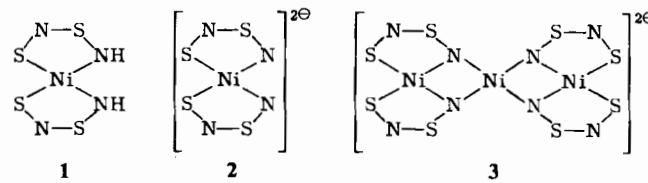


[Ph₄P₂]Ni₃N₈S₈], ein neuartiger Dreikernkomplex mit Schwefel-Stickstoff-Liganden**

Von Johannes Weiss*

Durch Einwirkung von Alkalien auf den violetten, planaren Komplex [Ni(HN₂S₂)₂] 1 lassen sich braune bzw. rote Salze mit den Anionen [Ni(HN₂S₂)(N₂S₂)]²⁻ bzw. [Ni(N₂S₂)₂]²⁻ 2 erhalten^[1]. 2 kann nun seinerseits wieder als zweizähniger Ligand Komplexe bilden. So entsteht z. B. mit Ni²⁺ das Anion 3, ein Dreikernkomplex, in dem zwei Einheiten von 2 über ein weiteres Nickelatom miteinander verbunden sind.



Isoliert wurde 3 als stabiles, schwarzes Tetraphenylphosphoniumsalz [Ph₄P₂]Ni₃N₈S₈]²⁺ 4. Dieses war zunächst unerwartet beim Versuch entstanden, aus dem nur schlecht kristallisierenden Kaliumsalz mit dem Anion 2^[1] durch Umsetzung mit Ph₄PBr ein besser kristallisierendes Salz mit größerem Kation herzustellen. Das dabei primär gebildete K[Ph₄P₂]Ni₃N₈S₈] wandelte sich beim Umkristallisieren aus Acetonitril in 4 um. Gezielt lässt sich 4 aus 1 und NiCl₂ herstellen^[2]. Die Verbindung 4 ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich schlecht in Methanol oder Aceton, besser in Acetonitril. Säurezugabe zu diesen rotbraunen Lösungen bewirkt sofort Zersetzung unter Rückbildung von 1.

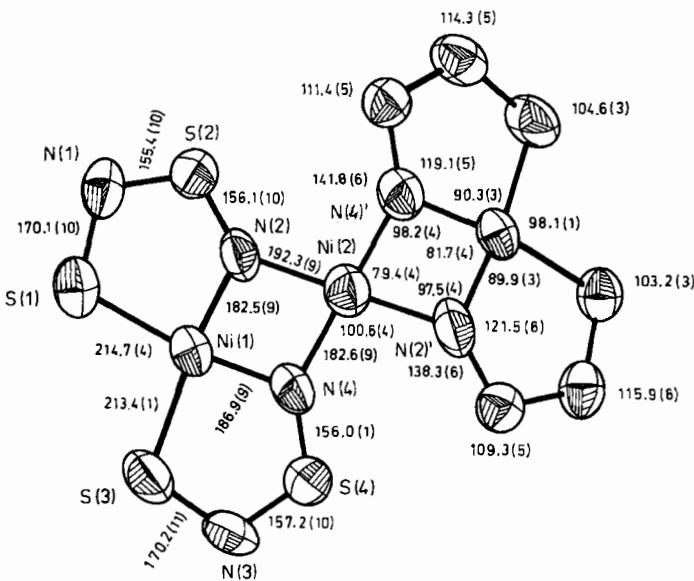


Abb. 1. Struktur des Anions 3 im Kristall des Tetraphenylphosphoniumsalzes 4. In der linken Hälfte des zentrosymmetrischen Anions sind die Bindungsängen [pm], in der rechten die Bindungswinkel [$^{\circ}$] angegeben. Raumgruppe P_{2_1}/a , $a = 1332.8(10)$, $b = 1419.5(5)$, $c = 1390.0(6)$ pm, $\beta = 93.04(3)$, $Z = 2$; 2271 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, $R = 0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50752, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[*] Prof. Dr. J. Weiss

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 15. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. - 14. Mitteilung: H. Martan, J. Weiss, *Acta Crystallogr. C39* (1983) 959.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des zentrosymmetrischen Anions 3. Ni(2) besetzt ein Symmetriezentrum, die Umgebung dieses zentralen Ni-Atoms ist somit planar. Die Abweichungen der Atome des einzelnen „Liganden“ von einer ausgleichenden Ebene sind gering, diese Ebenen sind jedoch zur Koordinationsebene von Ni(2) um jeweils 17° geneigt. Bindungslängen und -winkel im Liganden [Ni(N₂S₂)₂]²⁻ sind gegenüber denen im Molekül 1^[3] kaum verändert. Lediglich der Winkel S(1)-Ni(1)-S(3) ist um 8° vergrößert, der Winkel N(2)-Ni(1)-N(4) um 11° verkleinert.

Eingegangen am 20. Oktober,
ergänzt am 16. Dezember 1983 [Z 597]

[1] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 165.

[2] Arbeitsvorschrift: 1 g 1 und 0.5 g NiCl₂·6H₂O werden unter Erwärmen in 100 mL Methanol gelöst, unter Rühren werden dann langsam 2.9 g Ph₄P₂OH in 50 mL Methanol zugetropft. Ohne weitere Wärmezufuhr wird noch 1 h gerührt. Der grün-schwarze Niederschlag (2.1 g) wird abfiltriert, mit 200 mL Acetonitril zum Sieden erhitzt, die Lösung abgesaugt und nach dem Abkühlen im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einigen Stunden bilden sich ca. 680 mg kleine, dunkle, luftbeständige Kristalle, $F_p = 245-247^{\circ}\text{C}$.

[3] K. F. Mayer, J. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1999.

Kronenether-Metallkomplex-Wechselwirkung in der zweiten Koordinationssphäre: Additionsverbindungen aus kationischen Rhodiumkomplexen und Dibenzo-[3n]kronen- n **

Von Howard M. Colquhoun, Simon M. Doughty, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Dibenzo-Kronenether des Typs DB₃nC_n ($n = 6-12$) bilden stabile Addukte mit [Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺, in denen der Ligand 2,2'-Bipyridin (bpy) als π -Acceptor an Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit den Benzolringen (π -Donoren) beteiligt ist^[1]. Bei Strukturuntersuchungen an 1:1-Addukten aus DB₃nC_n-Rezeptoren^[2] und den Rhodium(I)-Komplexen^[2] [Rh(cod)(NH₃)₂]⁺ sowie [Rh(nbd)(NH₃)₂]⁺ haben wir jetzt gefunden, daß im Falle der Kronenether DB₂₄C₈ und DB₃₀C₁₀ auch die Liganden 1,5-Cyclooctadien (cod) oder Norbornadien (nbd) eine Anordnung bevorzugen, bei der sie sandwichartig von den beiden Benzolringen des Rezeptormoleküls umgeben sind. Die stereochemischen Verhältnisse geben sich in ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden für den Lösungszustand zu erkennen und werden durch Röntgen-Strukturanalysen^[3] an kristallinen PF₆-Salzen^[2] der Addukte bestätigt (vgl. Abb. 1 und 2). Die bemerkenswerten Struktureigenschaften der Rezeptoren sind daher unter einem allgemeineren Aspekt zu betrachten, als wir zunächst vermutet hatten^[1].

Von den gemeinsamen Merkmalen dreier röntgenographisch untersuchter Additionsverbindungen (vgl. Abb. 1 und 2) seien hervorgehoben: (a) Die beiden *cis*-NH₃-Liganden sind ausnahmslos über einem Strang des cyclischen Polyethers gespreizt; auch die Kristallstrukturen von [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB₃nC_n]²⁺ ($n = 8, 10$)^[1] zeigen dieses

[*] Dr. J. F. Stoddart, S. M. Doughty
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. H. M. Colquhoun
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC, Runcorn
Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (United Kingdom) unterstützt.