

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

Im IR-Spektrum des rotbraunen einkernigen Dischwefel-Komplexes 2 erscheint das Muster der CO-Valenzabsorptionen (Schwerpunkt 1979.5 cm<sup>-1</sup>) bei höheren Wellenzahlen als im Spektrum der Stammverbindung 1 (Schwerpunkt 1965.3 cm<sup>-1</sup>). 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 <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>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<sub>2</sub> mehr Ladung vom Fragment [CpRe(CO)<sub>2</sub>] abzieht als der ursprüngliche Ligand CO. Demnach ist S<sub>2</sub> – wie andere schwefelhaltige Zweielektronenliganden (z. B. CS<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub><sup>[6]</sup>) – ein besserer Acceptorligand als CO.

Ein entsprechender Vergleich zwischen Cp\*Mn(CO)<sub>3</sub> 5 (Cp\* = η<sup>5</sup>-Pentamethylcyclopentadienyl) und dem daraus entstehenden Diselen-Komplex Cp\*Mn(CO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 6 zwingt zu dem Schluß, daß auch Se<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-Liganden (E=S bzw. Se) in Einklang. Der Abstand S–S' in 2 entspricht mit 1.996(5) Å einem Wert zwischen Einfach- und Doppelbindung (vgl. S=S 1.89 Å, S<sub>8</sub> 2.06 Å<sup>[7]</sup>); er ist kurz im Vergleich zu anderen Komplexen mit η<sup>2</sup>-koordinierten S<sub>2</sub>-Liganden (1.99–2.09 Å<sup>[1]</sup>). Der Abstand Re–S (2.410(2) Å) ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Einfachbindung), für die bei Verwendung von Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> (1.52 Å)<sup>[8]</sup> und S<sub>8</sub> (1.03 Å)<sup>[7]</sup> als Vergleichsverbindungen 2.55 Å anzunehmen ist. Nach der vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von 6 sind ebenfalls die Abstände Se–Se' (2.263(8) Å) und Mn–Se (2.463(4) Å) ungewöhnlich kurz, wenn man sie zu Vergleichsverbindungen (Se=Se 2.19 Å und Se<sub>8</sub> 2.34 Å<sup>[7]</sup>; Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Mn–Mn 2.90 Å<sup>[8]</sup>) in Beziehung setzt.

In Anbetracht der kurzen E<sub>2</sub>-Bindungslängen können die Liganden S<sub>2</sub> und Se<sub>2</sub> in 2 bzw. 6 als koordinations-stabilisierte Form der – unter Normalbedingungen nicht frei existierenden – Heteroolefine S=S und Se=Se aufgefaßt werden, deren Doppelbindung durch π-Komplexbildung gedehnt ist. Im Gegensatz zu der in neueren Arbeiten (vgl. <sup>[1]</sup>) häufig vorgeschlagenen Formulierung anionischer S<sub>2</sub><sup>2-</sup>- oder S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden, die den Acceptorcharakter der Dichalkogen-Liganden noch stärker betont, läßt das hier verwendete Modell mit S<sub>2</sub> und Se<sub>2</sub> als ungeladenen Zweielektronenliganden auch die Analogie zu den Komplexen CpM(CO)<sub>2</sub>L (M=Mn, Re) mit anderen neutralen Acceptorliganden (L=CO, CS, CS<sub>2</sub><sup>[6]</sup>) 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. Debaerdemaeker, 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.

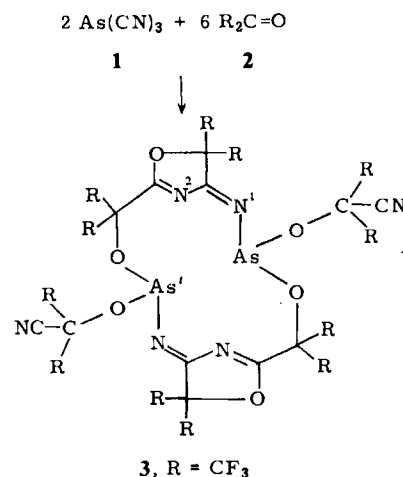
## Synthese und Struktur eines Makrocyclus mit einem Gerüst aus Arsen-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen\*\*

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°C bzw. erst bei 100–110°C im Ölpumpenvakuum entfernen lassen. Wie die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigte, sind im Molekül 3 zwei Arsenatome über zwei identische Brücken der Sequenz N<sup>1</sup>–C–N<sup>2</sup>–C–O miteinander verknüpft; jede Brücke enthält außerdem einen Dihydrooxazolring (mit N<sup>2</sup>). Durch koordinative Wechselwirkung As–N<sup>2</sup> (Mittelwert des Atomabstandes 265 pm) bilden die ebenen Molekülhälften miteinander einen Winkel von 90°. 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 Koordinationssphäre 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 exocyclisch 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 Rückflußkühler (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 3·2NCCH<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> oder [Cu<sub>3</sub>(S<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>). Als Liganden kommen dafür neben S<sup>2-</sup> auch Polysulfid-Ionen S<sub>n</sub><sup>2-</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.

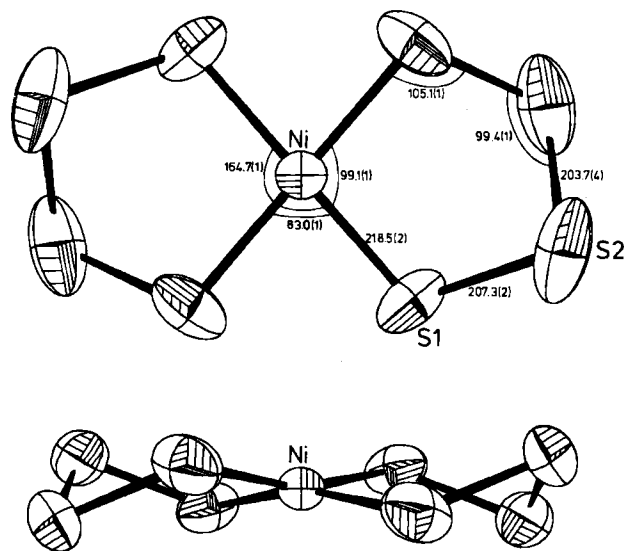


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1** (zwei Projektionen) im Tetraethylammoniumsalz **1a** (tetragonale Kristalle, Raumgruppe P<sub>4</sub>n<sub>2</sub>, *a* = 1044.8(2), *c* = 1276.2(3) pm, *Z* = 2; *R* = 0.038 für 1238 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4.0 σ(*F*<sub>0</sub>)), MoK<sub>α</sub>-Strahlung). Atomabstände in [pm], Bindungswinkel in [°]. 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, λ<sub>e</sub> = 647.1 nm)] bei 480, 430, 375 (ν(S<sub>4</sub>)), 280 (ν<sub>as</sub>(NiS<sub>4</sub>)) bzw. 480 (ν<sub>s</sub>(S<sub>4</sub>)), 293 (ν<sub>s</sub>(NiS<sub>4</sub>)), 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 (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>A<sub>2g</sub>), 21.3 (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>B<sub>1g</sub>)<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. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* 112 (1979) 778; A. Müller, R. G. Bhattacharyya, 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 Rühren 4 g [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]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(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 Virelektronenligand 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.