

Ulf Thewalt und Charles E. Bugg

Röntgenographische Charakterisierung des Reaktionsproduktes von Bis(*S*-amino-dithionitrito)-nickel(II) mit Ammoniak, Formaldehyd und Methanol

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn und dem Institute of Dental Research, University of Alabama, Birmingham, USA

(Eingegangen am 17. Dezember 1971)

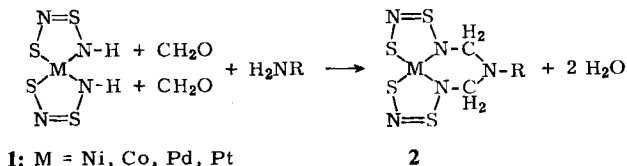
Der Nickel(II)-Komplex $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (**3**) entsteht bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2$ (**1**) mit Ammoniak und Formaldehyd in methanolischer Lösung. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.293$, $b = 14.917$, $c = 9.191 \text{ \AA}$, $\beta = 94.77^\circ$ und $Z = 4$. Seine Struktur wurde mittels der symbolischen Additionsmethode bestimmt und bis zu $R = 0.036$ verfeinert. Die beiden ebenen NiN_2S_2 -Ringe bilden einen Flächenwinkel von 4.5° .

X-Ray Crystallographic Characterization of the Reaction Product of Bis(*S*-aminodithionitrito)nickel(II) with Ammonia, Formaldehyde, and Methanol

The nickel(II) complex $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ (**3**), which is formed during the reaction of $\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2$ (**1**) with ammonia and formaldehyde in methanol, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 8.293$, $b = 14.917$, $c = 9.191 \text{ \AA}$, $\beta = 94.77^\circ$ and $Z = 4$. The structure was solved by the symbolic addition procedure and was refined to $R = 0.036$. The two planar NiN_2S_2 rings intersect with a dihedral angle of 4.5° .

Die von Goehring und Mitarbb. entdeckten planaren Bis(*S*-amino-dithionitrito)-Komplexe **1** zweiwertiger Übergangsmetalle bilden sich aus Tetraschwefeltetranitrid und den Metall(II)-chloriden in reduzierendem Medium¹⁾.

Die Protonen in **1** haben sauren Charakter²⁾ und lassen sich durch organische Gruppen ersetzen³⁾. Die *cis*-Anordnung der NH-Gruppen erlaubt die Bildung eines dritten fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringes^{4,5)}. So entsteht aus **1** ($M = \text{Ni}$), Formaldehyd und Methylamin der Komplex **2** mit $M = \text{Ni}$, $R = \text{CH}_3$ ⁵⁾:



¹⁾ M. Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Scientia Chimica, Bd. 9, Akademie-Verlag, Berlin 1957, und dort angegebene Literatur.

²⁾ T. S. Piper, J. Amer. chem. Soc. **80**, 30 (1958).

³⁾ J. Weiss und M. Ziegler, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 184 (1963).

⁴⁾ U. Thewalt und J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 225 (1967).

⁵⁾ U. Thewalt und J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 238 (1966).

Bei Versuchen, auf dem gleichen Weg den Komplex **2** mit $M = \text{Ni}$, $R = \text{H}$ in methanolischer Lösung darzustellen, bildete sich ein Komplex **3**, dessen Summenformel $\text{NiC}_4\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}_4$ sich von der von **2** ($R = \text{H}$; $\text{NiC}_2\text{H}_5\text{N}_5\text{S}_4$) um $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ unterschied. Die vorliegende Strukturbestimmung wurde zur eindeutigen Charakterisierung von **3** durchgeführt.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Kristalldaten sowie Details über das Messen und Verarbeiten der Intensitätsdaten sind im Versuchsteil zu finden. Die Struktur wurde mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode⁶⁾ unter Benutzung eines Fortran-Programms⁷⁾ bestimmt. In einer *E*-Fourier-Synthese ließ sich das $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2$ -Skelett erkennen. In einer auf den gefundenen Atomen basierenden *F*-Fourier-Synthese konnten die restlichen Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert werden. Die Anordnung der Atome und die bekannte Bruttozusammensetzung des Komplexes führte zur Strukturformel **3**. Überraschend war eine im Bereich des Sauerstoffatoms gefundene Fehlordnung: Zwei Elektronendichtemaxima lagen ca. 1.3 Å auseinander; beide besaßen die etwa zu erwartenden Bindungsabstände zu den Nachbaratomen. Die relativen Höhen der Sauerstoffmaxima in einer ΔF -Synthese, die auf allen übrigen Nicht-Wasserstoffatomen basierte, ließen auf ein Besetzungsverhältnis von etwa 1 : 2 für die fehlgeordneten Atomlagen schließen.

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Benutzung des Programmes ORFLS⁸⁾. Minimalisiert wurde die Größe $\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2$ mit Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$ und k , einem Skalenfaktor. Die Formfaktorwerte für Ni, S, O, N und C und die Werte zur Korrektur der anomalen Dispersion von Ni und S stammen aus den International Tables for X-Ray Crystallography⁹⁾, die Formfaktorwerte für H aus l. c.¹⁰⁾. Der anomalen Dispersion von Ni und S wurde bei den Verfeinerungen Rechnung getragen. Zunächst wurden die Orts- und isotropen Temperaturparameter aller Nicht-Wasserstoffatome verfeinert. In den folgenden anisotropen Verfeinerungszyklen wurden die Beiträge der Methylen-H-Atome bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt; die H-Atome selbst wurden jedoch nicht verfeinert. Wir benutzten H-Atompositionen, die tetraedrischer Koordination um C und einem C—H-Abstand von 0.95 Å entsprachen; als (isotrope) Temperaturfaktoren wurden die der benachbarten C-Atome genommen. Dem Atom C(2) wurden entsprechend den beiden Sauerstoff-Atomlagen zwei Sätze H-Atome mit Besetzungsfaktoren 0.35 und 0.65 zugeordnet. Drei full-matrix-Verfeinerungszyklen führten zur Konvergenz. Die Besetzungsfaktoren der teilbesetzten O-Atomlagen waren dabei freigegeben worden. Die resultierenden Besetzungsfaktoren waren 0.644 für O und

6) J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

7) U. Thewalt, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **132**, 454 (1970).

8) W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.

9) International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 202 und S. 214, Kynoch Press, Birmingham, England 1962.

10) R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. chem. Physics **42**, 3175 (1965).

0.363 für O'. Die Summe dieser Werte, 1.007, stimmt ausgezeichnet mit der theoretischen Summe, 1.000, überein. Ein mitverfeinerter Extinktionsparameter¹¹⁾ konvergierte zu dem Wert 0.045(4). Der endgültige *R*-Index ($=\sum|F_o - |F_c||/\sum F_o$) für alle 1886 Reflexe ist 0.036 und die Güte der Anpassung, $\{\sum w(F_o^2 - F_c^2/k^2)^2/(m-s)\}^{1/2}$, mit *m*, der Anzahl an Reflexen und *s*, der Anzahl an verfeinerten Parametern, beträgt 1.90. Das Verhältnis Parameteränderung/Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus war kleiner als 0.2 für alle Parameter. Die größten Abweichungen vom Nullniveau in einer abschließenden ΔF -Synthese traten mit $0.5 e/\text{\AA}^3$ im Bereich der zu erwartenden Methyl-H-Atome auf. Die endgültigen Parameter der schwereren Atome sind in Tab. 1 zusammengestellt, die der H-Atome in Tab. 2. Eine Tabelle der *F*-Werte wird von den Verfassern auf Wunsch zur Verfügung gestellt.

Tab. 1. Lage- und Temperaturparameter der schwereren Atome. Die Werte für Ni und die S-Atome sind mit 10^5 multipliziert, die übrigen Werte mit 10^4 . Die Zahlen in Klammern geben die auf die letzte Stelle der Parameterwerte bezogenen Standardabweichungen an. Die mitverfeinerten Besetzungsfaktoren für O und O' sind 0.644(10) und 0.363(10). Die Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp(-\beta_{11}h^2 - \dots - 2\beta_{23}kl)$

ATOM	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	49380(6)	57690(4)	32712(6)	880(10)	263(3)	839(8)	46(4)	42(6)	-15(3)
S(1)	72190(12)	57237(7)	23609(12)	1185(15)	461(6)	1536(16)	64(7)	444(12)	-76(7)
S(1')	42373(12)	46333(7)	19532(12)	1374(16)	420(5)	1384(16)	80(7)	-19(11)	-289(7)
S(2)	73816(12)	72189(7)	41179(13)	1205(16)	422(6)	1771(17)	-188(7)	98(12)	-85(7)
S(2')	16513(12)	49594(7)	35656(12)	1159(15)	407(5)	1467(15)	-171(7)	87(11)	-68(6)
N(1)	8222(4)	6611(2)	3045(4)	117(5)	52(2)	202(6)	-14(3)	43(5)	-7(3)
N(1')	2417(4)	4355(2)	2434(4)	148(6)	38(2)	155(5)	-10(2)	14(4)	-21(2)
N(2)	5625(3)	6807(2)	4302(3)	101(4)	33(1)	102(4)	-5(2)	3(3)	-4(2)
N(2')	2916(3)	5735(2)	4061(3)	100(4)	28(1)	92(4)	-5(2)	8(3)	-1(2)
N(3)	2987(4)	7235(2)	5061(3)	127(5)	31(1)	79(3)	15(2)	18(3)	2(2)
C(1)	4701(5)	7298(3)	5382(4)	149(6)	35(2)	103(4)	3(3)	3(4)	-14(2)
C(1')	2353(4)	6357(3)	5180(4)	128(6)	37(2)	99(4)	1(3)	34(4)	4(2)
C(2)	2341(5)	7740(3)	3790(4)	197(7)	43(2)	89(4)	23(3)	27(4)	9(2)
C(3)	918(6)	8806(3)	5069(5)	228(9)	48(2)	146(6)	45(4)	8(6)	-20(3)
O	853(5)	8103(3)	3987(5)	120(7)	39(2)	136(7)	1(3)	15(5)	-8(3)
O'	2202(9)	8590(5)	3950(8)	151(14)	28(4)	142(12)	-2(5)	40(9)	18(5)

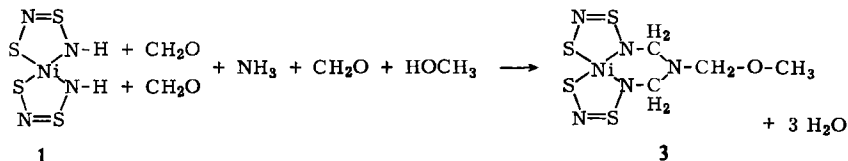
Tab. 2. Die den Wasserstoffatomen zugeordneten Parameter. Für jedes der beiden an C(2) gebundenen H-Atome sind wegen der Fehlordnung des Sauerstoffatoms zwei Atomlagen zu berücksichtigen. Den resultierenden vier Positionen wurden die Besetzungsfaktoren 0.65 [H(31) und H(32)] bzw. 0.35 [H(31') und H(32')] zugeteilt

ATOM	Gebunden an	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
H(1)	C(1)	0.499	0.792	0.539	3.4
H(2)		0.497	0.706	0.633	3.4
H(1')	C(1')	0.268	0.613	0.613	2.6
H(2')		0.120	0.639	0.508	2.6
H(31)	C(2)	0.224	0.735	0.295	3.4
H(32)		0.308	0.820	0.360	3.4
H(31')		0.130	0.751	0.348	3.4
H(32')		0.304	0.763	0.302	3.4

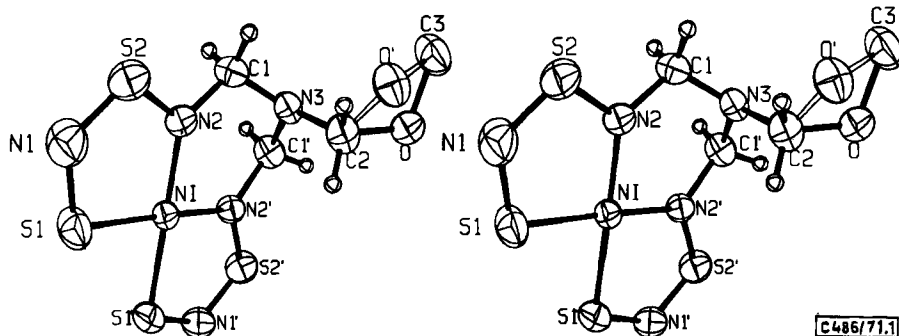
¹¹⁾ P. Coppens und W. C. Hamilton, Acta crystallogr. [Copenhagen] A26, 71 (1970).

Ergebnisse und Diskussion

Eine Stereoansicht des Moleküls ist in Abbild. 1 gezeigt. Für die Bildung von 3 unter den beschriebenen Umständen läßt sich aus der Kenntnis der Molekülstruktur summarisch die folgende Gleichung angeben:



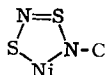
An der Bildung eines Moleküls von 3 sind somit insgesamt sechs Moleküle als Ausgangsstoffe beteiligt. Es ist wohl sinnvoll, anzunehmen, daß der Komplex 2 (M = Ni, R = H) ein Zwischenprodukt der Reaktion ist.



Abbild. 1. Stereoansicht des Moleküls 3. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Für das fehlgeordnete Sauerstoffatom sind beide Atomlagen angegeben. An C(2) sind nur die H-Atome mit der höheren Besetzungsdichte gezeigt. Die Zeichnung wurde mit Hilfe des ORTEP-Programms¹²⁾ angefertigt

Die Bindungsabstände und -winkel des Moleküls sind in Tab. 3 zusammengestellt. Chemisch äquivalente Abstände und Winkel im nicht fehlgeordneten Bereich des Moleküls stimmen miteinander und mit den entsprechenden Größen in verwandten Komplexen überein. Es sei hier auf die Diskussion der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung von 2 (M = Ni, R = CH₃) verwiesen¹³⁾. Die relativ großen Unterschiede in den C—O-Bindungsabständen hängen mit der Fehlordnung des Sauerstoffatoms zusammen. Die Atomlage mit der höheren Besetzungsdichte weist mit 1.43 und 1.37 Å die vernünftigeren C—O-Abstände auf. Der häufig belegte C—O-Einfachbindungsabstand in aliphatischen Verbindungen liegt bei 1.43 Å¹⁴⁾.

Die beiden Gruppierungen



¹²⁾ C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.

¹³⁾ U. Thewalt, Z. anorg. allg. Chem. **374**, 259 (1970).

¹⁴⁾ l. c.⁹⁾, S. 276.

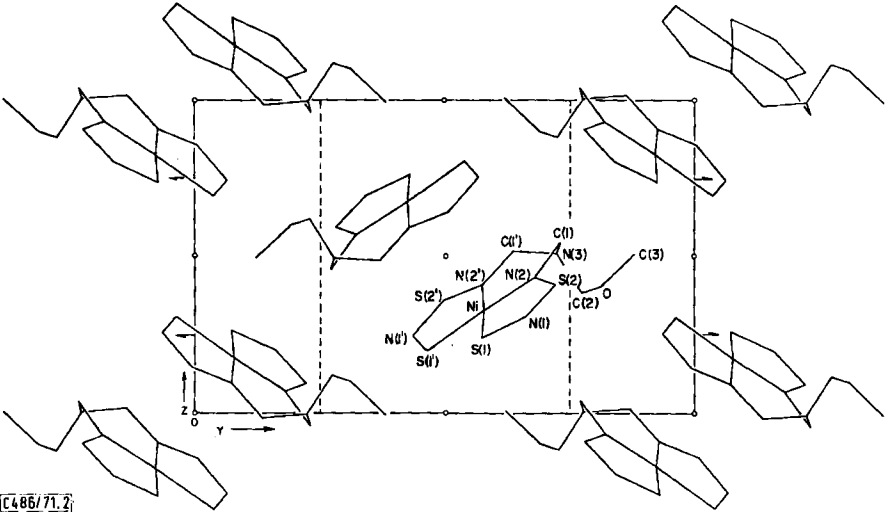
innerhalb eines Moleküls sind annähernd eben [Abweichungen von Ebene I, aufgespannt von Ni, S(1), S(2): N(1), -0.01 ; N(2), 0.02 ; C(1), 0.11 Å; Abweichungen von Ebene II, aufgespannt von Ni, S(1'), S(2'): N(1'), -0.05 ; N(2'), 0.04 ; C(1'), 0.05 Å]. Die Ebenen I und II sind nicht völlig coplanar; der Flächenwinkel beträgt 4.5° .

Tab. 3. Bindungsabstände und Bindungswinkel. Die aus den Koordinatenstandardabweichungen von Tab. 1 berechneten Standardabweichungen der Abstände betragen ca. 0.002 Å für Ni—S, 0.004 Å für Ni—N und 0.005 – 0.010 Å für die übrigen Abstände

ATOME	ABSTAND (Å)	ATOME	ABSTAND (Å)
Ni - S(1)	2.132	Ni - S(1')	2.135
Ni - N(2)	1.880	Ni - N(2')	1.882
S(1) - N(1)	1.659	S(1') - N(1')	1.661
S(2) - N(1)	1.548	S(2') - N(1')	1.551
S(2) - N(2)	1.603	S(2') - N(2')	1.602
N(2) - C(1)	1.494	N(2') - C(1')	1.490
C(1) - N(3)	1.431	C(1') - N(3)	1.418
N(3) - C(2)	1.454		
C(2) - O	1.372	C(2') - O'	1.282
C(3) - O	1.430	C(3) - O'	1.561

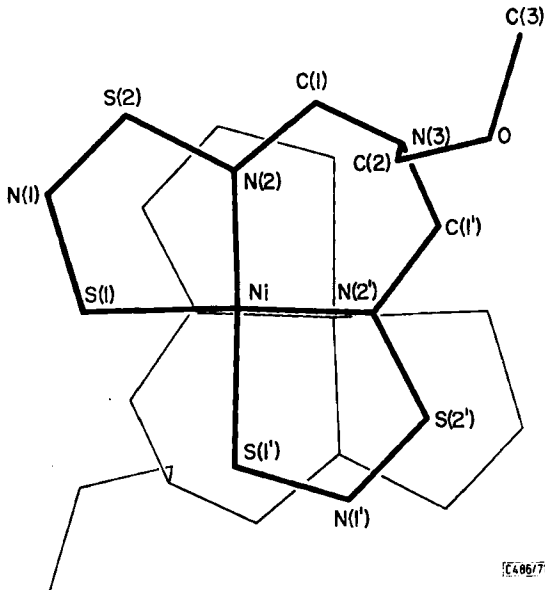
ATOME	WINKEL ($^\circ$)	ATOME	WINKEL ($^\circ$)
S(1) - Ni - N(2)	89.0	S(1') - Ni - N(2')	89.3
S(1) - Ni - S(1')	87.7	N(2) - Ni - N(2')	94.0
Ni - S(1) - N(1)	105.0	Ni - S(1') - N(1')	104.9
N(2) - S(2) - N(1)	107.7	N(2') - S(2') - N(1')	108.4
S(1) - N(1) - S(2)	118.1	S(1') - N(1') - S(2')	117.7
Ni - N(2) - S(2)	120.2	Ni - N(2') - S(2')	119.6
Ni - N(2) - C(1)	126.0	Ni - N(2') - C(1')	126.1
S(2) - N(2) - C(1)	113.8	S(2') - N(2') - C(1')	114.3
N(2) - C(1) - N(3)	112.7	N(2') - C(1') - N(3)	112.5
C(1) - N(3) - C(1')	114.5		
C(1) - N(3) - C(2)	115.1	C(1') - N(3) - C(2)	115.2
N(3) - C(2) - O	112.0	N(3) - C(2) - O'	116.8
C(2) - O - C(3)	113.4	C(2) - O' - C(3)	110.5

Abbild. 2 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der x-Achse. Auffallend ist die Parallelpackung der Ni(N₂S₂)₂-Bereiche je zweier Moleküle. Abbild. 3 zeigt die Projektion eines Molekülpaars senkrecht auf die Ni, S(1), S(1')-Ebene. Der engste intermolekulare Kontakt zwischen den Ni(N₂S₂)₂-Bereichen benachbarter Moleküle, 3.67 Å, ist Ni...N(2'). Die Molekülpaare sind um die Symmetriezentren in $0,0,0$ und $1/2, 1/2, 1/2$ angeordnet. Eine Molekülpaaranordnung, die mit der hier angetroffenen weitgehend übereinstimmt, wurde auch in der Kristallstruktur von **2** (M = Ni, R = CH₃) beobachtet¹³). Auch dort ist Ni...N(2') mit 3.62 Å einer der engsten intermolekularen Kontakte.



[C486/71.2]

Abbild. 2. Projektion der Kristallstruktur entlang der x-Achse. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das Sauerstoffatom mit der höheren Besetzungsdichte gezeigt



[C486/71.3]

Abbild. 3. Ansicht eines Molekülpaars. Die Blickrichtung ist senkrecht zur Ni,S(1),S(1')-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das Sauerstoffatom mit der höheren Besetzungsdichte gezeigt

Fehlordnung in Molekülkristallen ist keine seltene Erscheinung. Zu der Fehlordnung im vorliegenden Fall ist jedoch bemerkenswert, daß nicht wie in anderen Beispielen das am Ende einer Kette gelegene Atom den höchsten Grad an Fehlordnung aufweist, sondern ein mehr zum Molekülzentrum hin gelegenes Atom.

Der präparative Teil der Untersuchung wurde am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg im Arbeitskreis von Herrn Prof. J. Weiss begonnen. Diese Arbeit wurde zum Teil durch U.S.P.H.S Research Grants RR-145 and DE-02670 unterstützt.

Beschreibung der Versuche

1. *Darstellung von 3*: Eine Lösung von 0.67 g **1** (2.73 mMol) in 70 ccm *Methanol* wurde mit 2 ccm 40proz. *Formalin*-Lösung und 0.4 ccm konz. wäßriger NH_3 -Lösung versetzt und dann 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von violett nach dunkelgrün. Nach dem Abkühlen wurden die schwarzen glänzenden Kriställchen von **3** abgesaugt und mit *Methanol* gewaschen. Ausb. 0.65 g (72%), Schmp. 186°.

$NiC_4H_9N_5OS_4$ (330.1) Ber. Ni 17.78 C 14.55 H 2.75 N 21.22 S 38.86
Gef. Ni 17.90 C 14.27 H 2.56 N 21.37 S 40.28

3 löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe; es ist wenig löslich in *Methanol* und mäßig löslich in *Aceton*, *Xylol* und *Trichloräthylen*. Gutausgebildete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus *Trichloräthylen* erhalten.

2. *Kristalldaten*: Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten $a = 8.293(1)$, $b = 14.917(3)$, $c = 9.191(2)$ Å, $\beta = 94.77(2)^\circ$; $Z = 4$; berechnete Dichte 1.935 g/cm³; gemessene Dichte (Schwebemethode) 1.96 g/cm³; linearer Absorptionskoeffizient für $CuK\alpha$ -Strahlung 88.2 cm⁻¹; Flächenformen {100}, {011} und (selten) {010}; Habitus tabular *a*. Die Raumgruppe ergab sich aus den systematischen Auslöschungen in Weissenberg-Photographien ($h0l$ fehlt für l ungerade und $0k0$ fehlt für k ungerade). Die Gitterkonstanten wurden aus den 2Θ -Werten von 16 Reflexen mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet ($CuK\alpha_1$, $\lambda = 1.54051$ Å). Die Vermessung der 2Θ -Winkel erfolgte auf einem Picker FACS-1-Diffraktometer.

3. Die *Intensitätsdaten* wurden auf dem genannten Instrument gesammelt (Scintillationszähler; Nickel-gefilterte $CuK\alpha$ -Strahlung). Die Θ - 2Θ -Methode wurde angewandt mit einer Scangeschwindigkeit von 1°/Min.; Der Untergrund an beiden Enden eines Reflexes wurde je 20 Sek. gemessen; Meßbereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 128^\circ$. Die Abmessungen des benutzten Kristalls waren 0.15, 0.37 und 0.23 mm in *a*-, *b*- bzw. *c*-Richtung. Die *b*-Achse des Kristalls und die φ -Achse des Diffraktometers waren parallel. Aus den Meßdaten wurden die Reflexintensitäten I_{obs} und, entsprechend der Zählstatistik sowie unter Berücksichtigung des additiven Terms $(0.03S)^2$, die zugehörigen Varianzen $\sigma^2(I_{obs})$ berechnet (S ist die Scanintensität). An den I_{obs} - und $\sigma^2(I_{obs})$ -Werten wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptions-Korrekturen angebracht. Die Absorptions-Korrektur erfolgte mit Hilfe des Programmes ORABS¹⁵).

¹⁵ D. J. Wehe, W. R. Busing und H. A. Levy, ORABS, A Fortran Program for Calculating Single Crystal Absorption Corrections. Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.