thieme Stuttgart **1976**.
- [3] R. König, *Fette Seifen Anstrichmittel* **1960**, 62, 7 629.
- [4] D. Barthelmy, <http://webmineral.com>, **1997-2010**.
- [5] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, Mineral Data Publishing (Hrsg.), Mineralogical Society of America, *Handbook of Mineralogy*, <http://www.handbookofmineralogy.com>, **2004-2010**.
- [6] Z. Johan, C. Laforêt, P. Picot, J. Ferard, *Bull. Soc. Fr. Minéral* **1973**, 96, 131.
- [7] C. Palache, H. Berman, C. Frodel, *Dana's system of mineralogy*, 7. Ausgabe, v. I, **1944**, 197.
- [8] V. I. Popova, V. O. Polyakov, *Zap. Vses. Mineral. Obshch.* **1985**, 114, 368.
- [9] V. I. Popova, V. A. Popova, A. Clark, V. O. Polyakov, S. E. Borisovskii, *Zap. Vses. Mineral. Obshch.* **1986**, 115, 360.
- [10] A. C. Roberts, H. G. Ansell, M. Bonardi, *Can. Mineral.* **1980**, 18, 525.
- [11] P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 400.
- [12] S. Graeser, R. Cannon, E. Drechsler, T. Raber, in Ph. Roth (Hrsg), *Faszination Lengenbach Abbau Forschung Mineralien 1958 – 2008*, KristalloGrafik Verlag, Achberg, **2008**.
- [13] A. Kenngott, *Minerale der Schweiz, nach ihren Eigenschaften und Fundorten*, Wilhelm Engelmann Verlag, Leipzig, **1866**.
- [14] B. D. Haage, *Alchimie im Mittelalter, Ideen und Bilder – von Zosimos bis Paracelsius*, Artemis & Winkler Verlag Zürich, Düsseldorf, **1966**, 69.
- [15] Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst. Nr. 17, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1952**, 16.
- [16] L. H. Hildebrandt, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), *Schwermetallbelastungen durch den historischen Bergbau im Raum Wiesloch*, Karlsruhe, **1997**, 42.

- [17] G. Agricola, *De re metallica libri XII*, **1556**, Unveränderter Nachdruck der Erstausgabe des VDI-Verlags Berlin **1928**, 2. Auflage, Marix Verlag Wiesbaden, **2007**.
- [18] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782.
- [19] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6505.
- [20] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *296*, 91.
- [21] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1.
- [22] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 117.
- [23] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, F. Leis, D. Lucas, Y. Mugnier, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **2001**, *6*, 7.
- [24] H. Brunner, H. Kauermann, L. Poll, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 657.
- [25] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, *Organometallics* **1997**, *16*, 4954.
- [26] H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, J. Wachter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1699.
- [27] M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4576.
- [28] M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 935.
- [29] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295.
- [30] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 428.
- [31] M. Pronold, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Inorg. Chem.* **2004**, *46*, 1396.
- [32] L. J. Gregoriades, G. Balázs, E. Brunner, C. Gröger, J. Wachter, M. Zabel, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6070.
- [33] M. Pronold, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
- [34] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 132.
- [35] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 536.
- [36] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 373.
- [37] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, *258*, 373.

- [38] C. Aubauer, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4956.
- [39] E. Guidoboni, I. de los Rios, A. Ienco, L. Marvelli, C. Mealli, A. Romerosa, R. Rossi, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 659.
- [40] P. Barbo, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.
- [41] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510.
- [42] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9270.
- [43] A. Biegerl, C. Gröger, H. R. Kalbitzer, J. Wachter, M. Zabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 770.
- [44] J. Wachter, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2078.
- [45] H. Brunner, R. Graßl, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 119.
- [46] A. Pfitzner, S. Reiser *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 1.
- [47] H. J. Whitefield, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1800.
- [48] H. J. Whitefield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1737.
- [49] W. Bues, M. Somer W. Brockner, *Z. Naturforsch. Teil B* **1980**, *35*, 1063.
- [50] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 65.
- [51] P. Bonazzi, L. Bindi, G. Pratesi, S. Menchetti, *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 1323.
- [52] A. H. Clark, *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 1338.
- [53] D. L. Douglass, C. Shing, G. Wang, *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 1266.
- [54] K. Trentelman, L. Stodulski, M. Pavlosky, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1755.
- [55] P. Bonazzi, L. Bindi, F. Olmi, S. Menchetti, *Eur. J. Mineral.* **2003**, *15*, 283.
- [56] A. Kyono, M. Kimata, T. Hatta, *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 1563.
- [57] P. Naumov, P. Makreski, G. Jovanovski, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10624.
- [58] P. Naumov, P. Makreski, G. Petruševski, T. Runčevski, G. Jovanovski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11398.
- [59] R. Blachnik, U. Wickel, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 405.
- [60] A. M. Leiva, E. Fluck, H. Müller, G. Wallenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 215.

- [61] W. Bues, M. Somer, W. Brockner *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 1063.
- [62] W. Brockner, M. Somer, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **1980**, *36a*, 846.
- [63] M. M. Kubicki, persönliche Mitteilung.
- [64] R. Blachnik, U. Wickel, P. Schmitt, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 405.
- [65] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510.
- [66] G. Balázs, A. Biegerl, C. Gröger, J. Wachter, R. Weihrich, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1231.
- [67] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 42.
- [68] C. Qin, X. Wang, E. Wang, Z. Su, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5555.
- [69] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247.
- [70] I. Jeß, P. Taborsky, J. Pospíšil, C. Näther, *Dalton Trans.* **2007**, 2263.
- [71] Z. Zhao, R. Yu, X. Wu, Q. Zhang, Y. Xie, F. Wang, S. W. Ng, C. Lu, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 2494.
- [72] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 914.
- [73] C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1241.
- [74] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, F. Leis, D. Lucas, Y. Mugnier, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1342.
- [75] A. Biegerl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
- [76] M. Zabel, persönliche Mitteilung.
- [77] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Cryst.* **1952**, *5*, 775.
- [78] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1.
- [79] H. Brunner, H. Cattey, D. Eward, M. M. Kubicki, J. Mugnier, E. Vigier, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1315.
- [80] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7621.
- [81] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 139.
- [82] S. C. O’Neil, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1502.
- [83] H. Brunner, H. Cattey, D. Evrard, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, E. Vigier, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1315.

- [84] L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 47.
- [85] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, *Polyhedron* **1996**, *15*, 573.
- [86] H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, G. Roidl, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 57.
- [87] M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M Maekawa, A. Hirota, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2705.
- [88] W. P. Fehlhammer, W. A. Hermann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III*, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799.
- [89] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2000**.
- [90] JCPDS-Powder Diffraction File. Compiled by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA* **2006**.
- [91] G. B. Street, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3769.
- [92] E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 135.
- [93] J. A. Labinger, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *167*, 135.
- [94] V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1986**, *5*, 976.
- [95] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.
- [96] B. H. Christian, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3410.

9 Anhang

9.1 Verbindungsverzeichnis

	Summenformel	Datensatz ¹
1	(As ₄ S ₃)(CuCl)	psf42
2	(As ₄ S ₃)(CuBr)	psf12_1
3	(As ₄ S ₃)(CuI)	psf71g
4	(As ₄ S ₃)(CuCl) ₂	psf37_1
5	(As ₄ S ₃)(CuBr) ₂	psf32_1
6	PAs ₃ S ₃ ·W(CO) ₅	pspas3w
7	[(PAs ₃ S ₃) ₄ Cu]Cl	psf62
8	[(PAs ₃ S ₃) ₄ Cu]Br	psf78sa
9	[(PAs ₃ S ₃) ₃ (Cu ₂ I)]I	psf69_1
10	(PAs ₃ S ₃) ₄ (CuI) ₂	psf77g
11	(PAs ₃ S ₃) ₃ CuI	ps13
12	[(PAs ₃ S ₃) _{2+x} (As ₄ S ₃) _{2-x} Cu]Br	psf78gg / psf68_2
13	(As ₄ S ₄)(PAs ₃ S ₃)(CuCl)	psf771g
14	(As ₄ S ₄)(PAs ₃ S ₃)(CuBr)	psf68
15	(As ₄ S ₄)(PAs ₃ S ₃)(CuI) ₃	psf69r
16	Cp' ₂ Nb ₂ As ₂ S ₆	psl10z2
17	Cp' ₂ Ta ₂ As ₂ S ₆	ps_p1
18	Cp' ₂ Nb ₂ As ₂ S ₆ W(CO) ₃ ·W(CO) ₅	pslxx
19	Cp' ₂ Nb ₂ As ₂ S ₆ ·W(CO) ₅	psl23z3
20	Cp* ₂ Mo ₂ (CO) ₂ As ₂ S ₄ ·2Cr(CO) ₅	
21	Cp ₂ WAs ₅ S ₂ H	psl30_xmas
22	Cp' ₂ Nb ₂ As ₂ S ₆ CuI·As ₄ S ₃	psl22
23	[Cp ₂ W ₂ S ₄ Cu ₂ Cl ₂] _n	psl42_1neu
24	[Cp ₂ W ₂ S ₄ Cu ₂ Br ₂] _n	psl41_1neu
25	[Cp ₂ W ₂ S ₄ Cu ₂ I ₂] _n	psl43_1

¹ Bezeichnung des Datensatzes im Archiv der Zentralen Analytik der Universität Regensburg.

9.2 Kristallographische Daten

Tabelle 26. Kristallographische Daten von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**1**) und $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{As}_4\text{ClCuS}_3$	$\text{As}_4\text{BrCuS}_3$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	494.89	539.33
Kristallgröße [mm ³]	0.08×0.03×0.01	0.17×0.03×0.02
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	<i>Cmca</i>
<i>a</i> [Å]	10.861(1)	7.482(1)
<i>b</i> [Å]	11.002(1)	21.835(1)
<i>c</i> [Å]	7.192(1)	10.807(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	859.4(1)	1765.6(1)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.825	4.058
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	29.685	31.419
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	$4.07 < \Theta < 62.04$	$4.05 < \Theta < 62.23$
Gemessene Reflexe	4591	6094
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	661	653
Parameter	48	48
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.3380	1.4248/0.5582
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.577/-1.327	1.471/-1.387
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.043, 0.105	0.038, 0.102
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.046, 0.109	0.045, 0.109

Tabelle 27. Kristallographische Daten von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$ (**3**) und $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2$ (**4**).

	3	4
Summenformel	As_4CuIS_3	$\text{As}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{S}_3$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	586.34	593.89
Kristallgröße [mm ³]	0.09×0.08×0.02	0.18×0.11×0.02
Kristallsystem	monoclin	monoclin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/m</i>
<i>a</i> [Å]	13.004(1)	6.156(1)
<i>b</i> [Å]	12.482(1)	6.925(1)
<i>c</i> [Å]	12.233(1)	11.765(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	105.4(1)	103.1(1)
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	1914.8(1)	488.6(3)
<i>Z</i>	8	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	4.068	4.037
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	49.402	30.901
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	5.00<θ<62.25	3.86<θ<66.76
Gemessene Reflexe	18289	1960
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1329	803
Parameter	82	58
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	analytisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.1702	0.674/0.050
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.546/-1.391	1.428/-0.968
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.032, 0.077	0.038, 0.102
R_1 , wR_2 (alle Daten)	0.035, 0.079	0.044, 0.105

Tabelle 28. Kristallographische Daten von $(\text{As}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_2$ (**5**) und $\text{PAs}_3\text{S}_3\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (**6**).

	5	6
Summenformel	$\text{As}_4\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{S}_3$	$\text{C}_5\text{As}_3\text{O}_5\text{PS}_3\text{W}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	683.68	675.83
Kristallgröße [mm ³]	$0.058\times0.05\times0.012$	$0.0696\times0.0514\times0.0422$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/m$	$Cbcn$
<i>a</i> [Å]	6.104(1)	10.594(1)
<i>b</i> [Å]	7.006(1)	22.909(1)
<i>c</i> [Å]	12.169(1)	12.036(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	101.6(1)	90.0
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	509.7(1)	2921.1(3)
<i>Z</i>	2	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	4.455	3.073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	34.016	27.368
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	$7.33 < \Theta < 66.47$	$4.60 < \Theta < 66.49$
Gemessene Reflexe	3021	9111
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	852	2106
Parameter	65	163
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	analytisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.3931	0.474/0.274
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	4.281/-1.674	2.424/-2.224
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.061, 0.160	0.043, 0.136
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.068, 0.164	0.051, 0.142

Tabelle 29. Kristallographische Daten von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Cl}$ (**7**) und $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4\text{Cu}]\text{Br}$ (**8**).

	7	8
Summenformel	$\text{As}_{12}\text{ClCuP}_4\text{S}_{12}$	$\text{As}_{12}\text{BrCuP}_4\text{S}_{12}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1506.76	1551.21
Kristallgröße [mm ³]	$0.13 \times 0.12 \times 0.05$	$0.11 \times 0.044 \times 0.03$
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$P31c$	$P31c$
<i>a</i> [Å]	13.314(1)	13.414(1)
<i>b</i> [Å]	13.314(1)	13.414(1)
<i>c</i> [Å]	21.172(1)	21.482(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0
γ [°]	120.0	120.0
<i>V</i> [Å ³]	3250.2(2)	3347.7(1)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.079	3.078
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	24.411	24.364
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123	295
Messbereich	$3.83 < \Theta < 66.47$	$3.80 < \Theta < 71.35$
Gemessene Reflexe	8478	16127
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2739	4029
Parameter	182	182
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.328/0.051	0.412/0.153
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.518/-0.920	0.586/-0.603
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.046, 0.116	0.034, 0.095
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.047, 0.117	0.035, 0.096

Tabelle 30. Kristallographische Daten von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3(\text{Cu}_2\text{I})]\text{I}$ (**9**) und $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_4(\text{CuI})_2$ (**10**).

	9	10
Summenformel	$\text{As}_9\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3\text{S}_9$	$\text{As}_{12}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_4\text{S}_{12.06}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1436.72	1790.58
Kristallgröße [mm ³]	$0.07 \times 0.05 \times 0.01$	$0.19 \times 0.09 \times 0.06$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.020(1)	9.614(1)
<i>b</i> [Å]	13.774(1)	9.915(1)
<i>c</i> [Å]	15.895(1)	21.784(1)
α [°]	90.0	79.8(1)
β [°]	91.7(1)	78.8(1)
γ [°]	90.0	88.1(1)
<i>V</i> [Å ³]	2630.4(2)	5522(1)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.628	2.966
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	41.411	31.850
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	$3.68 < \Theta < 56.23$	$4.20 < \Theta < 70.98$
Gemessene Reflexe	6840	13695
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2579	4923
Parameter	226	373
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	analytisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.2858	0.359/0.063
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	2.581/-2.195	1.572/-1.473
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.057, 0.154	0.043, 0.117
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.073, 0.162	0.050, 0.122

Tabelle 31. Kristallographische Daten von $(\text{PAs}_3\text{S}_3)_3\text{CuI}$ (**11**).

11	
Summenformel	$\text{As}_9\text{CuIP}_3\text{S}_9$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1246.27
Kristallgröße [mm ³]	0.15×0.13×0.11
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$
<i>a</i> [Å]	15.838(2)
<i>b</i> [Å]	15.838(2)
<i>c</i> [Å]	15.838(2)
α [°]	90.0
β [°]	90.0
γ [°]	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3972.8(9)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.084
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.756
λ [Cu(K α), Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123
Messbereich	3.95< Θ <69.23
Gemessene Reflexe	13092
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2393
Parameter	70
Absorptionskorrektur	analytisch
Durchlässigkeit	0.174/0.044
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.965/-0.654
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.051, 0.140
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.052, 0.140

Tabelle 32. Kristallographische Daten von $[(\text{PAs}_3\text{S}_3)_{2+x}(\text{As}_4\text{S}_3)_{2-x}\text{Cu}]\text{Br}$ (**12**) ($x < 1$).

	12	12
Summenformel	$\text{As}_{13.65}\text{BrCuP}_{2.35}\text{S}_{12}$	$\text{As}_{13.4}\text{BrCu}_{1.02}\text{P}_{2.6}\text{S}_{12}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1623.61	1614.21
Kristallgröße [mm ³]	0.07×0.05×0.04	0.21×0.12×0.10
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$
<i>a</i> [Å]	13.507(1)	13.542(1)
<i>b</i> [Å]	13.507(1)	13.542(1)
<i>c</i> [Å]	8.624(1)	8.720(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	1573.5(1)	1599.1(1)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.428	3.353
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	27.060	26.468
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123	297
Messbereich	4.63< Θ <76.09	4.62< Θ <71.17
Gemessene Reflexe	15393	5702
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1634	1444
Parameter	72	73
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.405/0.223	0.201/0.035
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.905/-0.815	0.562/-0.612
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.039, 0.095	0.030, 0.079
R_1 , wR_2 (alle Daten)	0.039, 0.095	0.030, 0.080

Tabelle 33. Kristallographische Daten von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuCl})$ (**13**) und $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (**14**).

	13	14
Summenformel	$\text{As}_7\text{ClCuPS}_7$	$\text{As}_7\text{BrCuPS}_7$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	878.90	923.35
Kristallgröße [mm ³]	$0.9 \times 0.05 \times 0.03$	$0.08 \times 0.06 \times 0.05$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	9.531(1)	9.630(1)
b [Å]	13.201(1)	13.295(1)
c [Å]	13.563(1)	13.738(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	96.2(1)	96.6(1)
γ [°]	90.0	90.0
V [Å ³]	1696.5(1)	1747.4(1)
Z	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.441	3.510
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	27.212	27.692
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$4.67 < \Theta < 66.51$	$4.62 < \Theta < 66.57$
Gemessene Reflexe	6144	6815
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2651	2724
Parameter	154	154
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.477/0.201	0.381/0.197
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.895/-1.546	0.818/-0.958
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.031, 0.083	0.026, 0.067
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.035, 0.086	0.030, 0.069

Tabelle 34. Kristallographische Daten von $(\text{As}_4\text{S}_4)(\text{PAs}_3\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ (**15**) und $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**16**).

	15	16
Summenformel	$\text{As}_7\text{Cu}_3\text{I}_3\text{PS}_7$	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Nb}_2\text{S}_6 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1351.25	862.54
Kristallgröße [mm ³]	$0.11 \times 0.05 \times 0.015$	$0.17 \times 0.07 \times 0.02$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$
<i>a</i> [Å]	15.220(1)	28.298(1)
<i>b</i> [Å]	10.857(1)	17.566(1)
<i>c</i> [Å]	13.303(1)	12.476(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	91.5(1)	93.7(1)
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	2197.4(1)	6189.1(1)
<i>Z</i>	4	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	4.084	1.852
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18.277	12.315
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. Gemini Ultra
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	$5.00 < \Theta < 73.97$	$2.96 < \Theta < 66.63$
Gemessene Reflexe	8807	13296
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7736	4730
Parameter	201	294
Absorptionskorrektur	analytisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	0.433/0.047	1.0000/0.3959
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	1.865/-1.415	0.866/-1.077
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.041, 0.122	0.035, 0.090
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.048, 0.125	0.040, 0.092

Tabelle 35. Kristallographische Daten von $\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{As}_2\text{S}_6$ (**17**) und $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{W}(\text{CO})_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**18**).

	17	18
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{S}_6\text{Ta}_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Nb}_2\text{O}_8\text{S}_6\text{W}_2$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1038.83	1362.23
Kristallgröße [mm ³]	$0.16 \times 0.07 \times 0.008$	$0.32 \times 0.01 \times 0.004$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
a [Å]	28.271(2)	15.268(1)
b [Å]	17.548(2)	6.955(1)
c [Å]	12.463(2)	35.544(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	93.7(1)	99.1(1)
γ [°]	90.0	90.0
V [Å ³]	6169.7(2)	3727.2(2)
Z	8	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.237	2.428
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	19.148	21.505
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$3.13 < \Theta < 65.06$	$2.11 < \Theta < 63.01$
Gemessene Reflexe	10698	13344
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4299	5183
Parameter	342	415
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.4928	1.0000/0.3675
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	2.689/-1.677	2.215/-0.940
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.048, 0.123	0.037, 0.090
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.056, 0.127	0.047, 0.092

Tabelle 36. Kristallographische Daten von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**19**) und $\text{Cp}_2\text{WAs}_5\text{S}_2\text{H}$ (**21**).

	19	21
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{As}_2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{S}_6\text{W}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{As}_5\text{S}_2\text{W}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1094.36	753.8
Kristallgröße [mm ³]	$0.24 \times 0.09 \times 0.065$	$0.08 \times 0.06 \times 0.006$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	7.169(1)	9.078(1)
b [Å]	12.643(2)	11.974(1)
c [Å]	18.251(2)	14.521(1)
α [°]	96.0(1)	90.0
β [°]	94.0(1)	98.4(1)
γ [°]	96.6(1)	90.0
V [Å ³]	1620.5(3)	1561.2(1)
Z	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.243	3.203
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18.254	27.824
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$2.44 < \Theta < 66.38$	$3.08 < \Theta < 66.55$
Gemessene Reflexe	10124	11740
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4640	2356
Parameter	358	167
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	analytisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.5621	1.1106/0.8757
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.927/-1.339	0.652/-1.079
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.028, 0.065	0.035, 0.098
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.035, 0.068	0.039, 0.100

Tabelle 37. Kristallographische Daten von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{S}_6\text{CuI}\cdot\text{As}_4\text{S}_3$ (**22**) und $[\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$ (**23**).

	22	23
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{CuINb}_2\text{S}_6\cdot\text{As}_4\text{S}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{ClCuS}_2\text{W}$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1356.81	412.07
Kristallgröße [mm ³]	$0.24\times0.02\times0.01$	$0.10\times0.05\times0.04$
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_2/n$	$P2_1/c$
a [Å]	30.527(1)	9.003(1)
b [Å]	30.527(1)	6.685(1)
c [Å]	7.412(1)	15.202(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	120.6(1)
γ [°]	90.0	90.0
V [Å ³]	6907.6(2)	787.2(1)
Z	8	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.609	3.477
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	24.654	37.297
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
T [K]	123	123
Messbereich	$4.10 < \Theta < 68.46$	$5.71 < \Theta < 72.70$
Gemessene Reflexe	13124	4484
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5268	1478
Parameter	305	92
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.818/0.216	0.358/0.112
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	2.924/-1.065	0.728/-1.280
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.036, 0.083	0.018, 0.046
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.045, 0.088	0.019, 0.047

Tabelle 38. Kristallographische Daten von $[Cp_2W_2S_4Cu_2Br_2]_n$ (**24**) und $[Cp_2W_2S_4Cu_2I_2]_n$ (**25**).

	24	25
Summenformel	$C_5H_5BrCuS_2W$	$C_5H_5CuIS_2W$
Molmasse [g·mol ⁻¹]	456.52	503.52
Kristallgröße [mm ³]	$0.02 \times 0.02 \times 0.01$	$0.19 \times 0.01 \times 0.007$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	8.998(1)	9.118(1)
b [Å]	6.716(1)	6.818(1)
c [Å]	15.167(2)	13.840(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	118.6(1)	99.3(1)
γ [°]	90.0	90.0
V [Å ³]	804.6(1)	849.0(1)
Z	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	3.769	3.939
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	39.256	60.242
λ [Cu(K α), Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
T [K]	123	123
Messbereich	$5.60 < \Theta < 73.11$	$4.92 < \Theta < 88.97$
Gemessene Reflexe	8695	2669
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1494	1225
Parameter	91	66
Absorptionskorrektur	analytisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	0.701/0.506	1.1106/0.8757
Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	0.608/-0.665	4.397/-3.430
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.016, 0.036	0.075, 0.197
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.017, 0.036	0.083, 0.208

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls und bei J. Rewitzer für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Andreas Biegerl, Walter Meier und Dr. Michael Pronold für die gute Zusammenarbeit, das ausgezeichnete Laborklima und die vielen Diskussionen

Prof. Dr. A. Pfitzner für die Bereitstellung von Geräten zur Synthese und der Untersuchung von Festkörperverbindungen

F. Truksa für die Unterstützung bei den Festkörpersynthesen

Dr. M. Zabel und S. Stempfhuber, Dr. G. Balázs, Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets und M. Bodensteiner für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen

Dr. M. Andratschke für die Aufnahmen der Pulverdiffraktogramme

Dr. M. Schlosser, Prof. Dr. A. Slenczka und C. Güntner für die Aufnahmen der Raman-Spektren

J. Kiermeier und W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren

Dr. T. Burgemeister, F. Kastner, A. Schramm und G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung

Dr. C. Gröger für die Aufnahmen der Festkörper-NMR-Spektren

H. Schüller, B. Baumann und W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen

Prof. Dr. M. M. Kubicki für die Durchführung der DFT-Rechnungen

Prof. Dr. Y. Mugnier für die Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen

Ein besonderer Dank gebührt meiner Familie sowie meiner Freundin Angelika für deren stete umfangreiche Unterstützung, ihre große Geduld und ihr Verständnis im Laufe meiner schulischen und universitären Ausbildung