

3,63 (10); 2,68 (8); 2,36 (4); 2,22 (1); 2,19 (1); 2,08 (2); 2,00 (7); 1,89 (5); 1,71 (1); 1,68 (2); 1,64 (1); 1,55 (5); 1,43 (1); 1,26 (2).

Die pyknometrisch bestimmte Dichte bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in Toluol beträgt $6,13\text{ g/cm}^3$.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 927]

[1] J. Tillack u. R. Kaiser, Angew. Chem. 80, 286 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 294 (1968).

[2] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[3] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959); J. Tillack, Z. analyt. Chem. 239, 81 (1968).

Optisch aktives 2-Methylazaferrocen^[**]

Von K. Bauer, H. Falk und K. Schlögl^[*]

Unsymmetrisch disubstituierte Metallocene gehören der Punktgruppe C_1 an, sind daher chiral und können in optisch aktiver Form erhalten werden^[1]. Diese Symmetriebedingung gilt auch für homoannular monosubstituierte Azaferrocene, die somit gleichfalls in Antipoden spaltbar sein sollten. Dies ließ sich jetzt am 2-Methylazaferrocen (1) beweisen.



(-)-(2R)-(1)

Racemisches (1) wurde aus dem K-Salz von 2-Methylpyrrol und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ in Dioxan mit 45% Ausbeute als Öl erhalten^[2]. Elementaranalyse, NMR-Spektrum [CDCl_3 , Methylprotonen bei $\delta = 2,32$, Ringprotonen bei 5,34 (1H), 4,50 (2H) und 4,22 (5H)] und Massenspektrum^[3] [$m/e = 201$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{FeN}^+$), 186 ($\text{M}-\text{CH}_3^+$), 135 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeN}^+$), 121 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$) und 80 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$)] beweisen die Struktur (1).

Bei der Umsetzung von (1) mit der äquimolaren Menge (-)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure in Äthanol fiel ein amorpher Niederschlag aus; Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge ergab ein kristallines, ziemlich instabiles Salz, das zweimal aus Aceton umkristallisiert wurde. Daraus ließ sich linksdrehendes (1) gewinnen: $[\alpha]_D^{20} = -62^\circ$ ($c = 0,04$, Cyclohexan)^[4], $\text{Fp} = 42-52^\circ\text{C}$; aus der Mutterlauge der Salzkristallisation erhielt man (+)-(1), $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$.

ORD, CD und UV-Spektrum von (-)-(1) sind in Abbildung 1 wiedergegeben. In 0,1 N Salzsäure oder bei Zusatz von BF_3

oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ werden bei unveränderter Drehungsrichtung und ziemlich konstanter Lage der Cotton-Effekte die $\Delta\epsilon$ -Werte erhöht: (1) in Äther, $-0,15$ (515 nm) und $+0,15$ (445 nm); (1) in 0,1 N HCl, $-0,19$ (496 nm) und $+0,20$ (421 nm); (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther, $-0,31$ (500 nm) und $+0,32$ (435 nm) (vgl. Abb. 1).

Die ORD-Kurve von (1) entspricht weitgehend jener von α -Äthynyl- bzw. α -Cyan-methylferrocen (2) bzw. (3)^[5], also Verbindungen, in denen gleichfalls keine Konformationsbeiträge (von Substituenten) zur optischen Aktivität möglich sind (vgl. [1]).

Diese Analogie zusammen mit der Tatsache, daß Salzbildung (Protonierung oder BF_3 -Addukt) die Aktivität der „Metallocenbande“ bei etwa 430 nm erhöht, spricht dafür, daß der Ringstickstoff gegenüber Methyl hinsichtlich der Störung des Metallocenchromophors ebenso dominiert^[6] wie $\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $\text{C}\equiv\text{N}$ in (2) bzw. (3).

Demnach scheint die Annahme berechtigt, daß in (-)-(1), (-)-(2) und (-)-(3) mit jeweils positiven Cotton-Effekten um 440 nm identische Chiralitäten vorliegen, und somit (-)-(1) [in Analogie zu (-)-(2), (-)-(3) und (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure]^[5] die gezeigte absolute Konfiguration (2R)^[1] besitzt.

Eingegangen am 9. Dezember 1968 [Z 910]

[*] Prof. Dr. K. Schlögl, Dr. H. Falk und cand. chem. K. Bauer Organisch-chemisches Institut der Universität A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[1] K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. 6, 479 (1966); Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1967, Bd. 1, S. 39.

[2] Zur Synthese von Azaferrocen und Dimethylderivaten in Benzol vgl. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi u. W. H. Stubbs, J. organometallic Chem. 1, 471 (1964). Verwendung von Dioxan erhöht auch beim Azaferrocen die Ausbeute von 22 auf 36%.

[3] Dr. G. Schaden und Dr. H. Egger danken wir für die Aufnahme bzw. Interpretation des Massenspektrums. Zum Massenspektrum von Azaferrocen vgl. F. Seel u. V. Sperber, J. organometallic Chem. 14, 405 (1968).

[4] Die optische Reinheit von (1) ist damit nicht bekannt. Eine vorsichtige Schätzung (30–40%) scheint aufgrund eines Vergleiches der $\Delta\epsilon$ -Werte um 430 nm (Metallocenbande) [1] von (1) und solchen Verbindungen möglich, die wie (2), (3) oder Methylferrocen- α -carbonsäure hinsichtlich der Ursache der optischen Aktivität ähnlich sind.

[5] G. Haller u. K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 603 (1967).

[6] Die $\Delta\epsilon$ -Werte von (1) und seinen Salzen sind den (Mol)refraktionen von N_{arom} , NH^+ und $\text{N} \cdot \text{BF}_3$ annähernd linear proportional; das Dipolmoment von Azaferrocen in Cyclohexan beträgt $2,06 \pm 0,05\text{ D}$ (eigene Messung).

Sind β -Diketon-Metallkomplexe aromatisch?^[1]

Von M. Kuhr und H. Musso^[*]

Den Metallchelaten von β -Diketonen wird seit langem eine benzoide Resonanz $\text{A} \leftrightarrow \text{A}'$ ^[2] und damit ein gewisser aromatischer oder quasi-aromatischer Charakter zugesprochen^[3]. Zahlreiche Versuche, diese Eigenschaft wie beim Benzol aus der Lage des NMR-Signals für am Chelatring in dessen

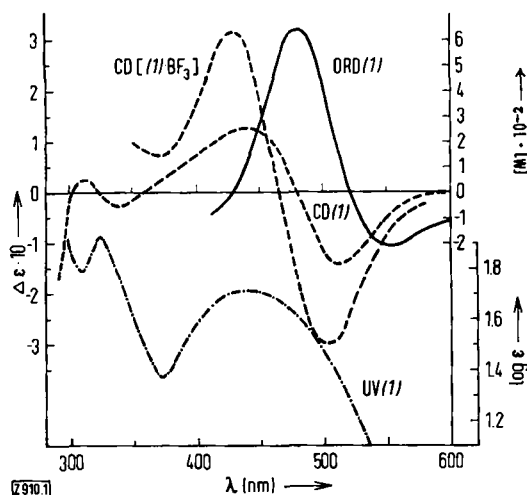
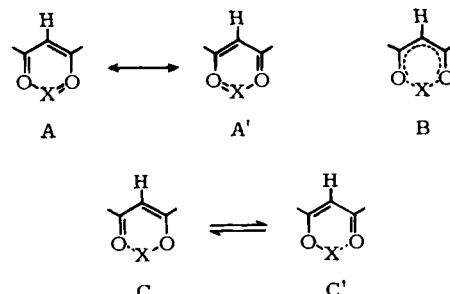
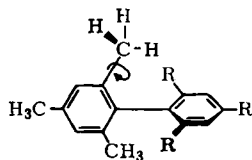


Abb. 1. ORD, CD und UV-Spektrum von (1) in Cyclohexan, CD von (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther.

Ebene gebundene Protonen abzuleiten, werden unterschiedlich interpretiert [4–6].

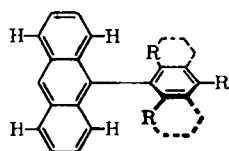
Die Schwingungsspektren isotopensubstituierter 2,4-Pentandion-Komplexe (Acetylacetonate) sehr verschiedener Metalle zeigen an, daß in Lösung und im Kristall ein vollständiger Bindungsausgleich vorliegt (A oder B), daß aber in der Enolform des 2,4-Pentandions ($X = H$) dieses wie in $C \equiv C'$ nicht der Fall ist [1,7].

Um eindeutig zu klären, ob in den Komplexen eine cyclische Konjugation der sechs π -Elektronen über das Metallatom hinweg stattfindet oder nicht, haben wir solche Derivate des 2,4-Pentandions untersucht, bei denen Protonen nicht in der Ringebene, sondern über dem Chelatring angeordnet sind. Die Verschiebung des Signals solcher Protonen im NMR-Spektrum zu höherem Magnetfeld ist ein sicheres Anzeichen für den aromatischen Charakter [8].



(1), $R = H$

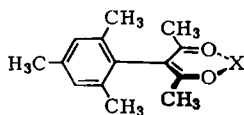
(2), $R = CH_3$



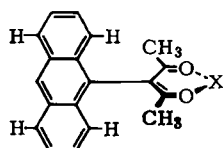
(3), $R = H$

(4), $R = CH_3$

(5), Bianthryl



(6), $X = H, K, Na, Li,$
 Be, Al, Pd, Co



(7), $X = H, K,$
 Li, Be, Pd

Aus den Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ (in ppm; vgl. Tabelle 1) der *o*- und *p*-Methylgruppen in den 1H -NMR-Spektren von Phenylmesitylen (1) (0,30), Bimesityl (2) (0,45) und 9-Mesitylanthracen (3) (0,78) sowie der 1,8- und 4,5-Wasserstoffatome von 9-Phenylantracen (3) ($\sim 0,45$), (4) (0,70) und 9,9'-

Bianthryl (5) (1,10) geht hervor, daß man beim Vorliegen eines aromatischen Ringes unterhalb dieser Protonen eine Verschiebungsdifferenz von ca. 0,5 ppm zu erwarten hat. Die beobachteten Unterschiede in diesen Modellen (0,30 bis 1,10 ppm) beruhen einmal auf den etwas verschiedenen mittleren Verdrillungswinkeln der beiden aromatischen Systeme zueinander, zum anderen darauf, daß die 1,8-Anthrylprotonen in (3), (4) und (5) über dem anderen Ring besser fixiert sind als die Protonen der rasch rotierenden CH_3 -Gruppen in (1), (2) und (4), bei denen nur der Mittelwert für die Verschiebung günstiger und ungünstiger Lagen angezeigt wird; zuletzt ist natürlich auch die Elektronendichte im Phenyl-, Mesityl- und mittleren Anthrylring verschieden.

Die analogen Verschiebungsdifferenzen im 3-Mesityl- und 3-Anthryl-2,4-pentandion – (6), $X = H$ und (7), $X = H$ – sind vergleichsweise gering. Da nun diese Differenzen in den Metallkomplexen sehr verschiedener Stabilität von (6) ($X = K, Na, Li, Be, Al, Pd, Co$) und (7) ($X = K, Li, Be, Pd$) gegenüber den Wasserstoffverbindungen ($X = H$) und den freien Anionen ($X = K$ in DMSO) nicht deutlich zunehmen, haben solche Chelate keine für Aromaten typische magnetische Anisotropie und sind daher nicht aromatisch.

Zum gleichen Ergebnis kommt Daltrozzo auf anderem Wege [9]. Den Ausdruck „quasi-aromatisch“ [3, 10] sollte man im Zusammenhang mit derartigen Systemen besser meiden, denn nicht überall wird darunter „nicht-aromatisch“ verstanden.

Es erscheint reizvoll, auf gleiche Weise den Bindungszustand weiterer Metallkomplexe und anderer fünf- und sechsgliedriger Chelate und Heterocyclen abzutasten (z. B. [11–13]), denn die von uns benutzte Methode ist gegen polare und sonstige Effekte offensichtlich weniger anfällig als die Lage der Signale von Protonen in der Ringebene [6].

(6) und (7) ($X = H$) liegen nach Aussage der NMR-Spektren praktisch vollständig enolisiert vor. Diese Verbindungen wurden aus Jodmesitylen bzw. 9-Bromanthracen und dem Chromkomplex des 3-Brom-2,4-pentandions durch Erhitzen mit Kupferpulver (4 Std., $240^\circ C$) und anschließende saure Hydrolyse erhalten: (6), $X = H$: $Fp = 83^\circ C$, Ausbeute 40%; (7), $X = H$: $Fp = 182^\circ C$, Ausbeute 7%. Obwohl die Ullmann-Reaktion als klassische Methode zur Verknüpfung aromatischer Ringe bekannt ist, wird sie hier benötigt, um das Beweismaterial gegen einen aromatischen Charakter der Metallkomplexe von (6) und (7) zu liefern.

Eingegangen am 14. November 1968 [Z 923]

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen einiger Protonen der 2,4-Pentandion-Derivate (δ in ppm) [a].

	Lösungs- mittel	Mesityl-		Anthryl-		$\Delta\delta$
		<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	H 1,8 [b]	H 4,5 [b]	
Mesitylen	CDCl ₃	2,25	—	—	—	0,00
(1)	CDCl ₃	1,86	2,16	—	—	0,30
(2)	CDCl ₃	1,88	2,33	—	—	0,45
(6), $X=H$	CDCl ₃	2,09	2,29	—	—	0,20
	DMSO	2,06	2,25	—	—	0,19
$X=K$	DMSO	2,03	2,20	—	—	0,17
$X=Na$	DMSO	2,08	2,21	—	—	0,13
$X=Li$	DMSO	2,08	2,22	—	—	0,14
$X=Be$	CDCl ₃	2,16	2,30	—	—	0,14
$X=Al$	CDCl ₃	2,15	2,28	—	—	0,13
$X=Co^{III}$	CDCl ₃	2,13	2,29	—	—	0,16
$X=Pd$	CDCl ₃	2,07	2,29	—	—	0,22
Anthracen	CDCl ₃	—	—	7,95	—	0,00
(3)	CDCl ₃	—	—	$\sim 7,10$	7,55	$\sim 0,45$
(4)	CDCl ₃	1,68	2,46	—	—	0,78
				7,32	8,02	0,70
(5)	CDCl ₃	—	—	7,10	8,20	1,10
(7), $X=H$	CDCl ₃	—	—	7,89	7,94	0,05
	DMSO	—	—	7,50	7,60	0,10
$X=K$	DMSO	—	—	7,41	7,48	0,07
$X=Li$	DMSO	—	—	8,03	8,16	0,13
$X=Be$	CDCl ₃	—	—	7,99	8,11	0,12
$X=Pd$	CDCl ₃	—	—	7,98	8,06	0,08

[a] Varian A 60, TMS als interner Standard ($\pm 0,02$ ppm).

[b] Schwerpunkte der A- bzw. A- und D-Teile der A₂B₂- bzw. ABCD-Multipletts.

[*] Dipl.-Chem. M. Kuhr und Prof. Dr. H. Musso
Abteilung für Chemie der Universität Bochum und
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] VI. Mitteilung über organische Metallkomplexe. – V. Mitteilung: H. Junge u. H. Musso, Spectrochim. Acta A 24, 1219 (1968).

[2] M. Calvin u. K. W. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 67, 2003 (1945); R. E. Martell u. M. Calvin: Die Chemie der Metallchelateverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 149, 157, 160.

[3] J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby u. W. S. Trahanovsky, Chem. and Ind. 1960, 1213; J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963); J. P. Collman, Angew. Chem. 77, 154 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 132 (1965).

[4] J. P. Fackler, Progr. inorg. Chem. 7, 374 (1966).

[5] Für den aromatischen Charakter: J. P. Collman, R. L. Marshall u. W. L. Young, Chem. and Ind. 1962, 1380; R. E. Hester, ibid. 1963, 1397; W. L. Young, Dissertation Abstr. 26 B, 1358 (1967).

[6] Gegen den aromatischen Charakter: R. H. Holm u. F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. 80, 5658 (1958); J. A. S. Smith u. E. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1749; R. C. Fay u. N. Serpone, J. Amer. chem. Soc. 90, 5701 (1968).

[7] H. Musso u. H. Junge, Chem. Ber. 101, 801 (1968).

[8] J. A. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956); C. E. Johnson u. F. A. Bovey, ibid. 29, 1012 (1958).

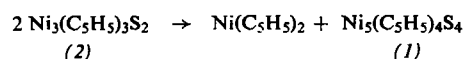
[9] E. Daltrozzo u. K. Feldmann, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 182 (1967); E. Daltrozzo, persönliche Mitteilung.

- [10] D. M. G. Lloyd u. D. R. Marshall, *Chem. and Ind.* 1964, 1760.
 [11] H. C. Smitherman u. L. N. Ferguson, *Tetrahedron* 24, 923 (1968).
 [12] A. Trestian, H. Niculesco-Majewska, I. Bally, A. Barabas u. A. T. Balaban, *Tetrahedron* 24, 2499 (1968).
 [13] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, *Chem. Ber.* 101, 1594 (1968).

$\text{Ni}_5(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{S}_4$, ein fünfkerniger Nickelkomplex mit einem planar-quadratisch koordinierten Nickel(0)-Atom**

Von H. Vahrenkamp und L. F. Dahl^[*]

In Fortsetzung unserer Versuche^[1] zur Darstellung des dem $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ ^[2] elektronisch äquivalenten $\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{S}$ isolierten wir jetzt $\text{Ni}_5(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{S}_4$ (1) bei der Zersetzung von $\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{S}_2$ (2) in ätherischer Lösung. Die Gleichung



gibt die wahrscheinliche Stöchiometrie der Reaktion wieder und macht auch verständlich, warum als Hauptprodukte der Umsetzung von $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ (3) mit Schwefel $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Nickelsulfide erhalten werden, denn analoge Abspaltung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus (1) würde schließlich zu $[\text{Ni}_3\text{S}_4]_x$ führen. Eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte (1), bestätigte den vorhergesagten drastischen Einfluß von Valenzelektronen auf die Struktur von (2) und stützte so weiterhin die vor kurzem für Übergangsmetall-Cluster vorgeschlagenen Bindungsvorstellungen^[1,3].

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Zelldimensionen sind: $a = 7,870 \pm 0,005$, $b = 12,704 \pm 0,007$, $c = 11,661 \pm 0,007$ Å; $\beta = 99^\circ 52' \pm 1'$; $d_{\text{ber.}} = 1,97$, $d_{\text{gef.}} = 1,96$ gcm⁻³ (Flotationsmethode). Auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (General Electric) wurden 838 beobachtete sowie 274 unbeobachtete und pseudo-unbeobachtete ($I < 2\sigma(I)$) Reflexe mit Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Strukturbestimmung folgte der Symbolischen Additions-Methode^[4], die Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen; bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren nur für die Nickelatome resultierten ein konventioneller R_1 - und ein gewogener mittlerer R_2 -Wert von je 6,7%.

Kristallines (1) besteht aus diskreten Molekülen (Abb. 1). Die Raumgruppensymmetrie verlangt, daß jedes der beiden Moleküle in der Elementarzelle mindestens $C_i(1)$ -Symmetrie mit dem zentralen Nickelatom jeweils in einem Symmetriezentrum hat. Unter der Annahme zylindrischer Symmetrie für die C_5H_5 -Liganden hat das ganze Molekül jedoch nahezu $D_{2h}(2/m\ 2/m\ 2/m)$ -Symmetrie. Die fünf Nickel- und vier Schwefelatome bilden zwei verzerrte trigonale Ni_3S_2 -Bipyramiden. Indem es die beiden Bipyramiden verknüpft, er-

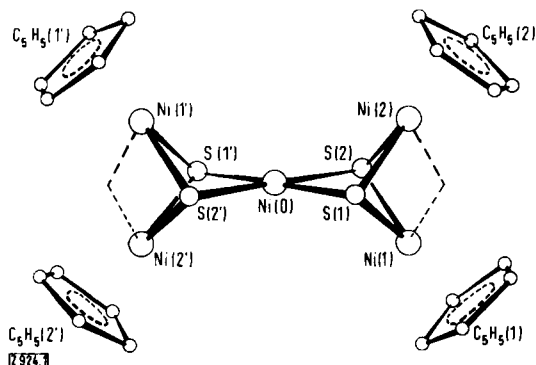


Abb. 1. Molekulare Konfiguration von $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2]_2\text{Ni}$.

hält das ausgezeichnete zentrale Nickelatom eine planar-quadratische Koordination mit den vier Schwefelatomen. In Übereinstimmung mit der anschaulichen Formel $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2]_2\text{Ni}$ und der pseudo- D_{2h} -Geometrie sind die wichtigsten molekularen Dimensionen: 1. ein bindender $\text{Ni}(1)-\text{Ni}(2)$ -Abstand von $2,495 (\pm 0,003)$ Å und zwei gleich große nichtbindende Abstände $\text{Ni}(0)-\text{Ni}(1)$ und $\text{Ni}(0)-\text{Ni}(2)$ von je $2,979 (\pm 0,002)$ Å; 2. sechs kristallographisch unabhängige $\text{Ni}-\text{S}$ -Abstände, die alle auf $\pm 0,01$ Å dem Mittelwert $2,18$ Å entsprechen; 3. äquivalente Abstände $\text{Ni}-\text{C}$ und $\text{C}-\text{C}$ von durchschnittlich $2,14$ bzw. $1,43$ Å; 4. zwei äquivalente $\text{Ni}(1)-\text{S}-\text{Ni}(2)$ -Winkel von $69,9$ und $70,0^\circ$ sowie vier äquivalente $\text{Ni}(0)-\text{S}-\text{Ni}(1 \text{ oder } 2)$ -Winkel im Bereich $86,0-86,3^\circ$; 5. die Winkel in der $\text{Ni}(0)\text{S}_4$ -Ebene $\text{S}(1)-\text{Ni}(0)-\text{S}(2) = 82,1^\circ$ und $\text{S}(1)-\text{Ni}(0)-\text{S}(2') = 97,9^\circ$ (alle Winkel $\pm 0,1^\circ$).

Das $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2]\text{Ni}_{1/2}$ -Fragment, eine Molekülhälfte von (1), und dessen chemische Vorstufe (2) sind in Bezug auf ihre Gesamtkonfiguration und ihre praktisch gleichen $\text{Ni}-\text{S}$ - und $\text{Ni}-\text{C}$ -Abstände sehr ähnlich. Der herausragende Unterschied ist, daß die regulär trigonal-bipyramidale Ni_3S_2 -Baueinheit in (2) drei gleiche lange $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Abstände ($2,801 \pm 0,005$ Å) hat im Gegensatz zum deutlich verzerrt trigonal-bipyridalen $[\text{Ni}_2\text{S}_2]\text{Ni}_{1/2}$ -Fragment mit einem viel kürzeren bindenden und zwei deutlich längeren nichtbindenden $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Abständen. Da das zentrale $\text{Ni}(0)$ -Atom in (1) an keines der vier anderen chemisch äquivalenten Nickelatome gebunden ist, sind zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse statt eines Ni_5 -Clustersystems zwei $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2$ -Einheiten anzunehmen, die nur über das $\text{Ni}(0)$ -Atom verknüpft sind; diese beiden identischen Einheiten (in denen jedes Schwefelatom als Zwei-Elektronen-Donor fungiert und zwei freie Elektronenpaare hat) gehören zum $\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2$ -Strukturtyp, der durch die elektronisch äquivalenten und strukturanalogen Komplexe (3)^[5] und $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ^[6] (4) repräsentiert wird. Die Struktur der $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2$ -Einheit mit ihrem verbrückten nicht-planaren Ni_2S_2 -System ist der von (4) sehr ähnlich^[6]. Die Tatsache, daß aus den spitzen Brückenwinkeln und dem $\text{Co}-\text{Co}$ -Abstand von $2,56$ Å in (4) auf eine lokalisierte $\text{Co}-\text{Co}-\sigma$ -Bindung geschlossen werden muß^[6], ist in Übereinstimmung mit der Zuordnung einer $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Elektronenpaarbindung in der $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2$ -Einheit, durch die jedes Nickelatom eine abgeschlossene Elektronenschale erreicht. Im Vergleich zu (3)^[5] ($2,36$ Å) und $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ ^[5] ($2,33$ Å) ist der $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Abstand mit $2,495$ Å in der $\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2$ -Einheit erwartungsgemäß etwas länger, denn es konnte gezeigt werden^[7], daß die Metall-Metall-Bindungslängen in ligandverbrückten Komplexen hauptsächlich von der Größe und Elektronegativität der Brückenatome abhängen. Durch σ -Bindung über je ein freies Elektronenpaar der vier Schwefelatome erhält das zentrale $\text{Ni}(0)$ -Atom ebenfalls eine abgeschlossene Elektronenschale ohne direkte Wechselwirkung mit den anderen vier Nickelatomen. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer planar-quadratischen Koordination für ein vierbindiges nullwertiges Nickelatom, welches normalerweise tetraedrische Komplexe bildet (vgl. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[8] und 1,5-Cyclooctadien-durochinon-nickel^[9]).

Die Veränderungen der $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Abstände beim Übergang von (2) nach (1) lassen sich anschaulich mit dem bereits für (2)^[1] benutzten qualitativen MO-Schema begründen. Im zuletztgenannten Komplex wird die „effektive“ $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindung zwischen allen drei Nickelatomen von nur einem stark bindenden Elektron bewirkt, das sich in einem delokalisierten Nickel-Symmetrie-Orbital befindet; der beobachtete sehr große $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindungsabstand ist die experimentelle Stütze für diese schwache $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindung in (2). Formaler Ersatz eines C_5H_5 -Ringes durch zwei Schwefelatome hebt nicht nur die Entartung der Metallorbitale im Ni_3S_2 -System auf, sondern verringert vor allem die Zahl der antibindenden Elektronen um Eins. Daher ist die Gesamtdifferenz zwischen besetzten bindenden und antibindenden Niveaus (von denen angenommen wird, daß sie ihre Bindungswirkung gegenseitig aufheben) nun zwei findende Elektronen. Die Lokalisierung dieses bindenden Elektronenpaares zwischen den