

[Ni₄(SC₃H₇)₈Br] und [Ni₄(SC₃H₇)₈I]: gemischtvalente Nickelthiolate mit ganzzahligen bzw. gebrochenen Metalloxidationsstufen **

Von Thomas Krüger, Bernt Krebs* und Gerald Henkel*

Professor Peter Sartori zum 60. Geburtstag gewidmet

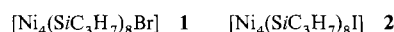
Thiolato- und Sulfidothiolato-Komplexe von zweiwertigem Nickel sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften auf großes Interesse gestoßen. Nach der Entdeckung von nickelhaltigen Enzymen mit partieller Schwefelkoordination am Nickel haben die Untersuchungen von Thiolaten wichtige Impulse erhalten^[1-3].

Über den Aufbau von Nickelzentren in Enzymen ist noch sehr wenig bekannt, doch scheinen nach den Ergebnissen röntgenabsorptionsspektroskopischer Untersuchungen in nickelhaltigen Hydrogenasen und in CO-Dehydrogenasen einkernige Zentren vorzuliegen, in denen das Nickelatom annähernd planar von bis zu vier Cysteinschwefelatomen umgeben ist. Beide Enzymklassen katalysieren Redoxprozesse, wobei für die Nickelatome Oxidationsstufen zwischen 0 und +IV diskutiert werden^[1-3]. Deshalb sollten die elektrochemischen Eigenschaften von Nickel-Schwefel-Komplexen wichtig für das Verständnis der Funktionsweise dieser Enzyme sein.

Wir haben kürzlich über den gemischtvalenten Sulfidothiolatonickel-Komplex [Ni₈S(SC₄H₉)₉]⁻ berichtet, in dem Nickel die mittlere Oxidationsstufe +1.25 hat^[4]. Dabei konnte erstmals gezeigt werden, daß gesättigte Alkanthiolatoliganden Nickel unter milden Bedingungen reduzieren und in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren können.

Auch gelingt die reversible Oxidation von mehrkernigen Thiolatonickel-Komplexen, wenn diese cyclische Moleküle der allgemeinen Formel [Ni_n(SR)_{2n}] (n = 4-6) sind^[5,6]. Sie enthalten im Gegensatz zu den offenkettigen Komplex-Anionen der Zusammensetzung [Ni_n(SR)_{2n+2}]²⁻ (n = 2, 3 und 6) keine terminal gebundenen Thiolatoliganden, die bei Potentialen im Bereich von ca. -200 bis -400 mV irreversibel oxidiert werden^[5,7].

Wir berichten nun über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **1** und **2**, die durch direkte Um-



setzung von [Ni₄(SiC₃H₇)₈] mit den entsprechenden Halogenen hergestellt werden können. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in Kristallen von **1** und **2** eindimensional-unendliche Ketten vor, die aus individuellen, entlang der Ni-X-Achse periodisch aufgereihten [Ni₄(SiC₃H₇)₈X]-Molekülen (X = Br, I) bestehen^[8]. Ihr Aufbau leitet sich von den bekannten vierkernigen Neutralkomplexen [Ni₄(SiC₃H₇)₈]^[4], [Ni₄(SC₆H₁₁)₈]^[9] und [Ni₄(SC₅H₉NMe)₈]^[10] mit kristallographischer C₂-Symmetrie (idealisiert D_{2d}) ab, in denen die Nickelatome ein etwas verzerrtes Quadrat bilden und die Mitten der Seitenflächen eines tetragonalen Prismas aus Schwefelatomen besetzen. Dadurch entstehen quadratisch-planare Ni-S-Koordinationszentren, die aufgrund einer leichten Stauchung des Prismas und repulsiver Ni...Ni-Wechselwirkungen allerdings

etwas verzerrt sind. Bei der chemischen Oxidation von [Ni₄(SiC₃H₇)₈] zu **1** oder **2** bleibt das Ni-S-Gerüst und die Anordnung der Thiolatoliganden im Prinzip erhalten. Diese Reaktion ist formal eine oxidative Addition eines Halogenradikals an eines der vier Nickelatome, das dadurch als Ni³⁺ mit einer axialen Bindung zum Halogenatom anzusehen ist. Dabei bleibt die zweizählige Achse der Ausgangsverbindung erhalten (Abb. 1).

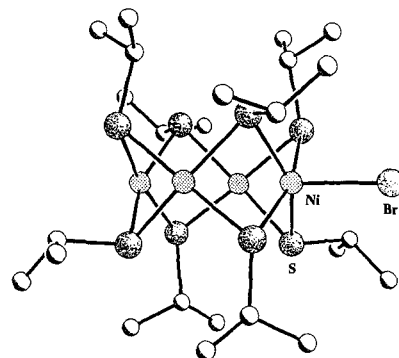


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (ohne H-Atome). Weiße Kugeln = C-Atome, regelmäßig punktierte Kugeln = Ni-Atome, schattierte Kugeln = S-Atome, große, leicht punktierte Kugel = Br-Atom.

Das Elektronenspektrum von [Ni₄(SiC₃H₇)₈] in Dichlormethan weist Absorptionen bei 264, 340 und 427 nm auf. Sie sind in den Spektren der Komplexe **1** und **2**, vielleicht als Folge einer Zersetzung, als Schultern zu erkennen. Als charakteristisches Merkmal taucht bei den halogenierten Derivaten eine intensive Bande bei 292 (**1**) bzw. 296 nm (**2**) auf, die auch das Spektrum der elektrochemisch oxidierten Verbindung beherrscht.

Die Moleküle ordnen sich bei der Kristallisation des Bromderivats zu eindimensional-unendlichen Ketten entlang der zweizähligen Drehachsen der Raumgruppe C_{2/c} an. Dabei kommt es zu sekundären Bindungen zwischen den Halogen- und den formal zweiwertigen Nickelatomen benachbarter Moleküle. Die resultierenden Ni³⁺...Br...Ni²⁺-Brücken sind unsymmetrisch (Ni-Br 2.530(3), Ni...Br 3.018(3) Å) und liefern keine Anhaltspunkte für gebrochene Oxidationsstufen der beteiligten Nickelatome.

In kristallinem **2** wird dagegen ein (fast) vollständiger Ausgleich der Bindungslängen in den Halogenbrücken beobachtet. Hier liegt offensichtlich ein Bindungsmechanismus vor, der die beiden an der Brücke beteiligten Nickelatome praktisch ununterscheidbar macht, so daß ein Elektron zwischen diesen vollständig delokalisiert ist (Abb. 2). In der Ni^{2.5+}...I...Ni^{2.5+}-Brücke von **2** deuten auch die Ni-I-Bindungslängen mit 2.878(3) und 2.824(3) Å auf gebrochene Oxidationsstufen der beteiligten Nickelatome. Eine mögliche Fehlordnung der Iodatome liegt nicht vor, da die Atome der Brücke in Richtung der Bindungsachse mit sehr ähnlichen Amplituden (Ni3: 0.203 Å; Ni2: 0.216 Å; I: 0.212 Å) schwingen.

Die kettenförmige Anordnung der Moleküle im Kristall wird offenbar stabiler, wenn ein geringer Teil der oxidierten Moleküle durch halogenfreie Spezies ersetzt ist. In Kristallen von **1** ist dabei statistisch etwa jedes achte Molekül, in Kristallen von **2** etwa jedes siebte ausgetauscht^[8].

Die nach unserer Kenntnis einzige, bereits bekannte Nickel-Schwefel-Verbindung mit ähnlich symmetrischen, aber etwas längeren Ni-I-Ni-Brücken (2.928 und 2.940 Å) im Kristall ist der gemischtvalente Dithioacetatkomplex [Ni₂(S₂CCH₃)₄I]^[11]. Hier sind die beiden Nickelatome bei

[*] Prof. Dr. G. Henkel

Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. T. Krüger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

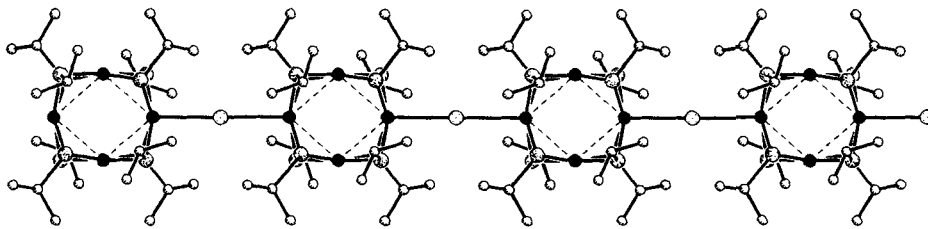


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome). Punktierte Kugeln = I-Atome, weiße Kugeln = C-Atome, schwarze Kugeln = Ni-Atome, schattierte Kugeln = S-Atome.

annähernd parallelen NiS_4 -Ebenen nur 2.514 Å voneinander entfernt, so daß direkte elektronische Wechselwirkungen über d_{z^2} -Orbitale begünstigt sein sollten. Vergleichbare direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen sind in **1** und **2** jedoch nicht möglich, da die Abstände zwischen den entsprechenden Nickelatomen mit 4.121 Å in **1** und 4.111 Å in **2** viel zu lang für derartige Interaktionen sind.

Die außergewöhnlichen Verhältnisse in diesen beiden Komplexen ermöglichen nun erstmals den direkten Vergleich der Bindungsgeometrien gemischtvalenter Systeme mit lokalisierten $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Zuständen auf der einen und delokalisierten $\text{Ni}^{2.5+}/\text{Ni}^{2.5+}$ -Zuständen auf der anderen Seite.

Die Oxidation von $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$ zu **1** und **2** wirkt sich zunächst in ganz charakteristischer Weise auf das Nickel-Schwefel-Gerüst aus. Das in der Ausgangsverbindung beobachtete Quadrat aus Nickelatomen wird in Richtung der zweizähligen Achse des Komplexes zu einer Raute gestreckt, die in **1** durch die lokalisierten Oxidationszustände stärker verzerrt ist als in **2**. Gleichzeitig verlängern sich die Kanten um ca. 0.06 Å auf durchschnittlich 2.731 (1) und 2.728 Å (2).

Interessant ist auch, daß die mittleren Nickel-Schwefel-Bindungslängen in einfacher Weise von der Oxidationsstufe der Metallatome abhängen. Die mittleren Ni-S-Bindungslängen nehmen dabei Werte von 2.210 Å für Ni^{2+} (in **1** und **2**), 2.236 Å für $\text{Ni}^{2.5+}$ (in **2**) und 2.255 Å für Ni^{3+} (in **1**) an. Für zweiwertiges Nickel findet man daher die gleichen Werte wie in der Ausgangsverbindung^[4]. Wir führen die mit steigender Oxidation des Metallzentrums beobachtete und zunächst ungewöhnlich erscheinende Zunahme der Nickel-Schwefel-Bindungslängen auf die graduelle Verstärkung der Bindung eines zusätzlichen axialen Liganden zurück.

Arbeitsvorschriften

1 und **2**: Zu einer Lösung von 0.84 g (1 mmol) $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$ in 20 mL CH_2Cl_2 wird langsam unter starkem Rühren eine Lösung von 0.20 g Br_2 oder 0.32 g I_2 (2.5 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die entstandene braunviolette (Br_2) oder grünbraune (I_2) Lösung abfiltriert und innerhalb von 2–3 Tagen langsam zur Trockene eingeengt. In beiden Fällen wird ein Konglomerat von $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$ -Kristallen (schwarz, tetragonal nadelig) und $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8\text{X}]$ (X = Br, I, schwarz, hexagonal tafelig) erhalten.

Eingegangen am 10. August 1991 [Z. 4861]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137594-54-8; **2**, 137594-55-9; $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$, 118458-91-6; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]$, 115707-92-1; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_{10}]$, 115707-94-3; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_{12}]$, 137594-56-0; $[\text{Ni}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$, 97316-44-4; $[\text{Ni}_6(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})_7]^{2-}$, 116663-38-8; $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8\text{X}]$, 15941-30-7; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8\text{X}]$, 115817-74-8; $[\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_{10}\text{X}]$, 10327-49-8; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_{12}\text{X}]$, 15941-29-4.

[1] *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, Weinheim, 1988.

[2] C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry* **1987**, 26, 4901, zit. Lit.

[3] R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 297.

[4] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 61.

[5] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769, zit. Lit.

[6] Cyclovoltammetrie (CH_2Cl_2 , Pt-Elektrode vs. SCE, 0.05 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4][\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$, $E_{1/2} = 0.64$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 160$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} =$

0.96; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]$, $E_{1/2} = 0.53$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 140$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.03$; $[\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_{10}]$, $E_{1/2} = 0.62$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 110$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.59$; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_{12}]$, $E_{1/2} = 0.63$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 230$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.25$.

[7] Cyclovoltammetrie (CH_3CN , Pt-Elektrode vs. SCE, 0.05 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4][\text{Ni}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$, $E_{\text{ox,irr}} = -0.37$ V; $[\text{Ni}_6(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})_7]^{2-}$, $E_{\text{ox,irr}} = -0.24$ V.

[8] Kristallstrukturanalysen: Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 290 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung. – **1**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 24.195(8)$, $b = 9.668(4)$, $c = 19.923(7)$ Å, $\beta = 123.30(3)^\circ$, $V = 3895.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.562$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.36$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.03 \times 0.30 \times 0.30$ mm³, ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 3061 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0542$ (0.0632) für 1941 beobachtete Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), 170 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(\text{H}) = 0.08$), Besetzungsfaktor für Br frei (0.88), ein Skalierungsfaktor. – **2**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 24.383(6)$, $b = 9.812(3)$, $c = 19.897(6)$ Å, $\beta = 123.67(2)^\circ$, $V = 3962.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.614$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.08$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.04 \times 0.28 \times 0.28$ mm, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 3101 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0726$ (0.0698) für 2115 Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), 170 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(\text{H}) = 0.08$), Besetzungsfaktor für I frei (0.85), ein Skalierungsfaktor. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55830, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1121.

[10] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Brioso, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 39.

[11] C. Bellitto, G. Dessy, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2815.

Synthese und Reaktionen von Isothiocyanat-substituierten Allenen und 1,3-Butadienen**

Von Klaus Banert*, Holger Hückstädt und Kai Vrobel

Professor Adalbert Maercker zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Isomerisierung von Allylthiocyanat **1** zu Allylisothiocyanat **2** ist eingehend untersucht worden^[1] und wird als [3,3]-sigmatrope Umlagerung gedeutet^[2]. Versuche, analog Propargylthiocyanate vom Typ **3**^[3,4] durch Erhitzen in Isothiocyanate umzuwandeln, führten ausschließlich zu Zersetzung und Polymerisation^[3]. Wir berichten über Isomerisierungsreaktionen, die erstmals die hochreaktiven Allenylisothiocyanate **4** sowie die Isothiocyanat-substituierten 1,3-Butadiene **18**, **22** und **25** zugänglich machen.

Erwärmt man **3** nicht in Substanz^[3], sondern in verdünnter Lösung auf 60–100 °C, so erhält man über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen die Cumulene **4**. Deren Ausbeute wird

[*] Dr. K. Banert, Dipl.-Chem. H. Hückstädt, Dipl.-Chem. K. Vrobel Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

[**] Umlagerungsreaktionen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Unser Dank gilt Frau E. Reißaus für ihre Mitarbeit.