

zuordnen. Im IR-Spektrum von **1** tritt die ν_{CO} -Bande bei 1930 cm^{-1} , und damit bei niedrigeren Wellenzahlen als bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ **3** und anderen $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexen^[3], auf; dies war aufgrund der Donoreigenchaften des Hydridions zu erwarten. In Figur 1 ist das Absorptionsspektrum der PF_6^- -Salze von **1** sowie von **3** und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^{2+}$ **4** (zwischen 300 und 600 nm) abgebildet. Die Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Bande, die bei vielen $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ -Komplexen im sichtbaren Bereich liegt^[4], ist bei **3** und **4** hypsochrom verschoben. Das Spektrum von **1** zeichnet sich durch eine Bande bei 448 nm aus, möglicherweise eine MLCT-Bande. Wahrscheinlich ist der erste angeregte Zustand von **1** nicht der gleiche wie der von **3** und **4**, denn die Bestrahlung methanolischer Lösungen von **1** ($\lambda > 330\text{ nm}$) führt nur zu sehr langsamer Zersetzung des Komplexes; unter den gleichen Bedingungen decarbonylieren andere $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexe schnell.

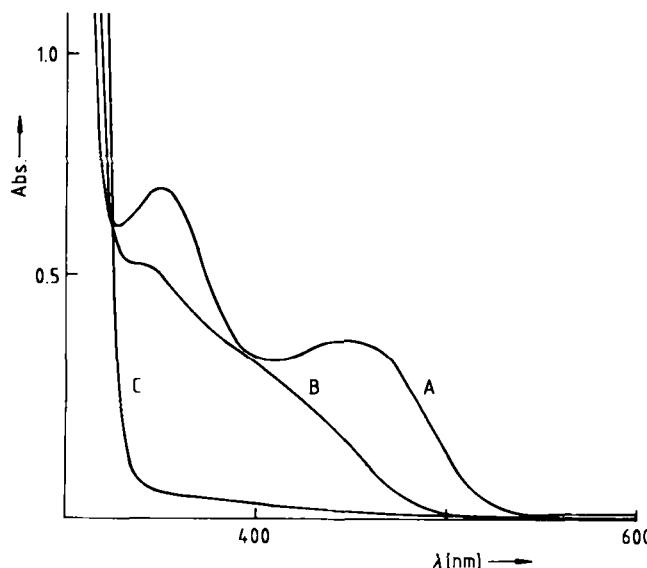
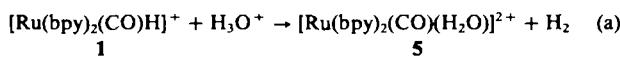


Fig. 1. Absorptionsspektren von $1.0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ CH_3CN -Lösungen der PF_6^- -Salze von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ **1** (A), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ **3** (B) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]^{2+}$ **4** (C).

Die Hydridokomplexkationen **1** und **2** sind in organischen Solventien und in schwach basischen wässrigen Pufferlösungen (z. B. bei pH 9.1) stabil. In Gegenwart von Säuren zersetzt sich **1** jedoch rasch unter Bildung von H_2 und **5** [Gl. (a)]. Der Aquokomplex **5** wurde durch NMR- und UV/VIS-Spektren sowie durch eine unabhängige Synthese^[5a] identifiziert, H_2 wurde massenspektroskopisch nachgewiesen^[5b]. **1** zersetzt sich auch in neutralen wässrigen Lösungen; bei pH 5.1 (0.1 M Kaliumhydrogenphthalat-Pufferlösung) und $18 \pm 1^\circ\text{C}$ beträgt die Halbwertszeit von **1** ca. 10 min.



Die Tatsache, daß der gegen Bestrahlung relativ stabile Hydridokomplex **1** einfach hergestellt werden kann und daß er in schwach saurer Lösung unter H_2 -Entwicklung schnell zerfällt, legt nahe, ihn als H_2 -produzierende Spezies in photokatalytischen Reaktionen zu nutzen. Es ist interessant, daß **1** aus **3** hergestellt wird, das – wie wir früher zeigten^[3] – ein wichtiges Nebenprodukt bei der Synthese von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, dem Edukt für Tensid-Derivate von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[6a], ist. Obwohl ursprünglich berichtet worden war, daß Monoschichten dieser Tenside die photochemi-

sche Wasserspaltung katalysieren, fand man später, daß sorgfältig gereinigte Proben dies nicht tun; man nahm daraufhin an, daß nicht identifizierte Verunreinigungen die früher beobachtete Aktivität verursachen^[6a,b]. Eine derartige Verunreinigung könnte der Hydridokomplex **1** sein. Komplexe wie **1** und **2** sind auch als mögliche Katalysatoren für das Wassergas-Gleichgewicht und für Hydroformylierungen von Interesse, dies um so mehr, als kürzlich berichtet wurde, daß **3** die photoinduzierte Einstellung des Wassergas-Gleichgewichts katalysiert^[6c].

Arbeitsvorschrift: 0.5 g **3** · ClO_4^- werden in siedendem Ethanol/Wasser (2:1, v/v) mit 0.5 g NaBH_4 , in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach 20 min wird abgekühlt und eine wässrige Lösung von NH_4PF_6 zur Reaktionsmischung gegeben; während 12 h scheiden sich Kristalle ab (Ausbeute: 0.42 g $\approx 80\%$). Das Rohprodukt wird an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert (Eluents: Aceton) und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; die orangen Kristalle werden schließlich bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. **1** · PF_6^- · 0.5(CH_3CN)₂: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.1\text{--}9.3$ (m, 2 H), 7.2–8.6 (m, 14 H), 2.09 (s, 3 H), –11.47 (s, 1 H). UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 275$ ($\lg \epsilon = 4.48$), 353 (3.70), 448 (3.49). IR (KBr): $\nu_{CO} = 1930\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 4. Januar 1982 [Z 118]

CAS-Registry-Nummern:

1 · PF_6^- : 82414-89-9 / **2**: 82414-90-2 / **3** · ClO_4^- : 76549-23-0 / **4**: 75550-96-8 / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 15158-62-0.

- [1] a) M. Grätzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 981, zit. Lit.; b) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6324, zit. Lit.
- [2] G. L. Geoffroy, J. R. Lehman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **20** (1977) 190.
- [3] J. M. Clear, J. M. Kelly, C. M. O'Connell, J. G. Vos, C. J. Cardin, S. R. Costa, A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 750.
- [4] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 860.
- [5] a) J. M. Kelly, C. M. O'Connell, unveröffentlicht; b) wir danken Dr. M. E. Bridge und Mr. J. S. Somers für diese Messungen.
- [6] a) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2337; **99** (1977) 4947; b) S. J. Valenty, G. L. Gaines, *ibid.* **99** (1977) 1285; A. Harriman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 777; c) D. J. Cole-Hamilton, *ibid.* **1980**, 1213.

$\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{CN})_2$ – ein Zweikernkomplex mit dem $\text{S}_2\text{N}_2^{2-}$ -Chelatliganden**

Von Karlheinz Hornemann und Johannes Weiss*

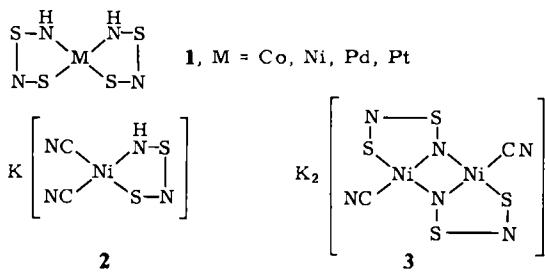
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Einkernkomplexe von Co^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} mit dem Chelatliganden $[\text{S}=\text{N}=\text{S}-\text{NH}]^0$ sind lange bekannt. Diese planaren Komplexe **1** sind stabil, intensiv farbig und haben *cis*-Konfiguration. Sie entstehen als Hauptprodukte bei der Umsetzung von S_4N_4 mit CoCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 bzw. H_2PtCl_6 ^[1].

Wir konnten nun den ersten Zweikernkomplex mit dem dianionischen Chelatliganden erhalten. Er bildet sich aus **1**, $\text{M} = \text{Ni}$, und KCN in methanolischer Lösung bei Gegenwart von KHCO_3 ^[2], während in alkalischerem Medium, d. h. ohne Gegenwart von KHCO_3 , der schon be-

[*] Prof. Dr. J. Weiss, K. Hornemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 11. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. – 10. Mitteilung: U. Thewalt, J. Weiss, Z. Naturforsch. B **23** (1968) 1265.



kannte Einkernkomplex **2** entsteht^[3]. Das Kaliumsalz des neuen Zweikernkomplexes **3**, charakterisiert durch Elementaranalyse und IR-Spektrum, ist unlöslich in unpolaren, löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich.

Am besser kristallisierenden Tetraphenylarsoniumsalz, $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Ni}_2(\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{CN})_2]$ 3a^[2], konnte eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden^[4].

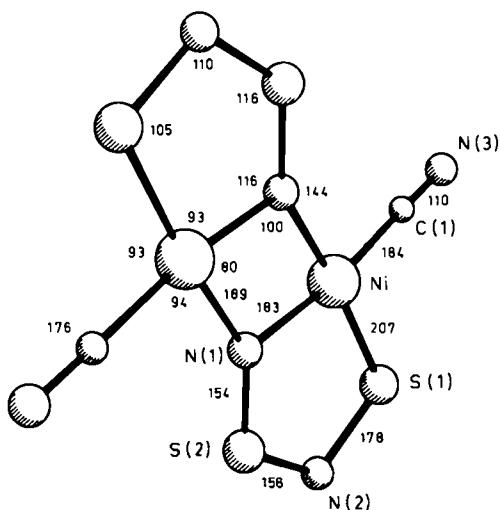


Fig. 1. Struktur des Anions von **3a**. Abstände in pm. Das Ion besitzt ein Symmetriezentrum. Alle Atome mit Ausnahme von C und N der Cyanidgruppen befinden sich annähernd in einer Ebene; Abweichung der Atome der Cyanidgruppe von dieser Ebene: C 17 pm, N(3) 22 pm. NiNi-Abstand 286.2(7) pm.

Eingegangen am 16. September 1981,
in geänderter Fassung am 14. Juni 1982 [Z 150a]

- [1] J. Weiss, *Top. Curr. Chem.* 5 (1966) 635, zit. Lit.; K. F. Mayer, J. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1999; J. D. Woollins, R. Grinter, M. K. Johnson, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1910; S. Millefiori, A. Millefiori, G. Granozzi, *Inorg. Chim. Acta* 48 (1981) 233.

[2] Arbeitsvorschrift: 490 mg (2 mmol) 1, 260 mg (4 mmol) KCN und 200 mg (2 mmol) KHCO_3 werden in 100 mL Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Eindampfen der filtrierten, rotvioletten Lösung verbleibende Rückstand wird in 50 mL Aceton aufgenommen; dazu werden unter Rühren langsam 450 mL Benzol gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wird er mit möglichst wenig Methanol (= 20 mL) vom Filter gelöst und die Lösung mit ca. 200 mL Ether versetzt. Die intensiv violette Fällung wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 30 mg 3. Die Substanz zeigt keinen definierten Schmelzpunkt, sie explodiert bei 239 °C. Zu 75 mg 3 in 40 mL Aceton gibt man eine Lösung von 150 mg $[\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2\text{H}_2\text{O}$ in 4 mL Ethanol. Nach 2 h wird von KCl abfiltriert und die Lösung langsam eingedunstet gelassen. Dabei bilden sich violett-schwarze, stark verwachsene Kristalle von **3a**, $\text{Fp} = 276^\circ\text{C}$.

[3] J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 12 (1957) 481; *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1997.

[4] Monoklin, $P2_1/n$, $a = 1035.9(3)$, $b = 1630.2(5)$, $c = 1450.2(4)$ pm, $\beta = 90.554^\circ$, $Z = 2$. 880 Reflexe mit $I(hkl) > 2.5\sigma(I)$, Syntax R3, θ -2θ-Scan, Mo-K α -Strahlung. $R_w = 0.054$ (Phenylgruppen, einschließlich der H-Atome, als starre Gruppen verfeinert, C, H und N der Cyanidgruppe isotrop, die anderen Atome anisotrop). – Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50218, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Spaltung von S_4N_4 zu S_2N_2 bei Raumtemperatur: Bildung und Struktur von $(AlCl_3)_2S_2N_2^{**}$

Von *Ulf Thewalt** und *Maria Burger*

Die kleinste cyclische $(SN)_n$ -Verbindung ist das durch Thermolyse von S_4N_4 -Dampf an einem Katalysator zugängliche S_2N_2 , dessen Festkörperpolymerisation zu metallähnlichem $(SN)_x$ führt^[1]. Es ist bekannt, daß sich bei der Umsetzung von S_2N_2 mit Lewis-Säuren wie $SbCl_5$ ^[2a, b] oder BCl_3 ^[2c] isolierbare S_2N_2 -Addukte bilden. Überraschend haben wir nun ein bereits bei Raumtemperatur aus S_4N_4 und $AlCl_3$ entstehendes $S_2N_2/AlCl_3$ -Addukt erhalten.

$(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$ 1 bildet sich neben weiteren Produkten als farblose Kristallnadeln, wenn man ein Gemisch von festem AlCl_3 und S_4N_4 mit CH_2Cl_2 überschichtet und es dann einige Tage stehen lässt^[3]. Beim Kontakt mit Wasser oder schon an der Luft zerfällt die Verbindung unter Abscheidung schwarzer unlöslicher Produkte. Unter anderen als den angegebenen Reaktionsbedingungen erhielten *Chan* und *Olsen*^[4] aus AlCl_3 und S_4N_4 als einziges Produkt den S_4N_4 -Komplex $(\text{AlCl}_3)\text{S}_4\text{N}_4$.

Das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse zur eindeutigen Charakterisierung von 1 ist in Fig. 1 dargestellt^[5]. Wie in $(\text{SbCl}_5)_2\text{S}_2\text{N}_2$ ^[2b] und beim freien S_2N_2 ^[6a] ist der zentrale S_2N_2 -Ring in 1 völlig eben. (In seiner Mitte liegt ein kristallographisches Symmetriezentrum.) Die SN-Abstände unterscheiden sich kaum von denen in freiem S_2N_2 (1.657(1) und 1.651(1) Å^[6a]). Bemerkenswert sind die relativ kurzen S···Cl-Kontakte.

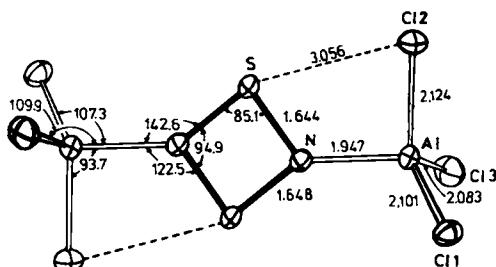


Fig. 1. Struktur des Komplexes $(AlCl_3)_2S_2N_2$ im Kristall mit Abständen [\AA] und Winkeln [$^\circ$]. Fehler der SN^- -, AlN - und $AlCl$ -Abstände: 0,003, 0,003 bzw. 0,002 \AA ; Fehler der Bindungswinkel an S , N und Al : 0,2, 0,2 bzw. $0,1^\circ$. Abweichungen von der $S-N$ -Ebene: Al 0,004 \AA $Cl2$ – 0,087 \AA

Die symmetrische Spaltung des S_4N_4 -Käfigs unter Bildung neutraler S_2N_2 -Ringe läuft offenbar dann leicht ab und lässt sich präparativ ausnutzen, wenn – erstens – eine Lewis-Säure anwesend ist, die sowohl S_4N_4 als auch S_2N_2 zu binden vermag, und wenn – zweitens – die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Verbindungen so sind, daß das S_2N_2 -Addukt auskristallisiert. Diese Voraussetzungen treffen für $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 zu. Analoges gilt auch für das System $CuCl_2/S_4N_4$ in Acetonitril; dort lässt sich der polymere Komplex $[Cu(CH_3CN)Cl_2]_2S_2N_2$ isolieren, der ebenfalls neutrale S_2N_2 -Gruppen als Brückenliganden enthält.^[6b]

Eingegangen am 18. Dezember 1980,
in geänderter Fassung am 19. Oktober 1981 [Z 150b]

[*] Prof. Dr. U. Thewalt, M. Burger

**Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm**

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* 79 (1979) 1.

[2] a) R. L. Patton, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1389; b) R. L. Patton, K. N. Raymond, *ibid.* 8 (1969) 2426; c) R. L. Patton, W. L. Jolly, *ibid.* 8 (1969) 1392.