

- [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 Rückflußkühlung (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-Minerale 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.

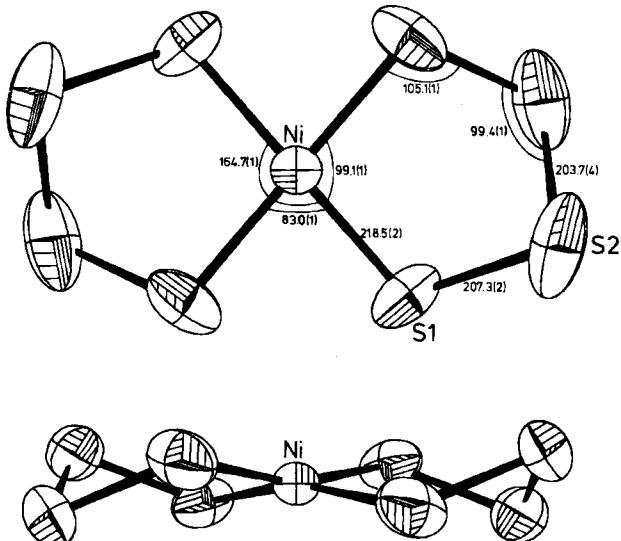


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 1 (zwei Projektionen) im Tetraethylammoniumsalz 1a (tetragonale Kristalle, Raumgruppe P4n2,  $a = 1044.8(2)$ ,  $c = 1276.2(3)$  pm,  $Z = 2$ ;  $R = 0.038$  für 1238 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4.0 \sigma(F_0)$ , Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung). Atomabstände in [pm], Bindungswinkel in [°]. 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 Rühren 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 Ungleichen 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 Vierlektronenligand 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.