

zuordnen. Im IR-Spektrum von 1 tritt die  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande bei  $1930\text{ cm}^{-1}$ , und damit bei niedrigeren Wellenzahlen als bei  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{ 3}$  und anderen  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexen<sup>[3]</sup>, auf; dies war aufgrund der Donoreigenschaften des Hydridions zu erwarten. In Figur 1 ist das Absorptionsspektrum der  $\text{PF}_6$ -Salze von 1 sowie von 3 und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+} \text{ 4}$  (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<sup>[4]</sup>, 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  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}]^{n+}$ -Komplexe schnell.

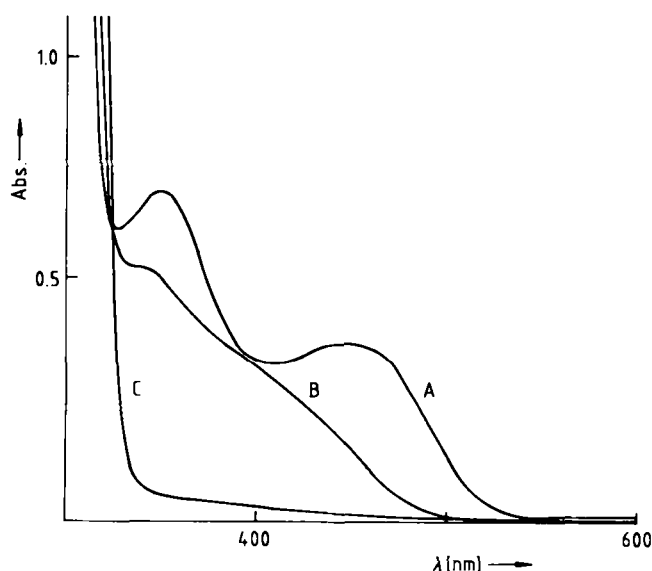
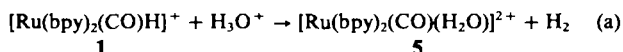


Fig. 1. Absorptionsspektren von  $1.0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$   $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen der  $\text{PF}_6$ -Salze von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+ \text{ 1}$  (A),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{ 3}$  (B) und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+} \text{ 4}$  (C).

Die Hydridokomplekationen 1 und 2 sind in organischen Solventen 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  $\text{H}_2$  und 5 [Gl. (a)]. Der Aquokomplex 5 wurde durch NMR- und UV/VIS-Spektren sowie durch eine unabhängige Synthese<sup>[5a]</sup> identifiziert,  $\text{H}_2$  wurde massenspektroskopisch nachgewiesen<sup>[5b]</sup>. 1 zersetzt sich auch in neutralen wäßrigen Lösungen; bei pH 5.1 ( $0.1\text{ M}$  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  $\text{H}_2$ -Entwicklung schnell zerfällt, legt nahe, ihn als  $\text{H}_2$ -produzierende Spezies in photokatalytischen Reaktionen zu nutzen. Es ist interessant, daß 1 aus 3 hergestellt wird, das – wie wir früher zeigten<sup>[3]</sup> – ein wichtiges Nebenprodukt bei der Synthese von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ , dem Edukt für Tensid-Derivate von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ <sup>[6a]</sup>, 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<sup>[6a, b]</sup>. 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<sup>[6c]</sup>.

**Arbeitsvorschrift:** 0.5 g  $3 \cdot \text{ClO}_4$  werden in siedendem Ethanol/Wasser (2 : 1, v/v) mit 0.5 g  $\text{NaBH}_4$ , in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach 20 min wird abgekühlt und eine wäßrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur Reaktionsmischung gegeben; während 12 h scheiden sich Kristalle ab (Ausbeute:  $0.42\text{ g} \approx 80\%$ ). Das Rohprodukt wird an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert (Eluents: Aceton) und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; die orangen Kristalle werden schließlich bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.  $1 \cdot \text{PF}_6 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.1\text{--}9.3$  (m, 2 H),  $7.2\text{--}8.6$  (m, 14 H),  $2.09$  (s, 3 H),  $-11.47$  (s, 1 H). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 275$  ( $\lg \epsilon = 4.48$ ),  $353$  (3.70),  $448$  (3.49). IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}} = 1930\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 4. Januar 1982 [Z 118]

CAS-Registry-Nummern:

$1 \cdot \text{PF}_6^-$ : 82414-89-9 / 2: 82414-90-2 /  $3 \cdot \text{ClO}_4^-$ : 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\*

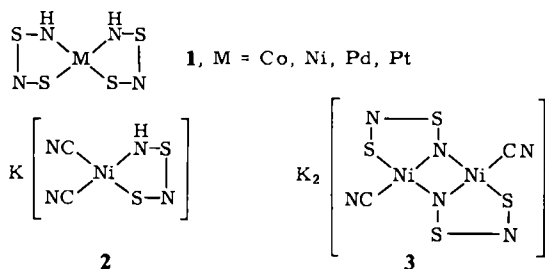
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Einkernkomplexe von  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  mit dem Chelatliganden  $[\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{NH}]^\ominus$  sind lange bekannt. Diese planaren Komplexe 1 sind stabil, intensiv farbig und haben *cis*-Konfiguration. Sie entstehen als Hauptprodukte bei der Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ <sup>[1]</sup>.

Wir konnten nun den ersten Zweikernkomplex mit dem dianionischen Chelatliganden erhalten. Er bildet sich aus 1,  $\text{M} = \text{Ni}$ , und  $\text{KCN}$  in methanolischer Lösung bei Gegenwart von  $\text{KHCO}_3$ <sup>[2]</sup>, während in alkalischerem Medium, d. h. ohne Gegenwart von  $\text{KHCO}_3$ , 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<sup>[3]</sup>. 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<sup>[2]</sup>, konnte eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden<sup>[4]</sup>.

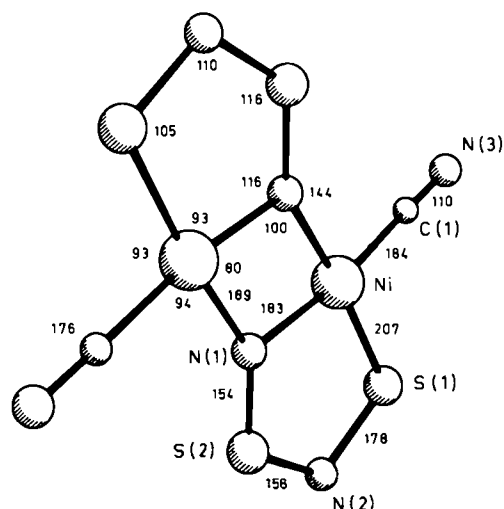


Fig. 1. Struktur des Anions von 3a. Abstände in pm. Das Ion besitzt ein Symmetriezentrum. Alle Atome mit Ausnahme von C und N der Cyanidgruppen befinden sich annähernd in einer Ebene; Abweichung der Atome der Cyanidgruppe von dieser Ebene: C 17 pm, N(3) 22 pm. NiNi-Abstand 286.2(7) pm.

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)  $\text{KHCO}_3$  werden in 100 mL Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Eindampfen der filtrierten, rotviolettten 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 ( $\approx 20$  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  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 4 mL Ethanol. Nach 2 h wird von KCl abfiltriert und die Lösung langsam eindunsten 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,  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 1035.9(3)$ ,  $b = 1630.2(5)$ ,  $c = 1450.2(4)$  pm,  $\beta = 90.55(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ . 880 Reflexe mit  $I(hkl) > 2.5\sigma(I)$ , Syntex R3,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan,  $\text{MoK}\alpha$ -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 $\text{S}_4\text{N}_4$ zu $\text{S}_2\text{N}_2$ bei Raumtemperatur: Bildung und Struktur von $(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$ \*\*

Von Ulf Thewalt\* und Maria Burger

Die kleinste cyclische  $(\text{SN})_n$ -Verbindung ist das durch Thermolyse von  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Dampf an einem Katalysator zugängliche  $\text{S}_2\text{N}_2$ , dessen Festkörperpolymerisation zu metallähnlichem  $(\text{SN})_x$  führt<sup>[1]</sup>. Es ist bekannt, daß sich bei der Umsetzung von  $\text{S}_2\text{N}_2$  mit Lewis-Säuren wie  $\text{SbCl}_5$ <sup>[2a,b]</sup> oder  $\text{BCl}_3$ <sup>[2c]</sup> isolierbare  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Addukte bilden. Überraschend haben wir nun ein bereits bei Raumtemperatur aus  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  entstehendes  $\text{S}_2\text{N}_2/\text{AlCl}_3$ -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  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  überschichtet und es dann einige Tage stehen läßt<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup> aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  als einziges Produkt den  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Komplex  $(\text{AlCl}_3)_4\text{S}_4\text{N}_4$ .

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

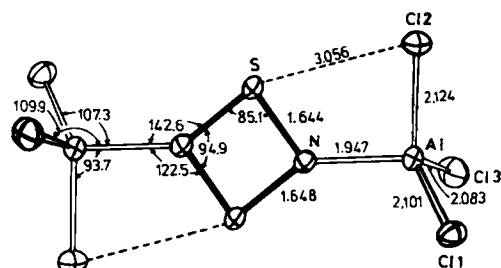


Fig. 1. Struktur des Komplexes  $(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$  im Kristall mit Abständen [Å] und Winkeln  $^\circ$ . Fehler der SN-, AlN- und AlCl-Abstände: 0.003, 0.003 bzw. 0.002 Å; Fehler der Bindungswinkel an S, N und Al: 0.2, 0.2 bzw. 0.1°. Abweichungen von der  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Ebene: Al 0.004 Å, Cl2 – 0.087 Å.

Die symmetrische Spaltung des  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Käfigs unter Bildung neutraler  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Ringe läuft offenbar dann leicht ab und läßt sich präparativ ausnutzen, wenn – erstens – eine Lewis-Säure anwesend ist, die sowohl  $\text{S}_4\text{N}_4$  als auch  $\text{S}_2\text{N}_2$  zu binden vermag, und wenn – zweitens – die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Verbindungen so sind, daß das  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Addukt auskristallisiert. Diese Voraussetzungen treffen für  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Analoges gilt auch für das System  $\text{CuCl}_2/\text{S}_4\text{N}_4$  in Acetonitril; dort läßt sich der polymere Komplex  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{N}_2$  isolieren, der ebenfalls neutrale  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Gruppen als Brückenliganden enthält<sup>[6b]</sup>.

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.