

- Tilley, *ibid.* **1992**, *11*, 3918; h) R. S. Simons, C. A. Tessier, *ibid.* **1996**, *15*, 2604.
- [2] a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121; b) A. Heine, R. Herbest-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1729.
- [3] a) P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1583; b) M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4910; c) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *ibid.* **1996**, *15*, 3868.
- [4] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, *13*, 2309.
- [5] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusausoy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923.
- [6] K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 2063.
- [7] **2** ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 7.59$ (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9$, $^3J(\text{H},\text{F}) = 2$ Hz, 12H; aromat. H), 6.90 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = ^3J(\text{H},\text{F}) = 9$ Hz, 12H; aromat. H), 1.54 (m, $^3J(\text{P},\text{H}) = 7$ Hz, 6H; P-CH), 0.82 (br., 36H; CH_3), -12.55 (tt, $^1J(\text{Rh},\text{H}) = 58$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 25$ Hz, 1H; Rh-H-Rh), -16.07 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 54.2$ (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters).
- [8] Strukturanalyse von **4**: $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{ClF}_5\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Si}_2$, $M_r = 1095.41$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 18.146(10)$, $b = 12.806(8)$, $c = 21.512(9)$ Å, $\beta = 90.39(3)$ °, $V = 4998$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 8.74$ cm $^{-1}$, $F(000) = 2248$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.455$ g cm $^{-3}$. Der letzte R -Wert war 0.075 ($R_w = 0.059$) für 7999 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, davon 11842 unabhängige Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer bei 298 K mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Struktur wurde mit dem Programm teXsan gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100766“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) K. W. Muir, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 440; b) M. J. Fernandez, P. M. Bailey, P. O. Bentz, J. S. Ricci, T. F. Koetzle, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5458; c) F. L. Joslin, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 504; d) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017; e) K. Osakada, K. Hataya, Y. Nakamura, M. Tanaka, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 576; *ibid.* **1995**, 2315.
- [10] **3**: ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 6.9$ –8.2 (m, 25H; aromat. H), 1.18 (m, $^3J(\text{P},\text{H}) = 7$ Hz, 6H; P-CH), 0.95 (m, 36H; CH_3), -17.40 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 57.4$ (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters); $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 157.8$ (t, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 50$ Hz), 28.7 (tt, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 50$, $^1J(\text{Rh},\text{Si}) = 8$ Hz). – **4**: ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 6.76$ –7.88 (m, 20H; aromat. H), 1.12 (m, 6H; P-CH), 0.86 (m, 36H; CH_3), -17.60 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 58.2$ (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters).
- [11] a) M. Auburn, M. Ciriano, J. A. K. Howard, M. Murray, N. J. Pugh, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 659; b) D. E. Hendriksen, A. A. Oswald, G. B. Ansell, S. Leta, R. V. Kastrup, *Organometallics* **1989**, *8*, 1153; c) S. K. Thomson, G. B. Young, *ibid.* **1989**, *8*, 2068; d) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462; e) T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359; f) M. Baum, B. Windmüller, H. Werner, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 859; g) D. Huang, R. H. Heyn, J. C. Bollinger, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 292.

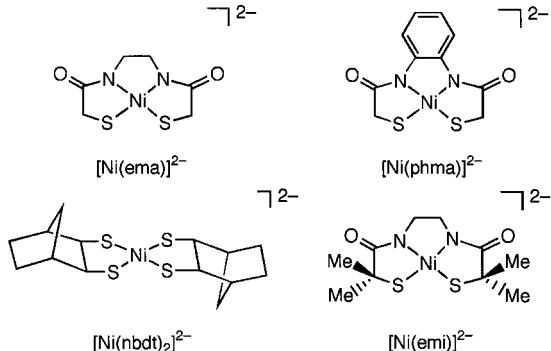
Erste Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines Nickel(III)-Komplexes mit aliphatischen Thiolatdonoren**

Jan Hanss und Hans-Jörg Krüger*

Professor Richard H. Holm zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung von Nickelzentren mit Thiolatliganden in Hydrogenasen vor ungefähr 15 Jahren war der Auslöser für das starke Interesse an Nickel(II)-Thiolatkomplexen und deren Redoxverhalten.^[1] Der kürzlich bestimmten Kristallstruktur des Enzyms aus dem sulfatreduzierenden Bakterium *Desulfovibrio gigas* zufolge ist das aktive Zentrum nicht wie ursprünglich angenommen ein einkerniges Nickel-, sondern ein Heterozweikernzentrum.^[2] Bei Synthesen von Verbindungen, die als biomimetische Modelle hinsichtlich der Struktur und Reaktivität des aktiven Zentrums nickelhaltiger Hydrogenasen gelten sollen, ist man von einkernigen Nickelthiolatkomplexen abgerückt und konzentriert sich jetzt auf thiolatverbrückte Eisen-Nickel-Komplexe. Eine der Herausforderungen an Anorganiker ist unseres Wissens allerdings bisher nicht bewältigt worden: die Herstellung und Isolierung eines stabilen einkernigen Nickel(III)-Komplexes, der aliphatische Thiolatliganden^[3] in der Koordinationsphäre enthält. Hier berichten wir über die erste erfolgreiche Isolierung und Strukturanalyse einer derartigen Verbindung.

Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit aliphatischen Thiolatliganden, die in früheren Untersuchungen zur In-situ-Herstellung der entsprechenden Nickel(III)-Verbindungen eingesetzt wurden, sind in Schema 1 gezeigt.^[4] Obwohl sich



Schema 1. Nickel(II)-Komplexe mit aliphatischen Thiolatliganden, die zur elektrochemischen Herstellung von Nickel(III)-Komplexen in Lösung verwendet wurden.^[4]

Lösungen von den relativ stabilen Nickel(III)-Komplexen $[\text{Ni}(\text{nbdt})_2]^-$ und $[\text{Ni}(\text{emi})]^-$ ^[4] elektrochemisch herstellen ließen, konnten daraus keine Feststoffe isoliert werden. Vor kurzem berichteten wir über stabile Kupfer(II)- und sogar Kupfer(III)-Komplexe mit dem vierfach deprotonierten Li-

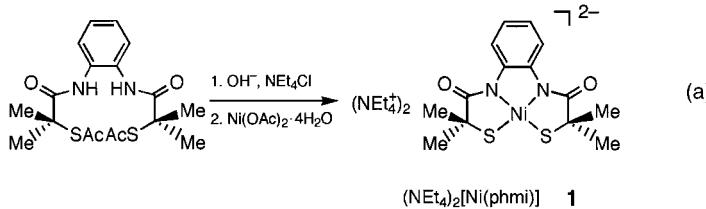
[*] Dr. H.-J. Krüger, J. Hanss

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. +40/41232893
E-mail: KRUEGER@XRAY.CHEMIE.UNI-HAMBURG.DE

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

ganden *N,N'*-1,2-Phenylenbis(2-sulfanyl-2-methylpropionamid) (H_4phmi).^[5] Hinsichtlich der Donorzusammensetzung ist H_4phmi mit einigen der in Schema 1 aufgeführten Liganden verwandt. Im allgemeinen sind Nickel(III)-Komplexe jedoch wesentlich schwieriger als Kupfer(II)-Komplexe zu synthetisieren, da die $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Redoxpotentiale positiver sind als die von isostrukturellen $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpaaren.^[6] Vermutlich wegen des ungepaarten Elektrons zersetzen Nickel(III)-Komplexe sich eher als entsprechende Kupfer(II)-Komplexe. Eine der größten Hürden bei Synthesen von Nickel(III)-Thiolatkomplexen ist deren deutlich ausgeprägte Neigung zur Autoxidation des Metallzentrums durch koordinierte Thiolate, die dabei in Disulfide überführt werden.^[7] Dies scheint wesentlich weniger stark ausgeprägt zu sein, wenn die Thiolatdonorfunktion wie bei den Komplexen $[\text{Ni}(\text{nbdt})_2]^-$ und $[\text{Ni}(\text{emi})]^-$ teilweise sterisch abgeschirmt wird. Bei den Nickel(II)-Amidatkomplexen beruht ein wohlbekannter Zerfallsweg auf dem Vorhandensein von Wasserstoffatomen in α -Stellung zur Amidatofunktion.^[8] Da H_4phmi im Gegensatz zu den Amidthiol-Liganden, die in den früheren Untersuchungen eingesetzt wurden, keine Wasserstoffatome in α -Stellung zu Donorgruppen enthält, sollte sich gerade dieser Ligand gut zur Synthese von stabilen, isolierbaren Nickel(III)-Komplexen eignen.

Der rote Nickel(II)-Komplex $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ni}(\text{phmi})] \mathbf{1}$ wurde gemäß Gleichung (a) hergestellt. Dem Diamagnetismus und dem Elektronenanregungsspektrum der Verbindung zufolge



sollte das Nickelion quadratisch-planar umgeben sein. Wegen der starken Fehlordnungen im Kristallgitter von **1** wurde eine Strukturbestimmung an einem Einkristall der Verbindung $\text{K}(\text{PPh}_4)[\text{Ni}(\text{phmi})] \mathbf{2}$ durchgeführt.^[9] Erwartungsgemäß wird das Nickelion von je zwei deprotonierten Amid- und Thiolatfunktionen koordiniert. In Übereinstimmung mit den an **1** erhaltenen Ergebnissen ist die NiN_2S_2 -Koordinationssphäre in **2** im wesentlichen quadratisch-planar, wobei das Nickelzentrum nur um 0.022 \AA aus der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten N_2S_2 -Ebene herausragt. Das Kaliumion verbrückt die beiden Thiolatschwefelzentren ($3.173 - 3.208 \text{ \AA}$), und es weist Bindungen zu zwei Amidsauerstoffatomen benachbarter $[\text{Ni}(\text{phmi})]^{2-}$ -Einheiten ($2.559 - 2.672 \text{ \AA}$) auf, was die tetraedrische Koordination vervollständigt. Trotz der Koordination des Kaliumions ähneln die gemittelten Ni-N- und Ni-S-Bindungslängen von 1.879 ± 0.005 bzw. $2.171 \pm 0.005 \text{ \AA}$ stark denen des Komplexes $[\text{Ni}(\text{ema})]^{2-}$ (siehe Legende zu Abb. 1).^[4b] Elektrochemischen Untersuchungen zufolge ist in Lösung das Kaliumion nicht mehr am Komplexanion $[\text{Ni}(\text{phmi})]^{2-}$ gebunden.

Cyclovoltammogramme von Acetonitrillösungen der Verbindungen **1** und **2** zeigen eine elektrochemisch reversible

Oxidation bei -0.71 V (bezogen auf das Ferrocen/Ferroce-rium(Fc/Fc^+)-Redoxpaar; alle folgenden Potentialangaben beziehen sich darauf). Die quantitative Elektrolyse bei -0.51 V liefert eine blaue Lösung, nachdem 0.98 Elektronen pro Komplexanion übertragen worden sind; durch Rückreduktion der Lösungen bei -0.91 V werden mehr als 95 % der ursprünglich eingesetzten Nickel(II)-Verbindung zurück erhalten. Spektrophotometrische Untersuchungen von Lösungen des oxidierten Komplexes weisen darauf hin, daß unter Stickstoff selbst nach 50 Tagen noch 90 % des Komplexes $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ vorhanden sind. Demnach kann erwartet werden, daß die oxidierte Spezies auch isoliert werden kann. Tatsächlich erhält man durch quantitative Elektrolyse einer größeren Menge von in Acetonitril gelöstem **2** nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether analysenreine Kristalle des blauen Komplexes $(\text{PPh}_4)[\text{Ni}(\text{phmi})] \mathbf{3}$.

Der Strukturbestimmung von **3** (Abb. 1)^[9] zufolge sind nach der Oxidation sowohl die Koordinationsumgebung als auch die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am

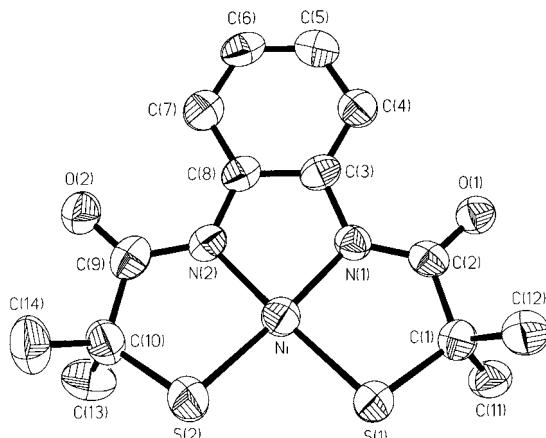


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ -Ions in **3** (thermische Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) nebst Numerierung. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] im $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ -Ion [in den beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ -Ionen im Kristallgitter von **2**]: Ni-S(1) 2.119(3) [2.168(1), 2.174(1)], Ni-S(2) 2.109(3) [2.166(1), 2.174(1)], Ni-N(1) 1.849(6) [1.878(2), 1.874(2)], Ni-N(2) 1.863(7) [1.882(2), 1.880(2)]; S(1)-Ni-S(2) 93.11(11) [96.09(3), 96.10(3)], S(1)-Ni-N(1) 90.40(22) [89.35(6), 89.20(6)], S(1)-Ni-N(2) 176.19(24) [175.18(6), 174.89(6)], S(2)-Ni-N(1) 175.59(23) [174.07(6), 174.66(6)], S(2)-Ni-N(2) 90.27(23) [88.73(6), 88.96(6)], N(1)-Ni-N(2) 86.31(30) [85.85(8), 85.74(8)].

Nickelzentrum nahezu unverändert (die Abweichung des Nickelions aus der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten N_2S_2 -Ebene beträgt 0.007 \AA). In einem Umkreis von 6 \AA sind keine Atome vorhanden, die als axiale Donoren für das Nickelion in Frage kommen. Verglichen mit **2** verringern sich die durchschnittliche Ni-N- und die Ni-S-Bindungslänge in **3** auf 1.856 ± 0.007 bzw. $2.114 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Die C-C- und C-N-Bindungslängen der Phenylendiamideinheiten von **2** und **3** unterscheiden sich dem 3σ -Kriterium zufolge kaum. Außerdem sind diese Bindungslängen sehr von denen eines Cobaltkomplexes^[10] verschieden, bei dem die Oxidation am Phenylendiamidteil des Liganden stattfindet (Tabelle 1). Trotz der deutlichen Verringerung des inter-

Tabelle 1. Bindungslängen [\AA] in den Phenylendiamid-Einheiten der Komplexe $[\text{Ni}(\text{phmi})]^2-$, $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^-$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]$.

| | $[\text{Ni}(\text{phmi})]^2-$ ^[a] | $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ | $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^-$ ^[b] | $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]$ ^[b] |
|-----------|--|------------------------------|---|--|
| N(1)-C(3) | 1.420(3) | 1.419(9) | 1.415(3) | 1.353(6) |
| N(2)-C(8) | 1.414(3) | 1.412(10) | 1.406(3) | 1.353(6) |
| C(3)-C(4) | 1.399(3) | 1.389(11) | 1.376(4) | 1.398(7) |
| C(4)-C(5) | 1.396(4) | 1.390(11) | 1.387(4) | 1.350(8) |
| C(5)-C(6) | 1.382(4) | 1.361(12) | 1.380(4) | 1.428(10) |
| C(6)-C(7) | 1.399(4) | 1.387(11) | 1.386(4) | 1.350(8) |
| C(7)-C(8) | 1.401(3) | 1.401(11) | 1.387(4) | 1.398(7) |
| C(3)-C(8) | 1.422(3) | 1.414(11) | 1.411(4) | 1.432(9) |

[a] Gemittelte Bindungslängen der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexanionen. [b] Aus Lit.^[10], wobei die Numerierungen der Atome denen der Komplexe **2** und **3** angepaßt wurden.

atomaren S-S-Abstandes von 3.224 Å in **2** auf 3.069 Å in **3** bestehen keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Schwefelzentren. Diese strukturellen Ergebnisse werten wir als erstes Indiz dafür, daß es sich um eine überwiegend metallzentrierte Oxidation handelt. Eine erhebliche Verkürzung der Ni-N- und Ni-S-Bindungen wird nicht erwartet, da während der Oxidation des Nickel(II)-Komplexes das Elektron nicht aus einem stark antibindenden σ -Orbital entfernt wird. Die geringe Verkürzung der Ni-N-Bindung um 0.023 Å wird auf die stärkere elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem elektropositiveren Zentralion und den negativ geladenen Donorzentren des Liganden zurückgeführt. Die etwas größere Abnahme der Ni-S-Bindungslängen um 0.057 Å könnte man damit erklären, daß in **3** kein die Schwefelzentren verbrückendes Kaliumion vorhanden ist.

Dem magnetischen Moment von **3** ($1.78 \mu_B$) zufolge liegt ein Low-spin-Komplex vor. Wie bei $[\text{Ni}(\text{emi})]^-$ ^[4b] konnte von **3** weder bei Raumtemperatur noch bei 100 K ein ESR-Spektrum erhalten werden. Das bei 10 K aufgenommene ESR-Spektrum von festem **3**, das in das isomorphe Kristallgitter des diamagnetischen Komplexes $(\text{PPh}_4)[\text{Cu}(\text{phmi})]$ dotiert wurde, enthält hingegen ein sehr breites Signal mit g -Werten von 2.55, 2.14 und 2.00. Die große Linienbreite des Signals deutet auf eine kurze Elektronenspinrelaxationszeit hin, die aus der relativ kleinen Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und den angeregten Zuständen resultiert. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Beobachtung unterstützt, daß im NIR-Bereich des Elektronenangregungsspektrums von **3** ein d-d-Übergang bei der relativ niedrigen Energie von 5120 cm^{-1} auftritt. Das bei 100 K aufgenommene Pulverspektrum der gefrorenen Lösung von **3** (Abb. 2) weist ein nahezu axiales Signal mit g -Werten von 2.313, 2.281 und 2.000 auf, wenn in der Lösung Pyridin (py) im Überschuß vorhanden ist. Die Aufspaltung der g_z -Komponente in drei Linien gleicher Intensität aufgrund einer Superhyperfeinkopplung ($A_{zz}^N = 25 \text{ G}$) mit dem Kernspin ($I_N = 1$) eines einzelnen Stickstoffdonoratoms läßt sich mit der Bildung des Monoaddukts $[\text{Ni}(\text{phmi})(\text{py})]^-$ erklären. Über die Bildung eines ähnlichen Monoaddukts durch Zugabe von Pyridin zu einer Lösung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{emi})]^-$ wurde bereits berichtet.^[4b] Die große Anisotropie und die gemittelten g -Werte ($\langle g \rangle$) von 2.23 und 2.20 für $[\text{Ni}(\text{phmi})]^-$ bzw. $[\text{Ni}(\text{phmi})(\text{py})]^-$ weisen darauf hin, daß sich das ungepaarte Elektron in einem überwiegend metallzentrierten

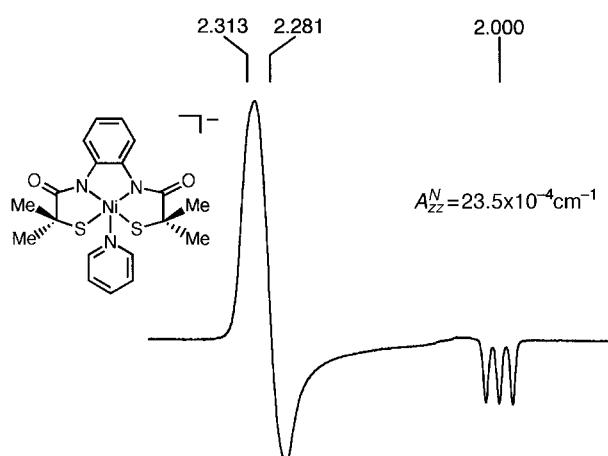


Abb. 2. X-Band-ESR-Spektrum einer eingefrorenen Lösung von $[\text{Ni}(\text{phmi})(\text{py})]^-$ -Ionen in DMF, das einen Überschuß an Pyridin enthält, bei 100 K (die g -Werte sind angegeben).

Orbital befindet. Die Tatsache, daß g_x und g_y größer sind als g_z und daß g_z 2.00 beträgt, weist zusammen mit der beobachteten Superhyperfeinaufspaltung der g_z -Komponente darauf hin, daß das $[\text{Ni}(\text{phmi})(\text{py})]^-$ -Ion im Grundzustand eindeutig eine ...(d_{z^2})¹-Elektronenkonfiguration hat. Wir interpretieren das Resultat, daß sich bei 100 K ein ESR-Spektrum nur mit pyridinhaltigen Lösungen von **3** aufnehmen ließ, so, daß die axiale Koordination eines Pyridinmoleküls die Energie des d_{z^2} -Orbitals genügend anhebt, um eine geringere Mischung des Grundzustandes mit den angeregten Zuständen zu bewirken, was zu einer Zunahme der Elektronenspinrelaxationszeit führt.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die oxidierte Spezies wirklich ein authentisches Nickel(III)-Ion enthält, das von aliphatischen Thiolatgruppen koordiniert wird. In DMF ist das $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Redoxpotential von **1** (-0.78 V) um 120 mV positiver als das des Komplexes $[\text{Ni}(\text{emi})]^2-$, obwohl die Stabilität des oxidierten Komplexes $[\text{Ni}(\text{emi})]^-$ geringer ist als die von **3**. Dies zeigt, daß die Stabilität von Nickel(III)-Thiolatkomplexen nur teilweise von möglichst niedrigen Redoxpotentialen bedingt wird; und die Komplexe größtenteils, zumindest bei den diskutierten Amidato-Thiolato-Nickelkomplexen, dadurch stabilisiert werden, daß mögliche Zerfallsprozesse entweder gar nicht oder wenigstens langsamer ablaufen. In diesem Fall wird dies durch die Verwendung sterisch abgeschirmter Thiolatdonoren und durch die Abwesenheit von Wasserstoffatomen in α -Stellung zu den Donorfunktionen des Liganden erreicht.

Erstmals konnte ein Nickel(III)-Komplex mit aliphatischen Thiolatliganden hergestellt und isoliert werden. Wie bei den kürzlich von uns beschriebenen Kupferkomplexen gelang die Stabilisierung der hohen Oxidationsstufe des Nickelions nur dadurch, daß die anionischen, stark polarisierbaren Stickstoffdonorzentren der deprotonierten Amidfunktionen genügend Elektronendichte an das elektropositive Metallion abgeben können und somit eine Autoreduktion des Nickel(III)-Ions durch die koordinierten Thiolate verhindert wird.

Experimentelles

1: Unter strengem Ausschluß von Sauerstoff wurden *N,N'*-1,2-Phenylenbis(S-acetyl-2-sulfanyl-2-methylpropionamid) (200 mg, 0.5 mmol), KOH

(140 mg, 2.5 mmol) und NEt_4Cl (166 mg, 1.0 mmol) in absolutem Ethanol (40 mL) 0.5 h gerührt, bevor eine Suspension von $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (124 mg, 0.5 mmol) in absolutem Ethanol (30 mL) hinzugefügt wurde. Nachdem die Reaktionsmischung kurz zum Sieden erhitzt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in Acetonitril (40 mL) aufgenommen, und die entstandene rote Lösung wurde filtriert. Durch langsames Diffundieren von Diethylether in die Acetonitrillösung wurden rote Kristalle erhalten, die abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 235 mg (75%). Elementaranalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{NiO}_2\text{S}_2$: ber. C 57.41, H 8.99, N 8.93; gef. C 57.18, H 8.85, N 8.90. Absorptionspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\varepsilon_M) = 550$ (85.6), 439 (280), 359 (7020), 248 (36900), 232 (37600) nm. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_3CN , Anion): $\delta = 8.64$ (dd, 2), 6.46 (dd, 2), 1.23 (s, 12).

2 wurde analog unter Verwendung von PPh_4Cl hergestellt. Jedoch deuten die Elementaranalyse und das NMR-Spektrum darauf hin, daß das Produkt mit $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{phmi})]$ verunreinigt ist.

3: In einer Glovebox wurde eine Mischung aus $\text{K}(\text{PPh}_4)[\text{Ni}(\text{phmi})]$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{phmi})]$ (0.336 mmol bezogen auf die übertragene Ladung) in Acetonitril (10 mL), das 0.05 M PPh_4Cl als Leitsalz enthielt, bei -0.51 V (gegenüber dem Fc/Fc^+ -Redoxpotential) vollständig oxidiert. Die Elektrolyse wurde an einer Platinnetzelektrode mit einem PAR-Model-273A-Potentiostat/Galvanostat durchgeführt, der durch das PAR-Model-270-Research-Electrochemistry-Programm gesteuert wurde. Nach der Oxidation wurde durch Diffundieren von Diethylether in die resultierende blaue Lösung das Leitsalz PPh_4Cl gefällt. Nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung zur Trockne blieb einen dunkelblauer Feststoff zurück, der unter Stickstoff in Aceton (10 mL) gelöst wurde. Durch Diffundieren von Diethylether in diese Lösung wurde analysenreines Produkt in Form dunkelblauer, blättchenförmiger Kristalle (128 mg, 54 % Ausbeute) erhalten. Elementaranalyse von $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{PS}_2$: ber. C 64.60, H 5.14, N 3.97; gef. C 64.63, H 5.12, N 4.12. Absorptionspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\varepsilon_M) = 1953$ (54.5), 940 (sh, 3410), 843 (3970), 573 (1330), 388 (3070), 337 (sh, 3710), 274 (sh, 21400), 266 (sh, 25700), 253 (sh, 28700), 230 (60600) nm.

Eingegangen am 28. Mai,
veränderte Fassung am 25. August 1997 [Z10488]

Stichwörter: Hochvalente Metallionen • Nickel • Redoxchemie • S-Liganden

- [1] A. F. Kolodziej, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 493.
- [2] a) A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580; b) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989.
- [3] Die Synthese von Nickel(III)-Komplexen mit aliphatischen Thiolatliganden ist wegen der niedrigeren Redoxpotentiale der Thiolatfunktionen und der damit verbundenen größeren Neigung zur Disulfidbildung erheblich schwieriger als die Herstellung von Komplexen mit Thiolaten, die Schwefeldonoratome enthalten, die an sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatomen gebunden sind. Außerdem muß die Echtheit der dreiwertigen Oxidationsstufe des Nickelions in all den Komplexen erst nachgewiesen werden, in denen das Thiolatschwefelatom direkt an ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, dessen p-Orbital Teil eines ausgedehnten π -Molekülorbitalsystems ist. Über strukturell charakterisierte, ein- und zweikernige Nickel(III)-Komplexe mit Arylthiolatliganden wurde bereits berichtet: a) C. Mahadevan, M. Seshasayee, P. Kuppusamy, P. T. Manoharan, *J. Cryst. Spectrosc.* **1985**, *15*, 305; b) J. Ochocki, P. Chaudhuri, W. L. Driessens, R. A. G. de Graaff, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 15; c) M. Köckerling, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 951; d) J. D. Franolic, W. Y. Wang, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6587.
- [4] a) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3218; b) H.-J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734.
- [5] J. Hanss, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2827.

- [6] a) F. P. Bossu, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1210; b) J. M. Anast, D. W. Margerum, *ibid.* **1982**, *21*, 3494.
- [7] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1148.
- [8] S. T. Kirksey, Jr., T. A. Neubecker, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1631.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.149(2)$, $b = 14.778(3)$, $c = 19.541(6)$ Å, $\alpha = 88.00(2)$, $\beta = 72.99(1)$, $\gamma = 77.96(1)$ °, $V = 3550(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.395$ g cm $^{-3}$; $T = 153$ K; 20-Bereich $4.6^\circ < 2\theta < 50^\circ$; 12577 unabhängige Reflexe (9891 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.63$ cm $^{-1}$; 853 Variable; $R = 0.0333$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$). – Kristallstrukturanalyse von **3**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.157(7)$, $b = 11.342(4)$, $c = 21.032(5)$ Å, $\beta = 98.92(2)$ °, $V = 3336(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$ g cm $^{-3}$; $T = 153$ K; 20-Bereich $7^\circ < 2\theta < 120^\circ$; 4954 unabhängige Reflexe (2546 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$), $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 27.54$ cm $^{-1}$; 418 Variable; $R = 0.0678$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100465“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] $\text{H}_4\text{L} = 5,6\text{-}(4,5\text{-Dichlorbenzo})\text{-}3,8,11,13\text{-tetraoxo-}2,2,9,9\text{-tetramethyl-}12,12\text{-diethyl-}1,4,7,10\text{-tetraazacyclotridecan}$; T. J. Collins, R. D. Powell, C. Sledobnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419.

Biomimetische Synthese eines Porphobilinogenvorläufers mit Hilfe der Mukaiyama-Aldolreaktion**

André R. Chaperon, Thomas M. Engeloch und Reinhard Neier*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die tetrapyrrolischen „Pigmente des Lebens“ nehmen dank ihrer vielfältigen Funktionen eine Sonderstellung innerhalb der natürlichen Farbstoffe ein.^[1] In den fünfziger Jahren wurden die Zwischenprodukte (δ -Aminolävulinsäure (ALA) **1** und Porphobilinogen (PBG) **2**) bestimmt, die zum Uroporphyrinogen (Uro) **III 3**, dem Vorläufer aller Tetrapyrrole, führen (Schema 1).^[2] Es gelang schon früh, den zweiten und dritten enzymatischen Schritt dieser eleganten, konvergenten Biosynthese im Reagensglas zu imitieren.^[3]

Dies führte zur Frage, ob sich auch die Biosynthese von **2** chemisch nachvollziehen läßt.^[4] Sie entspricht formal einer Knorr-Synthese, konnte jedoch bisher nicht befriedigend im Reagensglas imitiert werden. In diesem Zusammenhang beschäftigen wir uns seit längerem damit, ob Pyrrole gemäß dem von Nandi und Shemin vorgeschlagenen Mechanismus für die Biosynthese von **2**^[5] synthetisiert werden können,^[6]

[*] Prof. Dr. R. Neier, Dr. A. R. Chaperon, Dipl.-Chem. T. M. Engeloch
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Av. Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)
Telefax: Int. +32/718-2511
E-mail: reinhard.neier@ich.unine.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Fonds der Basler Chemischen Industrie unterstützt. Sie enthält Teile der Dissertationen von ARC (Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 1996) und TME (geplante Dissertation). Wir danken H. Bursian und Dr. S. Claude (Neuchâtel) für die Aufnahme der Spektren.