

- [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.

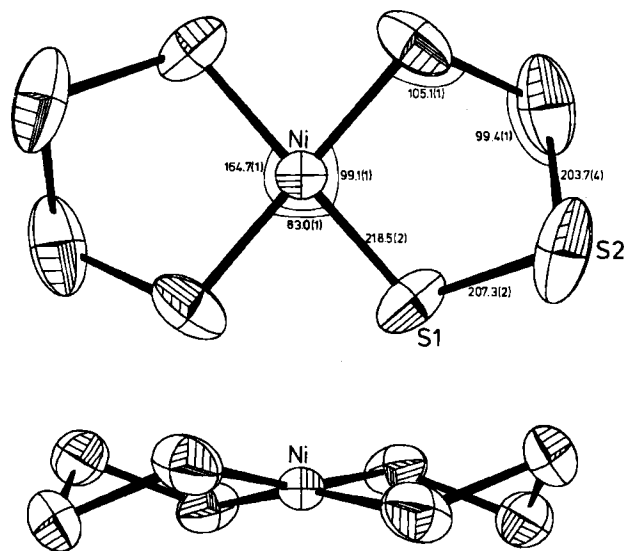


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1** (zwei Projektionen) im Tetraethylammoniumsalz **1a** (tetragonale Kristalle, Raumgruppe P<sub>4</sub>n<sub>2</sub>, a=1044.8(2), c=1276.2(3) pm, Z=2; R=0.038 für 1238 unabhängige Reflexe (F<sub>0</sub>>4.0σ(F<sub>0</sub>)), MoK<sub>α</sub>-Strahlung). 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>), 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

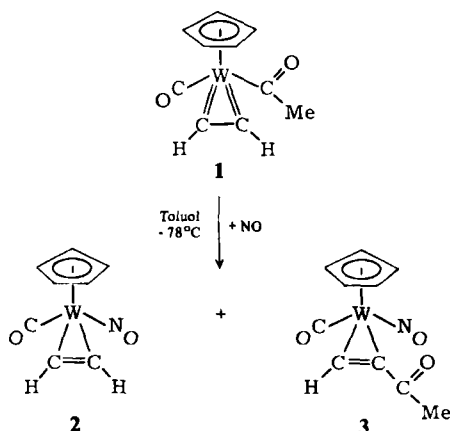
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

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.

gefunden, daß 1 mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluollösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  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  $^{184}\text{W}$ ; Fp =  $142-146^{\circ}\text{C}$ . - 3, IR (THF):  $\nu(\text{CO})=2008$ ,  $\nu(\text{NO})=1602$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})=1700$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})=1650\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ; MS:  $m/z$  375 ( $M^+$ ) bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ; bei Raumtemperatur ölig. Gegenüber 1 sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Liganden um die Wolfram-Alkin-Bindungsachse gefunden: Im Gegensatz zum analogen Chromkomplex  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}]$  ( $\Delta G^\ddagger = 55.9\text{ kJ/mol}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}^{[4]}$ ) ergibt sich für 2 und 3 aus temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen  $\Delta G^\ddagger > 90\text{ kJ/mol}$ . Wir nehmen daher für 2 und 3 Metallacyclopropen-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 Metallacyclopropenderivaten 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- $\sigma$ -Bindung anzeigen.  $\Delta G^\ddagger$  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 EOMO-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-Bindungsachse von  $146\text{ kJ/mol}$ . 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  $20^{\circ}$  verdreht sind $^{[10]}$ . Als Ursache wird das im Vergleich zu CO bessere  $\pi$ -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

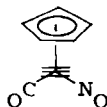
- [2] C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.  
[4] M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 413.  
[5] J. A. Labinger, J. Schwartz, J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4009.  
[9] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.  
[10] Im Gegensatz dazu zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}]$ , 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 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{[1]}$ . 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  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[6]}$ . Die Struktur dieser Verbindung (Fig. 1) wird ebenfalls durch das Kation  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{[1]}$  bestimmt. Die Anordnung der komplexen Kationen entspricht einem zweidimensionalen Ausschnitt der  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Struktur, wobei  $\text{Cl}^-$ -Ionen und nunmehr auch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle die Kationen verbrücken. Diese Schichten werden durch eingebaute  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ -Ionen getrennt; die ursprüngliche Struktur von  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde formal zerschnitten. Als Schnittstelle ist das verbrückende  $\text{Cl}^-$ -Ion ( $\text{Cl}(2)$  in Fig. 1) anzusehen, das statt einer vorher verzerrt oktaedrischen nun eine bemerkenswert einseitige Koordination aufweist. Das  $\text{Cl}(2)$ -Anion befindet sich außerhalb eines verzerrten Tetraeders von Wassermolekülen, seine „freie Seite“ ist der Schicht aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$  zugewandt.

Der Übergang vom Raumnetz zur Schicht erfordert eine Änderung der Zusammensetzung. Pro  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{[1]}$ -Einheit verdoppelt sich die Zahl der verbrückenden  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Außerdem bilden sich Lücken in der Schicht, die durch Wassermoleküle besetzt werden. Diese stabilisieren offenbar das einseitig koordinierte, verbrückende  $\text{Cl}(2)$ . Die Orientierung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle deutet auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin, darunter auch Wechselwirkungen zu den  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Eine solche Vernetzung



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