

2-4 enthält. Die Strukturen von 2-4 wurden röntgenographisch bestimmt<sup>[4]</sup>.

Im IR-Spektrum des rotbraunen einkernigen Dischweifel-Komplexes 2 erscheint das Muster der CO-Valenzabsorptionen (Schwerpunkt  $1979.5\text{ cm}^{-1}$ ) bei höheren Wellenzahlen als im Spektrum der Stammverbindung 1 (Schwerpunkt  $1965.3\text{ cm}^{-1}$ ). Ein entsprechender Anstieg ergibt sich auch bei den aus den  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (näherungsweise) berechneten Kraftkonstanten  $k(\text{CO})$ , die für einen Vergleich von Komplexen unterschiedlicher Symmetrie besser geeignet sind als die experimentell beobachteten CO-Valenzabsorptionen. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett-Signal des Cp-Rings in 2 gegenüber 1 zu tieferem Feld verschoben. Alle diese Daten (Tabelle 1) zeigen übereinstimmend, daß der neue Ligand  $S_2$  mehr Ladung vom Fragment  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$  abzieht als der ursprüngliche Ligand CO. Demnach ist  $S_2$  – wie andere schwefelhaltige Zweielektronenliganden (z. B.  $\text{CS}_2$  und  $\text{CS}^{[6]}$ ) – ein besserer Acceptorligand als CO.

Ein entsprechender Vergleich zwischen  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  5 ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) und dem daraus entstehenden Diselen-Komplex  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2$  6 zwingt zu dem Schluß, daß auch  $\text{Se}_2$  den Liganden CO in der Acceptorfähigkeit übertrifft (Tabelle 1).

Die Molekülstrukturen der Dichalkogen-Komplexe 2 und 6 sind mit der spektroskopisch abgeleiteten Ladungsverschiebung vom Metall zu einem „side on“-gebundenen  $E_2$ -Liganden (E=S bzw. Se) in Einklang. Der Abstand S–S' in 2 entspricht mit  $1.996(5)\text{ \AA}$  einem Wert zwischen Einfach- und Doppelbindung (vgl. S=S  $1.89\text{ \AA}$ ,  $S_8$   $2.06\text{ \AA}^{[7]}$ ); er ist kurz im Vergleich zu anderen Komplexen mit  $\eta^2$ -koordinierten  $S_2$ -Liganden ( $1.99\text{--}2.09\text{ \AA}^{[1]}$ ). Der Abstand Re–S ( $2.410(2)\text{ \AA}$ ) ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Einfachbindung), für die bei Verwendung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ( $1.52\text{ \AA}^{[8]}$ ) und  $S_8$  ( $1.03\text{ \AA}^{[7]}$ ) als Vergleichsverbindungen  $2.55\text{ \AA}$  anzunehmen ist. Nach der vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von 6 sind ebenfalls die Abstände Se–Se' ( $2.263(8)\text{ \AA}$ ) und Mn–Se ( $2.463(4)\text{ \AA}$ ) ungewöhnlich kurz, wenn man sie zu Vergleichsverbindungen (Se–Se  $2.19\text{ \AA}$  und  $\text{Se}_8$   $2.34\text{ \AA}^{[7]}$ ;  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , Mn–Mn  $2.90\text{ \AA}^{[8]}$ ) in Beziehung setzt.

In Anbetracht der kurzen  $E_2$ -Bindungslängen können die Liganden  $S_2$  und  $\text{Se}_2$  in 2 bzw. 6 als koordinationsstabilisierte Form der – unter Normalbedingungen nicht frei existierenden – Heteroolefine S=S und Se=Se aufgefaßt werden, deren Doppelbindung durch  $\pi$ -Komplexbildung gedehnt ist. Im Gegensatz zu der in neueren Arbeiten (vgl. [1]) häufig vorgeschlagenen Formulierung anionischer  $S_2^{[9]}$ - oder  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden, die den Acceptorcharakter der Dichalkogen-Liganden noch stärker betont, läßt das hier verwendete Modell mit  $S_2$  und  $\text{Se}_2$  als ungeladenen Zweielektronenliganden auch die Analogie zu den Komplexen  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$  (M=Mn, Re) mit anderen neutralen Acceptorliganden (L=CO, CS,  $\text{CS}_2^{[6]}$ ) erkennen.

Eingegangen am 1. August 1983 [Z 497]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1343–1352

[1] Übersicht: A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.

[4] Über die zweikernigen Komplexe 3 und 4 wird gesondert berichtet: M. Herberhold, D. Reiner, T. Debaerdemaecker, K. Ackermann, U. Thewalt, unveröffentlicht.

[6] M. Herberhold, M. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 194; *Chem. Ber.* 111 (1978) 2273.

[7] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., S. 571–573. Clarendon Press, Oxford 1975.

[8] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1609.

## Synthese und Struktur eines Makrocyclus mit einem Gerüst aus Arsen-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen\*\*

Von **Herbert W. Roesky\***, **Habibollah Djarrah**,

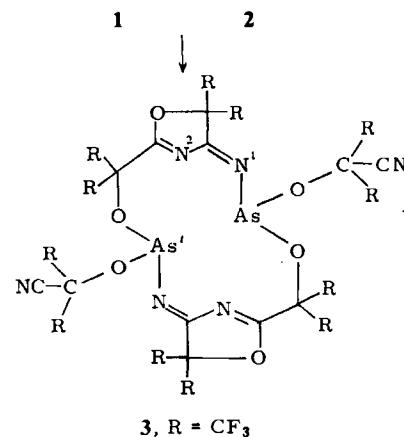
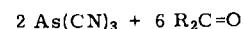
**Joachim Lucas, Mathias Noltemeyer** und

**George M. Sheldrick**

*Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet*

Makrocyclische Verbindungen mit koordinationsfähigen Gliedern sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, weil sie als Komplexbildner für Ionen und zum Fixieren kleinerer Gastmoleküle dienen können<sup>[1,2]</sup>.

Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaktion von Arsen(III)-cyanid 1 mit Hexafluoraceton 2 im Molverhältnis 1:3 überraschenderweise zur Verbindung 3 führt<sup>[3]</sup>, deren Gerüst ein vierzehngliedriger Heterocyclus ist.



In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel kristallisiert 3 als farbloses Addukt mit zwei Molekülen Dichlormethan oder Acetonitril, welche sich durch Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  bzw. erst bei  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  im Ölumpenvakuum entfernen lassen. Wie die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigte, sind im Molekül 3 zwei Arsenatome über zwei identische Brücken der Sequenz  $\text{N}^1-\text{C}-\text{N}^2-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  miteinander verknüpft; jede Brücke enthält außerdem einen Dihydrooxazolring (mit  $\text{N}^2$ ). Durch koordinative Wechselwirkung As–N<sup>2</sup> (Mittelwert des Atomabstandes 265 pm) bilden die ebenen Molekühlhälfte miteinander einen Winkel von  $90^\circ$ . Somit ist eine Seite des Moleküls durch CF<sub>3</sub>-Gruppen völlig abgeschirmt, während von der anderen Seite je ein Solvensmolekül (Acetonitril) in die Koordinationsphäre der Arsenatome aufgenommen wird (As–NCCH<sub>3</sub> 301 pm). Ein Eindringen dieser Liganden in den Makrocyclus ist aber wegen des geringen As...As'-Abstandes (437 pm) nicht möglich.

Die Struktur von 3 (vgl. Supplement) macht deutlich, daß während der Bildungsreaktion sämtliche As–C-Bindungen in 1 gespalten werden. Je zwei CN-Gruppen werden zum Aufbau des vierzehngliedrigen Ringes gebraucht, die dritte wandert zum Carbonyl-C-Atom eines exocyclicisch gebundenen Hexafluoracetonmoleküls.

Eingegangen am 4. August 1983 [Z 505]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1424–1434

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

- [1] D. J. Cram, *Science* 219 (1983) 1177.  
[2] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* 16 (1973) 1.  
[3] Arbeitsvorschrift: In die Lösung von 2.3 g (15.03 mmol) 1 in 60 mL CH<sub>3</sub>CN werden 4.0 g (24.09 mmol) 2 bei 0°C eingeleitet. Nicht sofort umgesetztes 2 wird mittels Rückflußkühlner (Trockeneis) dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt. Das Gemisch wird 3 h gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration fällt aus der auf 6°C abgekühlten Lösung ein farbloser, kristalliner Feststoff aus. Ausbeute 1.5 g (14%); Fp = 171°C. Im Addukt 3 · 2 NCCH<sub>3</sub> sind die Solvensmoleküle durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachweisbar: δ(CH<sub>3</sub>CN) = 2.0. <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN): δ = 84.2, 84.6, 85.9.

### [Ni(S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, ein homoleptischer Tetrasulfido-Nickel(II)-Komplex

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, William Clegg und George M. Sheldrick

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Existenz zahlreicher binärer und ternärer Metall-Sulfid-Mineralen mit vernetzten Strukturen lässt vermuten, daß es im allgemeinen möglich sein sollte, unter selektiven Bedingungen auch diskrete Sulfido-Komplexe und -Cluster zu erhalten (vgl. hierzu z. B. die Herstellung von [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup><sup>[1]</sup> oder [Cu<sub>3</sub>(S<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup><sup>[2]</sup>). Als Liganden kommen dafür neben S<sup>2-</sup> auch Polysulfid-Ionen S<sub>n</sub><sup>3-</sup> in Frage.

Es ist uns jetzt gelungen, [Ni(S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 1 – den ersten „binären Nickel-Schwefel“-Komplex und zugleich ersten Komplex, der nur S<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden enthält – als schwarzrotes, diamagnetisches [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>-Salz 1a zu isolieren<sup>[3,6]</sup> und durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, UV/VIS/NIR-Spektroskopie, magnetische Messungen sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) zu charakterisieren.

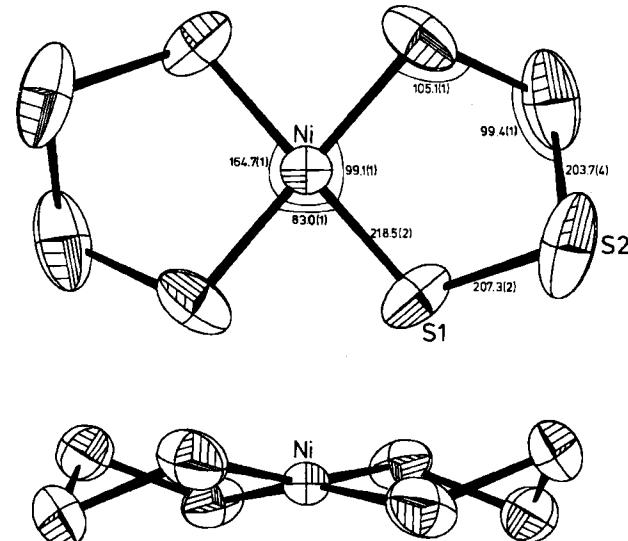


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 1 (zwei Projektionen) im Tetrathyammoniumsalz 1a (tetragonale Kristalle, Raumgruppe P4n2,  $a = 1044.8(2)$ ,  $c = 1276.2(3)$  pm,  $Z = 2$ ;  $R = 0.038$  für 1238 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4.0 \sigma(F_0)$ , Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung). Atomabstände in [pm], Bindungswinkel in [ $^\circ$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50553, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge

Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Das Anion 1 mit der Punktsymmetrie D<sub>2</sub> liegt als gewellter Spirobicyclus vor, in dem das zentrale Ni-Atom annähernd quadratisch-planar von vier S-Atomen umgeben ist.

Die Schwingungsspektren von 1a zeigen charakteristische Hauptbanden [IR (Festkörper/CsI-Preßling) bzw. Raman (Festkörper,  $\lambda_c = 647.1$  nm)] bei 480, 430, 375 ( $\nu(S_4)$ ), 280 ( $\nu_{as}(NiS_4)$ ) bzw. 480 ( $\nu_s(S_4)$ ), 293 ( $\nu_s(NiS_4)$ ), 153 cm<sup>-1</sup>. Im Festkörperelektronenspektrum [in Reflexion; Verreibung auf Cellulose] lassen sich die für einen NiS<sub>4</sub>-Chromophor (d<sup>8</sup>-Ni) charakteristischen d→d-Übergänge erkennen: 14.9 ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ), 21.3 ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ )<sup>[4]</sup>; weitere Banden bei 27.4 und 33.3 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>.

Der neue Komplex 1 erweitert die Reihe der Übergangsmetallkomplexe, welche nur Polysulfid-Liganden enthalten, nämlich S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-([Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup><sup>[1]</sup>), S<sub>4</sub><sup>2-</sup>- (1), S<sub>5</sub><sup>2-</sup>-([Pt(S<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup><sup>[1b]</sup>) oder S<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Liganden ([Cu<sub>3</sub>(S<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup><sup>[2]</sup>). Es ist unser Ziel, Bedingungen zu finden<sup>[5]</sup>, unter denen sich reine diskrete Metall-Schwefel-Aggregate, aber auch entsprechende einkernige Komplexe herstellen lassen (die ersten derartigen Spezies wurden erst kürzlich beschrieben); von besonderem Interesse sind Strukturen, die Ausschnitte aus Kristallgittern von Sulfid-Mineralen darstellen.

Eingegangen am 10. August 1983 [Z 514]

- [1] a) A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245; experimentelle Details: A. Müller, R. G. Bhattacharya, B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* 112 (1979) 778; A. Müller, R. G. Bhattacharya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 59; – b) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 851.  
[2] A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 77 (1983) 187.  
[3] Arbeitsvorschrift: In 50 mL methanolischer Ammoniumpolysulfid-Lösung (100 mL-Erlenmeyerkolben) werden unter Röhren 4 g [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>Br gelöst. Nach portionsweiser Zugabe von 2 g Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O wird kurz auf 45°C erwärmt, schnell vom Ungelösten abfiltriert, und das dunkelbraune Filtrat im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 1 h werden die schwarzglänzenden Kristalle von 1a abfiltriert und mit Isopropanol (p.a.) sowie CS<sub>2</sub> gewaschen; Ausbeute 0.9 g. – Zur Bereitung der methanolischen Ammoniumpolysulfid-Lösung leitet man 1 h einen NH<sub>3</sub>-Strom in 1 L wasserfreies Methanol (p.a.). Nach Zugabe von 100 g Schwefel (S<sub>8</sub>) wird entsprechend (1 h) H<sub>2</sub>S eingeleitet. Bei der Reaktion „löst“ sich der Schwefel nahezu vollständig auf. Der nicht „gelöste“ Teil wird abfiltriert.  
[4] Zur Zuordnung vgl. A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1968.  
[5] Geringe Unterschiede in den Herstellungsbedingungen (z. B. verschiedene Polysulfid-Konzentrationen) können zu verschiedenen Produkten führen. So erhält man z. B. aus der gleichen Lösung [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> beim Erhitzen und [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bei Raumtemperatur [1a].  
[6] Anmerkung bei der Korrektur (11. 11. 83): Die 1a entsprechende Palladiumverbindung (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd(S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] konnte inzwischen ebenfalls als schwarzglänzende Kristalle erhalten und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden.

### Die Umwandlung von Acetylen von einem Vier- in einen Zweielektronenliganden: Acetylen(carbonyl)nitrosyl-Komplexe von Wolfram\*\*

Von Helmut G. Alt\* und Heidi I. Hayen

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Verbindung [CpW(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)COMe] 1 ist ein sehr reaktiver, leicht zugänglicher Alkin-Komplex, in dem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> formal als Vierelektronenligand fungiert. Wir haben nun

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, H. I. Hayen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.