

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].

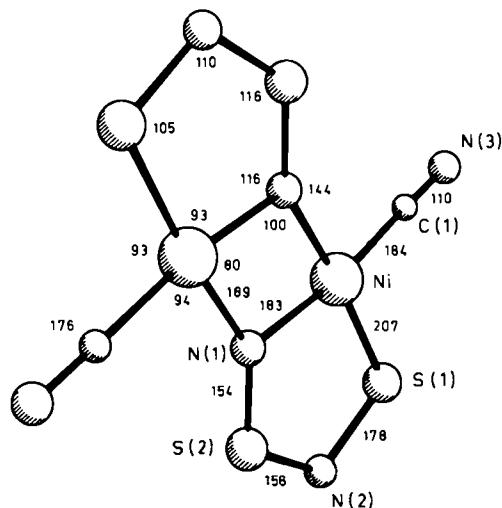


Fig. 1. Struktur des Anions von **3a**. Abstände in pm. Das Ion besitzt ein Symmetriezentrum. Alle Atome mit Ausnahme von C und N der Cyanidgruppen befinden sich annähernd in einer Ebene; Abweichung der Atome der Cyanidgruppe von dieser Ebene: C 17 pm, N(3) 22 pm. NiNi-Abstand 286.2(7) pm.

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. Griner, 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) KHCO₃ 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 (\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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 4 mL Ethanol. Nach 2 h wird von KCl abfiltriert und die Lösung langsam eingetragen gelassen. Dabei bilden sich violettschwarze, stark verwachsene Kristalle von **3a**, $F_p = 276^\circ\text{C}$.

[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, $\beta = 90.55(4)^\circ$, $Z = 2$. 880 Reflexe mit $I(hkl) > 2.5\sigma(I)$, Syntex R3, θ -2 θ -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 Kristallstrukturermittlung 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 $(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2^{**}$

Von Ulf Thewalt* und Maria Burger

Die kleinste cyclische $(\text{SN})_n$ -Verbindung ist das durch Thermolyse von S_4N_4 -Dampf an einem Katalysator zugängliche S_2N_2 , dessen Festkörperpolymerisation zu metallähnlichem $(\text{SN})_x$ führt^[1]. Es ist bekannt, daß sich bei der Umsetzung von S_2N_2 mit Lewis-Säuren wie $\text{SbCl}_5^{[2a,b]}$ oder $\text{BCl}_3^{[2c]}$ isolierbare S_2N_2 -Addukte bilden. Überraschend haben wir nun ein bereits bei Raumtemperatur aus S_4N_4 und AlCl_3 entstehendes $\text{S}_2\text{N}_2/\text{AlCl}_3$ -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 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 $\text{S}_2\text{N}_2^{[6a]}$ 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.

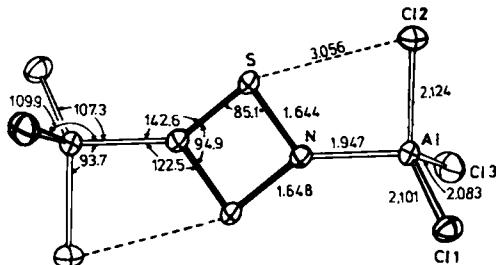


Fig. 1. Struktur des Komplexes $(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$ im Kristall mit Abständen [Å] und Winkeln [°]. Fehler der SN-, AlN- und AlCl-Abstände: 0.003, 0.003 bzw. 0.002 Å; Fehler der Bindungswinkel an S, N und Al: 0.2, 0.2 bzw. 0.1°. Abweichungen von der S_2N_2 -Ebene: Al 0.004 Å, Cl2 – 0.087 Å.

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 $\text{CuCl}_2/\text{S}_4\text{N}_4$ 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 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.

- [3] Eines der weiteren durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierten Produkte ist $S_2N^{\oplus}AlCl_4^-$.
[4] C. H. Chan, F. P. Olsen, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2836.
[5] Kristalldaten: P_{2_1}/n mit $Z=2$; Gitterkonstanten: $a=8.964(4)$, $b=9.636(7)$, $c=7.309(4)$ Å, $\beta=110.45(3)$ °. Messung mit $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71069$ Å; Struktur bis $R=0.042$ unter Benutzung aller 1030 für $\theta \leq 25^\circ$ erfaßten Reflexe verfeinert; Einheitsgewichte.
[6] a) M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3844; b) U. Thewalt, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 214.

H₂S als Promotor für die CO-Konvertierung**

Von *Virgil I. Stenberg**, *K. Raman*, *V. R. Srinivas*, *R. J. Baltisberger* und *N. F. Woolsey*

Wir fanden, daß H₂S als erster gasförmiger Promotor die CO-Konvertierung fördert. H₂S, ein Abfallprodukt bei der Reinigung von Erdgas, Rohöl oder Kohle, dient bei manchen chemischen Prozessen als Wasserstoffquelle; eine Mischung von CO und H₂S begünstigt die Kohleverflüssigung zu Ethylacetat-löslichem Material^[1]. Eine Mischung von Synthesegas und H₂S ist für die Umwandlung von Lignit zu Tetrahydrofuran-löslichem Material am besten geeignet^[2]. Um diese Effekte zu erklären, haben wir den Einfluß von H₂S auf die CO-Konvertierung bei Verflüssigungstemperaturen (425 °C) untersucht.

Tabelle 1. CO-Konvertierung in Gegenwart von H₂S. In einem 12 mL fassenden Autoklav aus Edelstahl 316 wurden jeweils 48 bar (23 mmol) CO und 0.42 g (23 mmol) H₂O 2 h bei 425 °C umgesetzt [3].

Versuch Nr.	H ₂ S [mmol]	Produkte	
		H ₂ [mmol]	CO ₂ [mmol]
1	0.00	0.43	0.46
2	1.66	5.64	5.27
3	2.50	6.71	5.92
4	3.33	5.23	4.95
5	4.17	5.59	5.54
6	5.01	5.83	5.54
7	[a]	0.70	4.20
8	[b]	9.50	9.72

[a] Metallsulfidschicht. [b] G-3-Hochtemperaturkatalysator von United Catalysts, Inc., Louisville, KY (USA), 10 Gew.-% von CO.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ohne H₂S-Zusatz bilden sich in 2 h wenig H₂ und CO₂ (Versuch 1). Zusatz von H₂S erhöht den Anteil an H₂ und CO₂ unter den gleichen Bedingungen jedoch auf etwa das 13fache (vgl. Versuche 1 und 2). Weitere Änderungen der H₂S-Konzentration beeinflussen die CO-Konvertierung nicht wesentlich (vgl. Versuche 2–6). Die Reaktionen wurden in Edelstahlautoklaven für chargenweisen Betrieb durchgeführt. Während des Betriebs in Gegenwart von H₂S bildete sich eine schwarze Metallsulfidschicht. Dieser Überzug katalysiert die CO-Konvertierung nicht so gut wie H₂S (vgl. Versuche 2–6 und 7). In Versuch 7 entstehen ungleiche Anteile an H₂ und CO₂; dies kann auf die direkte Reaktion von H₂ mit dem Metallsulfid nach Gl. (1) zurückgeführt werden.



Da CO bekanntlich mit H₂S zu COS reagiert und COS schnell von H₂O hydrolysiert wird [Gl. (2) und (3)]^[4], läßt

sich die Wirkung von H₂S durch diese beiden Gleichungen erklären.



Die thermische Zersetzung von COS in CO und S ist bekannt^[5]. Daß bei H₂S-katalysierten Reaktionen etwas mehr H₂ als CO₂ entsteht, ist vermutlich auf Zersetzung von COS in Konkurrenz zur Hydrolyse zu erklären (Versuche 2–6, Abweichung vom Molverhältnis 1:1). Versuch 8 wurde mit einem kommerziellen Hochtemperatur-Heterogenkatalysator durchgeführt. H₂S ist zwar nicht so wirkungsvoll wie dieser feste Katalysator, jedoch vielversprechend, weil es billig, pumpbar, rückgewinnbar und gasförmig ist.

Eingegangen am 2. September 1981,
in gekürzter Form am 19. Mai 1982 [Z 157]

CAS-Registry-Nummern:
H₂S: 7783-06-4 / CO: 630-08-0.

- [1] M. B. Abdel-Baset, C. T. Ratcliffe, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 25 (1980) 1.
[2] R. J. Baltisberger, V. I. Stenberg, K. J. Klabunde, N. F. Woolsey, Annual Report, DOE/FC/02101-T1, National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161.
[3] R. Van Buren, V. I. Stenberg, *Chem. Ind. (London)* 1980, 569.
[4] D. K. Beavon, DBP 2817837 (1979).
[5] G. N. Lewis, W. N. Lacey, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915) 1976.

Ferromagnetische Wechselwirkung zwischen orthogonalen „magnetischen“ Orbitalen in zweikernigen Cu^{II}Cr^{III}-Komplexen

Von *Yves Journaux*, *Olivier Kahn** und *Hubert Coudanne*

Um eine Synthesestrategie für Heterozweikernkomplexe mit intramolekularer ferromagnetischer Wechselwirkung zu entwickeln, hatten wir schon früher die Komplexe CuVO(fsa)₂en·CH₃OH^[1] und CoCu(fsa)₂en·3H₂O^[2] hergestellt [(fsa)₂en]⁴⁻ ist ein Bischelat-Ligand, der sich von der Schiff-Base 3,3'-Ethylenbis(nitrilomethylidin)disalicylsäure ableitet]. In beiden Fällen sind die „magnetischen“ Orbitale^[3] – das sind einfach besetzte Orbitale von Übergangsmetallionen, die teilweise in Richtung der umgebenden Liganden delokalisiert sind – der beiden Metallionen streng orthogonal angeordnet. Jetzt synthetisierten^[4] wir einen entsprechenden Heterozweikernkomplex, bei dem eines der Metallionen mehr als ein ungepaartes Elektron hat.

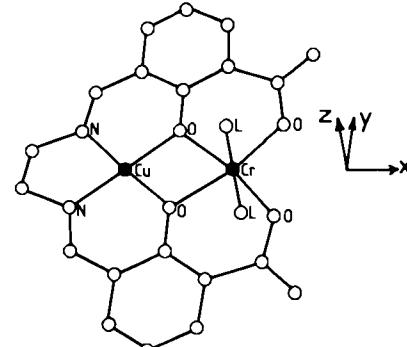


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von $[Cu^{II}Cr^{III}(fsa)_2enL_2]^+$.

- [*] Prof. Dr. O. Kahn, Y. Journaux, H. Coudanne
Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition
ERA 672, Université de Paris Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)