

## NOTIZEN

**[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>8</sub>: Synthese und IR-Spektrum**[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>8</sub>: Synthesis and IR Spectrum

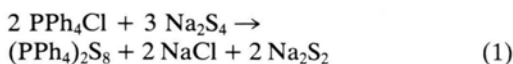
Bernhard Czeska und Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgZ. Naturforsch. **40b**, 120–121 (1985);  
eingegangen am 28. September 1984Tetraphenylphosphonium Octasulfide, Synthesis,  
IR Spectra[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>8</sub> was prepared from Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and  
PPh<sub>4</sub>Cl in ethanol solution and characterized by its  
IR spectrum.

Polysulfidionen S<sub>n</sub><sup>2-</sup> verdienen wegen ihres vielseitigen Koordinationsverhaltens und wegen ihrer Bedeutung im bioanorganischen Geschehen großes Interesse [1, 2]. Definierte Polysulfide mit n ≤ 6 sind jedoch nur schwierig zugänglich, ein Vertreter mit n = 8 ist bisher nicht beschrieben. Eine S<sub>8</sub>-Kette liegt allerdings in dem soeben beschriebenen Komplex (PPh<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[(S<sub>6</sub>)Cu(S<sub>8</sub>)Cu(S<sub>6</sub>)] vor, über welche die beiden Cu-Atome miteinander verknüpft sind [3]. Leicht zersetzliche Polysulfide S<sub>n</sub><sup>2-</sup> mit n = 6, 7 und 9 erhielten Krebs und Mitarbeiter [4] durch Umsetzung verschiedener Amine mit H<sub>2</sub>S in Benzol bei Anwesenheit von elementarem Schwefel. Nach einer ähnlichen Methode wurde unlängst [H<sub>3</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>S<sub>6</sub> hergestellt und kristallographisch charakterisiert [5], während (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in geringer Ausbeute durch Umsetzen von NEt<sub>4</sub>[Mo<sub>2</sub>S<sub>9</sub>] mit Natriumdiethyldithiocarbamatridhydrat bei Anwesenheit von PPh<sub>4</sub>Cl in Acetonitril erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert wurde [6].

Unter Ausnutzung der Erfahrung, wonach Größe, Gestalt und Ladung von Kationen Einfluß auf mögliche Gegenionen nehmen, hatten wir bereits (PPh<sub>3</sub>Me)<sub>2</sub>S<sub>6</sub> und (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>7</sub> aus den entsprechenden Chloriden und Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> herstellen können [7].

Wir fanden nun bei Anwendung des Tetraphenylphosphoniumions, daß sich ausschließlich das Octasulfid bildet. Die Umsetzung führt man in wasserfreiem Ethanol aus:



Das Präparat ist in Ethanol nur wenig löslich, so daß man es zusammen mit ausgefallenen Natriumsalzen filtriert. Nach der Trocknung im Vakuum wäscht man die Natriumsalze mit Wasser heraus, worin (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>8</sub> unlöslich ist. Dagegen löst sich das leuchtend rote Octasulfid sehr gut ohne Zersetzung in Dimethylsulfoxid. Bei Anwesenheit von Ethanol ist (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>8</sub> allerdings gegen Wasser sehr empfindlich. Die Tatsache, daß sich mit Tetraphenylarsoniumkationen unter ähnlichen Bedingungen ausschließlich das Heptasulfid bildet [7], mit Tetraphenylphosphoniumkationen aber das Octasulfid, läßt sich mit den etwas verschiedenen Verdrillungswinkeln dieser beiden Ionen [8] erklären, die jeweils etwas verschiedene Hohlräume für die Anionen bieten.

Im IR-Spektrum sind die Banden des PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kations im Vergleich zu anderen PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salzen nahezu lagekonstant. Für das S<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Ion beobachten wir Absorptionen bei 500, 459, 431 und 390 cm<sup>-1</sup>, die S-S-Valenzschwingungen entsprechen. Mit Ausnahme der Absorption bei 390 cm<sup>-1</sup>, die auffällig langwellig ist, entsprechen die übrigen Banden den für das S<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Ion in der all-g-Konformation berechneten Normalschwingungen (503, 500, 495, 479, 458, 434, 420 cm<sup>-1</sup> [9]). Daß wir nicht alle Grundschiwingungen beobachten können, erklären wir mit zu geringer Auflösung sowie mit dem Fehlen einer ausreichenden Intensität. Im Deformationsschwingungsbereich beobachten wir eine Absorption bei 282 cm<sup>-1</sup> (ber. 272 cm<sup>-1</sup> [9]).

*Darstellung von [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>8</sub>*

Zu einer Lösung von 10,0 g PPh<sub>4</sub>Cl (26,8 mmol) in 30 ml absolutem Ethanol tropft man 7,0 g Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (40,2 mmol) in 20 ml absolutem Ethanol und rührt eine Stunde. Dann filtriert man den leuchtend roten Niederschlag ab und trocknet im Vakuum. Zu der trockenen Substanz gibt man ca. 50 ml Wasser und rührt abermals eine Stunde. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser, trocknet im Vakuum und wäscht die trockene Substanz mehrmals sehr sorgfältig mit CS<sub>2</sub>. Die so gereinigte Substanz trocknet man nun endgültig im Vakuum. Ausbeute 10,0 g, entsprechend 80% der Theorie, bez. auf PPh<sub>4</sub>Cl.

Gef.	C 62,70	H 4,25	S 27,53,
Ber.	C 61,64	H 4,31	S 27,42.

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.  
0340-5087/85/0100-0120/\$ 01.00/0

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.



- [1] Zusammenfassungen: M. Schmidt und G. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* **34b**, 451 (1979).
- [2] A. Müller, W. Jaegermann und J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **46**, 245 (1982).
- [3] A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer und K. Schmitz, *Angew. Chem.* **96**, 607 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 632 (1984).
- [4] H. Krebs, E. F. Weber und H. Balters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 147 (1954).
- [5] P. Böttcher, H. Buchkremer-Herrmanns und J. Baron, *Z. Naturforsch.* **39b**, 416 (1984).
- [6] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger und D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **22**, 290 (1983).
- [7] C. Schumacher, E. Herdtweck und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [8] U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 1075 (1980).
- [9] R. Stedel und F. Schuster, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1313 (1977).