

- [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 CH₃CN 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 NCCH₃ sind die Solvensmoleküle durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbar: δ(CH₃CN) = 2.0. ¹⁹F-NMR (CH₃CN): δ = 84.2, 84.6, 85.9.

[Ni(S₄)₂]²⁻, 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 [Mo₂(S₂)₆]²⁻^[1] oder [Cu₃(S₆)₃]³⁻^[2]). Als Liganden kommen dafür neben S²⁻ auch Polysulfid-Ionen S_n³⁻ in Frage.

Es ist uns jetzt gelungen, [Ni(S₄)₂]²⁻ 1 – den ersten „binären Nickel-Schwefel“-Komplex und zugleich ersten Komplex, der nur S₄²⁻-Liganden enthält – als schwarzrotes, diamagnetisches [(C₂H₅)₄N]⁺-Salz 1a zu isolieren^[3,6] und durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, UV/VIS/NIR-Spektroskopie, magnetische Messungen sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) zu charakterisieren.

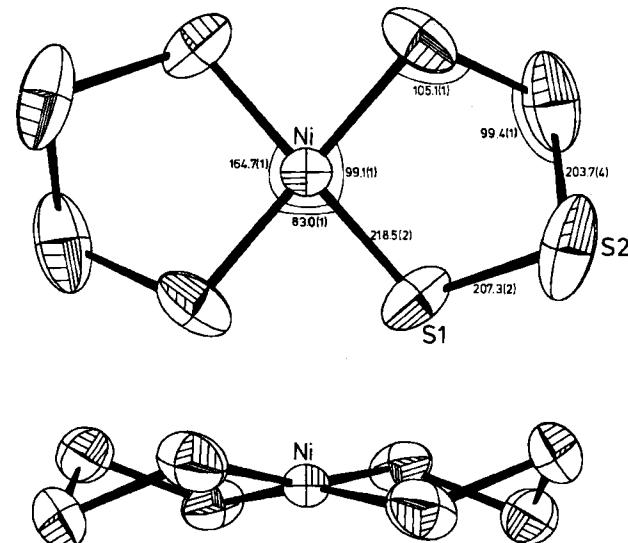


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 1 (zwei Projektionen) im Tetrathyammoniumsalz 1a (tetragonale Kristalle, Raumgruppe P4n2, $a = 1044.8(2)$, $c = 1276.2(3)$ pm, $Z = 2$; $R = 0.038$ für 1238 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4.0 \sigma(F_0)$, Mo_{Kα}-Strahlung). Atomabstände in [pm], Bindungswinkel 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 D₂ 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⁻¹. Im Festkörperelektronenspektrum [in Reflexion; Verreibung auf Cellulose] lassen sich die für einen NiS₄-Chromophor (d⁸-Ni) charakteristischen d→d-Übergänge erkennen: 14.9 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$), 21.3 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$)^[4]; weitere Banden bei 27.4 und 33.3 10³ cm⁻¹.

Der neue Komplex 1 erweitert die Reihe der Übergangsmetallkomplexe, welche nur Polysulfid-Liganden enthalten, nämlich S₂²⁻-([Mo₂(S₂)₆]²⁻^[1]), S₄²⁻- (1), S₅²⁻-([Pt(S₅)₃]²⁻^[1b]) oder S₆²⁻-Liganden ([Cu₃(S₆)₃]³⁻^[2]). Es ist unser Ziel, Bedingungen zu finden^[5], 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 [(C₂H₅)₄N]₂Br gelöst. Nach portionsweiser Zugabe von 2 g Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O 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 CS₂ gewaschen; Ausbeute 0.9 g. – Zur Bereitung der methanolischen Ammoniumpolysulfid-Lösung leitet man 1 h einen NH₃-Strom in 1 L wasserfreies Methanol (p.a.). Nach Zugabe von 100 g Schwefel (S₈) wird entsprechend (1 h) H₂S 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 [Mo₂(S₂)₆]²⁻ beim Erhitzen und [Mo₂(S₂)₆]²⁻ bei Raumtemperatur [1a].
[6] Anmerkung bei der Korrektur (11. 11. 83): Die 1a entsprechende Palladiumverbindung (Et₄N)₂[Pd(S₄)₂] 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

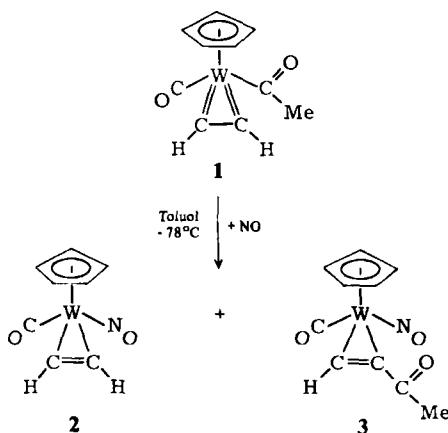
Die Verbindung [CpW(CO)(C₂H₂)COMe] 1 ist ein sehr reaktiver, leicht zugänglicher Alkin-Komplex, in dem C₂H₂ formal als Vierelektronenligand fungiert. Wir haben nun

[*] 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.

gefunden, daß 1 mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluollösung bei -78°C augenblicklich die beiden monomeren Nitrosyl(alkin)-Komplexe 2 (51%) und 3 (9%) bildet, die sich durch Säulenchromatographie trennen lassen.



[2, IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1985$, $\nu(\text{NO}) = 1605$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1723 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$; MS: m/z 333 (M^+) bezogen auf ^{184}W ; $\text{Fp} = 142\text{--}146^{\circ}\text{C}$. – 3, IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2008$, $\nu(\text{NO}) = 1602$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1700$, $\nu(\text{C=O}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$; MS: m/z 375 (M^+) bezogen auf ^{184}W ; bei Raumtemperatur ölig]. Gegenüber 1 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Acetylenliganden in 2 und 3 zu hohem Feld ($\Delta\delta \approx 4$ bzw. 80 ppm) verschoben, wie es bei einem Übergang von einem Vier- zu einem Zweielektronenliganden zu erwarten ist. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Zunahme der Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{H})$ ($\approx 220 \text{ Hz}$) und $^2J(\text{C},\text{H})$ ($\approx 22 \text{ Hz}$) in 2 und 3 im Vergleich zu 1 oder $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}]^{[2]}$. In Einklang damit ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, während die $\nu(\text{NO})$ -Bande im typischen Bereich terminaler Dreielektronen-Nitrosylliganden auftritt. Bei 2 und 3 werden erstaunlich hohe Barrieren für die Rotation des C_2H_2 -Liganden um die Wolfram-Alkin-Bindungssachse gefunden: Im Gegensatz zum analogen Chromkomplex $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}]$ ($\Delta G^+ = 55.9 \text{ kJ/mol}$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}^{[4]}$) ergibt sich für 2 und 3 aus temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen $\Delta G^+ > 90 \text{ kJ/mol}$. Wir nehmen daher für 2 und 3 Metalla-cyclopropen-Grenzstrukturen an, wie sie aus demselben Grund auch für $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{alkin})\text{H}]$ (alkin = substituiertes Acetylen) postuliert werden^[5]. Die Bildung von Metalla-cyclopropenderivaten wird auch durch die Beobachtung von $^2J(\text{W},\text{H})$ -Kopplungen (7.3 und 9.2 bzw. 6.1 Hz) im $^1\text{H-NMR}$ - sowie $^1J(\text{W},\text{C})$ -Kopplungen (51 und 32 bzw. 48 und 15 Hz) und $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen ($\approx 228 \text{ Hz}$) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gestützt, die einen signifikanten Anteil einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung anzeigen. ΔG^+ eignet sich demnach nicht als alleiniges Kriterium, um ein Alkin formal als Zwei- oder Vierelektronenligand zu klassifizieren. Unsere spektroskopischen Befunde werden durch Berechnungen nach der EHMO-Methode glänzend bestätigt^[9]: Für den Acetylenliganden in $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}]$ resultiert eine Rotationsbarriere um die Metall-Alkin-Bindungssachse von 146 kJ/mol. Als Konformation niedrigster

Energie wurde eine Orientierung des Alkinliganden vorhergesagt, bei der die $-\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse und die Metall-CO-Achse nicht mehr in einer Ebene liegen, sondern um 20° verdreht sind^[10]. Als Ursache wird das im Vergleich zu CO bessere π -Acceptorverhalten des NO-Liganden angesehen.

Die hier beschriebene Synthese von 2 und 3 ist auch in präparativer Hinsicht bemerkenswert: Es war bisher nicht gelungen, die Stammverbindung $[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}]$ durch photoinduzierten Austausch eines CO-Liganden in Derivate des Typs $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]$ ($\text{L} = \text{Alken, Alkin}$) umzuwandeln.

Eingegangen am 18. August,
in veränderter Fassung am 5. Oktober 1983 [Z 520]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1364–1370

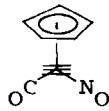
- [2] C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.
- [4] M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 413.
- [5] J. A. Labinger, J. Schwartz, J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4009.
- [9] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
- [10] Im Gegensatz dazu zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}]$, daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse des Alkinliganden und die W-CO-Achse nahezu parallel zueinander sind und in einer Ebene liegen: H. G. Alt, U. Thewalt, unveröffentlicht.

Struktureller Zusammenhang von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Übergang vom Raumnetz zur Schicht

Von Werner Urland* und Ulrich Schwanitz-Schüller

In den Hydraten der Lanthanoidtrichloride $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nd} - \text{Lu}$) findet man das komplexe Kation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{\oplus}[1]$. Bei der Umsetzung von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit wasserhaltigem $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entsteht die neue Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[6]}$. Die Struktur dieser Verbindung (Fig. 1) wird ebenfalls durch das Kation $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{\oplus}$ bestimmt. Die Anordnung der komplexen Kationen entspricht einem zweidimensionalen Ausschnitt der $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Struktur, wobei Cl^{\ominus} -Ionen und nunmehr auch H_2O -Moleküle die Kationen verbrücken. Diese Schichten werden durch eingebaute $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^{\oplus}$ -Ionen getrennt; die ursprüngliche Struktur von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde formal zerschnitten. Als Schnittstelle ist das verbrückende Cl^{\ominus} -Ion (Cl(2) in Fig. 1) anzusehen, das statt einer vorher verzerrt oktaedrischen nun eine bemerkenswert einseitige Koordination aufweist. Das Cl(2)-Anion befindet sich außerhalb eines verzerrten Tetraeders von Wassermolekülen, seine „freie Seite“ ist der Schicht aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^{\oplus}$ zugewandt.

Der Übergang vom Raumnetz zur Schicht erfordert eine Änderung der Zusammensetzung. Pro $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{\oplus}$ -Einheit verdoppelt sich die Zahl der verbrückenden Cl^{\ominus} -Ionen. Außerdem bilden sich Lücken in der Schicht, die durch Wassermoleküle besetzt werden. Diese stabilisieren offenbar das einseitig koordinierte, verbrückende Cl(2). Die Orientierung der H_2O -Moleküle deutet auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin, darunter auch Wechselwirkungen zu den Cl^{\ominus} -Ionen. Eine solche Vernetzung



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Urland, U. Schwanitz-Schüller
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80