

Die Molekül- und Kristallstruktur von Dibromo[1-9 : 2-8- η -3,3,7,7,10,10,14,14-octamethyl-5,12-dithiatri- cyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien]nickel, C₂₀H₃₂Br₂NiS₂

Hans-Jürgen Schmitt, Klaus Weidenhammer und Manfred L. Ziegler*

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

Eingegangen am 2. Dezember 1975

Mittels Röntgenbeugungsanalyse (2441 unabhängige Reflexe, $R = 0.051$) wurde die Struktur der Titelverbindung **2** bestimmt. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $D_2^2-P2_12_1$. Das Nickelzentralatom ist koordiniert von zwei Bromoliganden sowie dem Cyclobutadienliganden 3,3,7,7,10,10,14,14-Octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien.

The Crystal and Molecular Structure of

Dibromo[1-9 : 2-8- η -3,3,7,7,10,10,14,14-octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-diene]nickel, C₂₀H₃₂Br₂NiS₂

The structure of the title compound **2** has been determined by X-ray diffraction (2441 independent non-zero structure amplitudes, $R = 0.051$). The complex crystallizes in the space group $D_2^2-P2_12_1$. The central nickel atom is coordinated by two bromo ligands and the cyclobutadiene ligand 3,3,7,7,10,10,14,14-octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-diene.

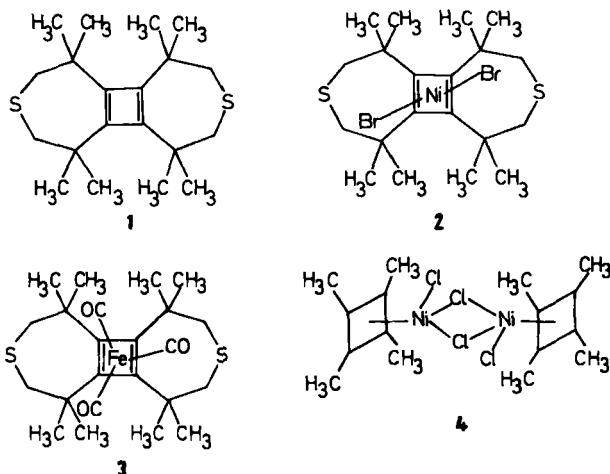
Das Cyclobutadienderivat **1**, dessen Isolierung *Kimling* und *Krebs*¹⁾ gelang und dessen Röntgenstrukturanalyse bekannt ist²⁾, ergibt mit wasserfreiem Nickelbromid in absolutem THF Verbindung **2**. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Molekül- und Kristallstruktur von **2** und vergleicht die Ergebnisse mit denen der Röntgenstrukturanalysen von **1** und **3**³⁾. Gerade der Vergleich mit **1** ist interessant, da hier die strukturellen Folgen für den Liganden bei der Komplexbildung aufgezeigt werden können. Für die 16-Elektronenmoleküle des Typs C₄H₄NiX₂ sind Bindungsvorstellungen entwickelt worden⁴⁾. Diese Arbeit sollte diese bestätigen.

¹⁾ H. Kimling und A. Krebs, *Angew. Chem.* **84**, 952 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 932 (1972).

²⁾ H. Irngartinger und H. Rodewald, *Angew. Chem.* **86**, 783 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 740 (1974).

³⁾ H. Irngartinger, H. Kimling, A. Krebs und R. Mäusbacher, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2571.

⁴⁾ H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969 und Errata dazu.



Kristalldaten

$C_{20}H_{32}Br_2NiS_2$ (2), Dibromo[1-9; 2-8- η -3,3,7,7,10,10,14,14-octamethyl-5,12-dithiatricyclo-[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien]nickel, Mol.-Masse 555, $d_{\text{röntg.}}$ = 1.639 g/cm³, rhombisch, Raumgruppe $D_2^2-P2_12_1$, a = 1497.6 \pm 0.6 pm, b = 1515.4 \pm 0.4 pm, c = 1002.8 \pm 0.3 pm, Z = 4, V = 2275.88 $\times 10^6$ pm³. Auslöschungen: $0k0$ für $k = 2n + 1$, $h00$ für $h = 2n + 1$, $00l$ für $l = 2n + 1$.

Intensitätsmessung

Ein Kristallsplitter der Größe 0.6 \times 0.4 \times 0.4 mm wurde unter Stickstoff in ein Debye-Scherrer-Röhrchen eingeschmolzen. Die damit erhaltenen Äqui-inclination-Weissenbergaufnahmen (Cu- K_α -Strahlung) zeigten monokline Symmetrie (Raumgruppe $C_2^2-P2_1$, a' = 1800.8 \pm 1.3 pm, b' = 1515.8 \pm 0.3 pm, c' = 1002.98 \pm 0.5 pm, β = 123.72 \pm 0.04, Z = 4).

Auslöschungen: $0k'0$ für $k' = 2n + 1$, $h'00$ für $h' = 2n + 1$, $h'0l'$ für $h' = l' = 2n + 1$; dies war durch die Tatsache bedingt, daß als Drehachse die Flächendiagonale der Fläche ac der rhombischen Zelle fungierte.

Die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle wurden exakt bestimmt nach einem Ausgleichsverfahren⁵⁾ mit den auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens gemessenen Thetawerten von 109 Reflexen (Mo- K_α -Strahlung).

Es wurden insgesamt 4257 von null verschiedene Reflexe erhalten, wobei Reflexe, für die $I < 2.586\sigma(I)$ war, als nicht beobachtet angesehen wurden (Mo- K_α , $\Theta - 2\Theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung, vermessener 2Θ -Bereich: 3.823 $\leq 2\Theta \leq 55.311$). Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, auf Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Die so erhaltenen Reflexe der monoklinen Aufstellung wurden nun für die rhombische uminduziert ($h' + l' = h$, $k' = k$, $l' = l$), daraus ergaben sich 2441 unabhängige Reflexe, d. h. 1816 Reflexe waren in der monoklinen Aufstellung doppelt vermessen worden, aus $I(hkl)$ und $I(\bar{h}k\bar{l})$ wurden die Mittelwerte gebildet.

Im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung wurde von der rhombischen Zelle ausgegangen.

⁵⁾ W. Berdesinski und B. Nuber, Neues Jahrb. Mineral., Abh. 104, 113 (1966).

Strukturbestimmung

Die Struktur von **2** konnte mittels 3d-Patterson- und 3d-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die Lageparameter der beiden Bromatome und des Nickelatoms wurden einer 3d-Patterson-Synthese entnommen, die Parameter der anderen Atome ergaben sich aus 3d-Fourier-Synthesen, die der Wasserstoffatome aus einer 3d-Differenz-Fourier-Synthese unter Zuhilfenahme eines Modells. Es konnten nicht alle Methylwasserstoffatome gefunden werden. Die Parameter der Atome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst in zehn Zyklen isotrop ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome verfeinert. Eine anisotrope Verfeinerung in sechs Zyklen (ohne Wasserstoffatome) führte zu einem *R*-Wert von 5.4%. In fünf Zyklen wurden dann die Wasserstoffatome (*B* = 5.4) gemeinsam (mixed) mit den anderen Atomen (anisotrop) verfeinert. Der *R*-Wert sank dabei auf 5.1% (mittlere Änderung/Fehler = 0.0097, maximale Änderung/Fehler = 0.3482).

Die Streufaktoren wurden der Literatur entnommen⁶⁾. Die Rechnungen wurden mit den Geräten Siemens 301 und IBM 370/168 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg mit dem X-Ray System 1970⁷⁾ ausgeführt.

Tab. 1. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkanten) und thermische Parameter von **2**. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>f</i> ₁₁	<i>f</i> ₂₂	<i>f</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
N1	10750(7)	71232(7)	27848(12)	282(5)	301(5)	871(13)	- 17(4)	133(8)	40(7)
Br(1)	-03863(7)	69564(9)	20946(16)	312(4)	729(8)	1814(19)	-121(5)	76(8)	130(11)
Br(2)	10263(10)	65434(10)	49120(13)	671(7)	718(8)	1319(14)	63(7)	357(9)	302(9)
S(1)	07866(22)	93510(21)	-03674(35)	587(17)	440(14)	1384(41)	37(13)	-202(22)	247(21)
S(2)	40012(20)	61843(19)	34096(31)	425(12)	486(13)	1277(35)	112(12)	-146(20)	70(18)
C(1)	1691(5)	8182(5)	2071(10)	329(37)	244(33)	744(92)	5(29)	- 12(54)	35(53)
C(2)	1633(6)	7535(6)	1023(9)	271(37)	269(36)	731(96)	27(33)	22(47)	53(51)
C(3)	1282(7)	9095(6)	2359(11)	455(51)	256(37)	1233(134)	31(35)	-49(68)	11(61)
C(4)	1403(6)	7575(7)	-0453(10)	361(44)	477(51)	711(100)	22(39)	-81(57)	-33(64)
C(5)	0538(8)	9318(7)	1372(13)	524(61)	343(48)	1586(167)	124(46)	78(86)	27(77)
C(6)	0620(7)	8224(8)	-0740(11)	537(57)	519(59)	1091(133)	112(48)	-306(74)	47(77)
C(7)	0839(9)	9121(8)	3771(13)	739(83)	526(63)	1183(141)	141(62)	258(91)	-77(78)
C(8)	2010(7)	9798(6)	2207(14)	556(58)	239(38)	1797(178)	-52(40)	-178(95)	38(78)
C(9)	1101(9)	6665(9)	-1023(12)	516(61)	697(73)	1374(149)	98(65)	-210(87)	-493(89)
C(10)	2262(8)	7918(10)	-1114(11)	527(59)	950(85)	774(113)	64(65)	141(68)	342(87)
C(11)	2342(5)	7628(5)	2786(9)	266(34)	248(33)	757(90)	5(27)	56(51)	61(53)
C(12)	2209(5)	6933(6)	1789(9)	251(33)	300(39)	811(103)	-41(31)	67(48)	-16(53)
C(13)	3081(7)	7822(7)	3787(10)	492(50)	349(42)	838(104)	5(43)	-222(63)	-85(60)
C(14)	2537(6)	5987(5)	1612(10)	372(43)	292(40)	911(109)	47(35)	8(60)	-81(57)
C(15)	3469(8)	7001(8)	4473(10)	614(60)	532(60)	786(110)	105(52)	-255(70)	67(71)
C(16)	3008(7)	5620(6)	2851(12)	542(54)	292(40)	1185(130)	36(40)	-130(81)	47(71)
C(17)	2796(9)	8429(8)	4924(12)	822(79)	611(66)	886(125)	169(64)	-282(87)	-300(86)
C(18)	3856(7)	8273(7)	2916(13)	402(48)	554(55)	1589(154)	-132(46)	-272(83)	235(89)
C(19)	1735(7)	5350(6)	1407(13)	486(54)	215(38)	1653(164)	- 86(39)	- 90(33)	-141(69)
C(20)	3185(7)	5962(7)	0444(11)	466(54)	471(54)	998(123)	142(46)	167(71)	-120(71)
H(51)	025(8)	005(7)	172(12)						
H(52)	011(8)	881(8)	141(12)						
H(53)	056(7)	813(8)	813(12)						
H(62)	049(8)	846(8)	-047(12)						
H(151)	371(8)	704(8)	514(13)						
H(152)	357(8)	675(8)	410(13)						
H(161)	316(8)	506(8)	258(13)						
H(162)	262(9)	544(8)	373(13)						

$n = 5,4$ Der Temperaturfaktor mit den Größen β_{ij} lautet:
 $T = \exp. [3\beta_{11}h^2 + 2\beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl]$, die β_{ij} sind mit dem Faktor 10^5 multipliziert.

⁶⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skellman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1965).

⁷⁾ X-Ray System Version 1970, edited by J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland, USA-Version Heidelberg 1973.

Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und thermischen Parameter, Tab. 2 einige Daten zu besten Ebenen. In den Abbildungen sind die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel (Abb. 1a, b), ein ORTEP-Plot des Moleküls (Abb. 2) sowie einige beste Ebenen und Abstände von diesen Ebenen (Abb. 1c–e) aufgeführt. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in den Abbildungen.

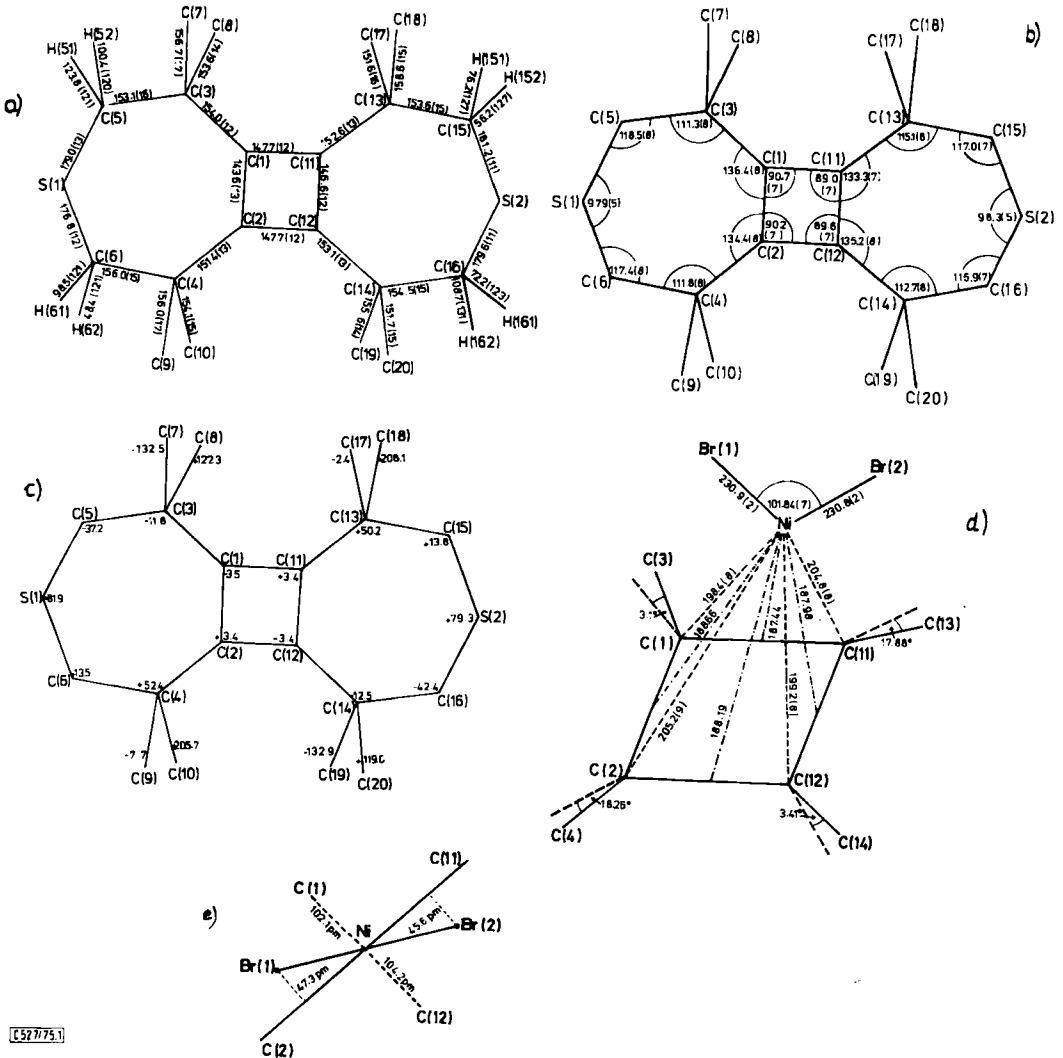


Abb. 1. Bindungsabstände (a), -winkel (b) sowie Abweichungen der Atome aus der besten Ebene A (c), Nickel-Brom- bzw. Nickel-Kohlenstoffabstände (Cyclobutadienring) sowie Abstände des Ni von den jeweiligen Geraden im CBL, ferner Winkel der exocyclischen Bindungen bezüglich des Vierrings (d), Abstände der Kohlenstoffatome C(1), C(12) sowie der Bromatome Br(1) und Br(2) von der besten Ebene B (e)

Tab. 2. Winkel zwischen besten Ebenen

(A, B)	89.8°	(A, D)	89.91°
(B, C)	88.97°	(B, D)	15.03°
(A, C)	89.37°	(C, D)	73.94°
Ebene A	C(1), C(2), C(11), C(12)	Vierring	
Ebene B	Ni, C(2), C(11)		
Ebene C	Ni, C(1), C(12)		
Ebene D	Ni, Br(1), Br(2)		

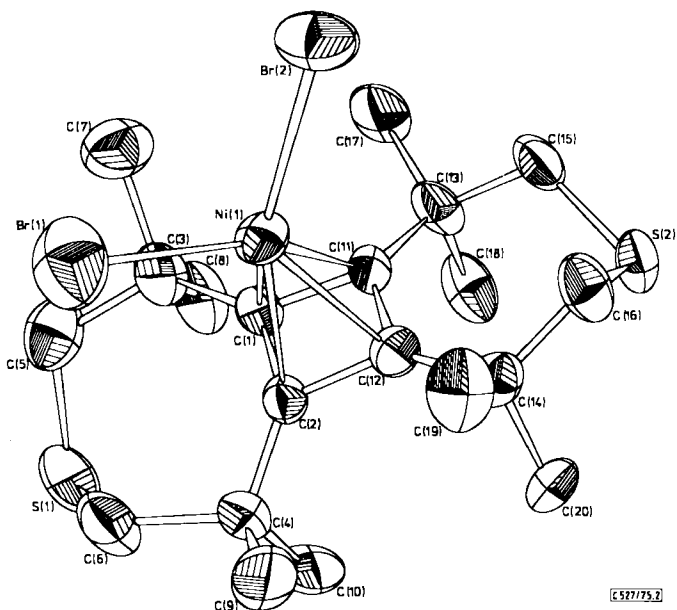


Abb. 2. ORTEP-Plot des Moleküls 2. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

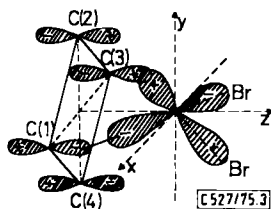


Abb. 3. Schematische Skizze der Bindungsverhältnisse in 2

Diskussion der Ergebnisse

Zwei der vier Koordinationsstellen am Nickelzentralatom werden von zwei Bromoliganden, die beiden anderen vom Cyclobutadienderivat **1** besetzt. In **2** liegen diskrete $C_{20}H_{32}S_2NiBr_2$ -Einheiten vor, d. h. kein Zweikernkomplex wie bei **4**⁸⁾.

Die Konformation des Cyclobutadienliganden (CBL) in **1**, **2** und **3** ist deutlich verschieden. Im unkomplexierten Zustand (**1**) besitzt er ein Symmetriezentrum²⁾, in **3** hat er angenähert C_s -Symmetrie mit der Spiegelebene senkrecht zum Vierring durch die beiden Schwefelatome³⁾, und in **2** ist seine Punktsymmetrie angenähert C_2 mit der C_2 -Achse senkrecht zum Vierring; dies ist in Abb. 1c verdeutlicht. Die Kohlenstoffatome C(1), C(2), C(11) und C(12) des eigentlichen Cyclobutadiengerüsts liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene. Aus Abb. 1c und den entsprechenden Nickel-Kohlenstoffabständen (Abb. 1d) wird jedoch deutlich, daß die Kohlenstoffatome C(11) und C(2) über, die Atome C(12) und C(1) unterhalb der besten Ebene A liegen. Damit in Einklang steht die Tatsache, daß die Siebenringkohlenstoffatome C(13) und C(4) bzw. C(14) und C(3) oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene liegen (Abb. 1c, d).

Dies ist hervorgerufen durch die relative Lage der $NiBr_2$ -Einheit zum CBL (Abb. 1e). Die Ebene ϵ Br(1), Ni, Br(2) steht zwar senkrecht (89.91°) auf der Vierringebene ϵ C(1), C(2), C(11), C(12), sie steht jedoch nicht senkrecht auf den Geraden C(11), C(12) bzw. C(1), C(2). Dieser Sachverhalt ist durch die Bindungsverhältnisse zu erklären, wenn man – wie allgemein angenommen^{4, 9)} – davon ausgeht, daß die beiden entarteten Molekülorbitale des Cyclobutadienringes mit E -Symmetrie (Abb. 3) am meisten zur Stabilität der Metall-Cyclobutadienbindung beitragen.

Die Bindungsverhältnisse sind schematisch in Abb. 3 wiedergegeben, der besseren Übersicht halber ist die mögliche Wechselwirkung des d_{yz} -Orbitals mit dem zweiten Orbital mit E -Symmetrie und die δ -Bindung (d_{xz-yz}) nicht eingezeichnet. Daß die Ebene $NiBr(1)Br(2)$ nicht genau die Ecken mit den Kohlenstoffatomen C(2) und C(11) schneidet, kann sterische Gründe haben.

Diese in **2** gefundenen Strukturdaten sind unseres Wissens das erste Beispiel für die Richtigkeit der Bindungsvorstellungen in 16-Elektronenmolekülen des Typs $C_4R_4NiX_2$, wie sie von *Longuet-Higgins* und *Orgel*⁴⁾ entwickelt wurden.

Die Bindungsabstände im Vierring von **2** entsprechen den in **3** gefundenen [3: C(1) – C(11) und C(2) – C(12) 147.9 pm; C(1) – C(2) 145.5 pm; C(11) – C(12) 148.5 pm], d. h. die Bindungsverhältnisse im Cyclobutadiengerüst des freien Liganden **1** – rechteckige Form mit alternierender Einfach- und Doppelbindung (160.0 und 134.4 pm) – sind durch die Komplexbildung in **2** auf ähnliche Weise verändert worden wie in **3**.

Die Innenwinkel (Abb. 1b) sind innerhalb 1σ gleich, sie betragen wie bei **3** 90° . Die unterschiedlichen Nickel-Kohlenstoff-Abstände zu C(1), C(2), C(11), C(12) sind – wie oben erwähnt – bedingt durch die Abweichungen dieser Atome aus der besten Vierringebene A; das Nickelatom ist im Gegensatz zum Eisen in **3** nicht merklich aus der zentralen Lage über dem Vierring verschoben, wie die Abstände des Nickels von den Geraden C(1) C(2), C(2) C(12), C(12) C(11) und C(1) C(11) beweisen (Abb. 1d).

⁸⁾ J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills, H. M. M. Shearer, *Helv. Chim. Acta* **45**, 647 (1962).

⁹⁾ M. L. H. Green, *Organometallic Compounds*, Bd. 2, 3. Aufl. S. 69, Chapman and Hall, London 1968.

Die Bindungswinkel und Bindungsabstände der beiden Siebenringe des CBL in 2 und 3 stimmen trotz der unterschiedlichen Konformation des Liganden weitgehend überein (Abb. 1a, b)³⁾.

Die Nickel-Brom-Abstände sind mit 230.9 pm (Ni–Br(1)) und 230.8 pm (Ni–Br(2)) kürzer als es der Summe der Einfachbindungsradien entspricht, gleichgültig ob man die Werte von *Pauling*¹⁰⁾ ($\text{Ni}^{2+} = 139$, Br = 114 pm), von *Biryukov* und *Struchkov*¹¹⁾ (135 pm für kovalent gebundenes Nickel in π -Komplexen), oder die von *Slater*¹²⁾ (135 pm) zugrundelegt. Lediglich die Summe (229.4 pm) des metallischen Radius von Ni nach *Pauling*¹⁰⁾ (115.4 pm) und des Kovalenzradius von Brom (114.0 pm) liegt in der gefundenen Größenordnung. Verglichen mit den Ni–Br-Abständen in den quadratisch ebenen Komplexen $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ (230 pm)¹³⁾ und im $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2$ – Teil von $\text{NiBr}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2) \cdot 0.5 \text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (229.7 pm)¹⁴⁾ – sind die gefundenen Nickel-Brom-Abstände als normal zu bezeichnen für quadratisch eben konfiguriertes Ni^{2+} ¹⁵⁾.

Wir danken Herrn Prof. A. Krebs für die Überlassung von Kristallmaterial, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

¹⁰⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217, 239, 245, 379, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

¹¹⁾ B. P. Biryukov und T. Struchkov, Russ. Chem. Rev. 39, 789 (1970).

¹²⁾ J. C. Slater, J. Chem. Phys. 41, 3199 (1964).

¹³⁾ V. Scatturin und A. Tureo, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 447 (1958).

¹⁴⁾ J. K. Stalick und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 9, 453 (1970).

¹⁵⁾ J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais und P. G. Owston, J. Chem. Soc. A 1968, 1473.