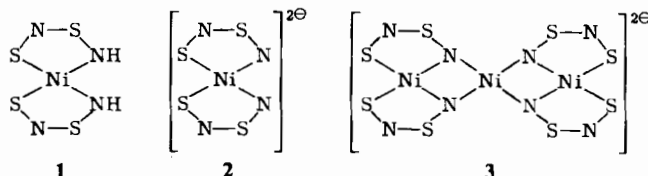


[Ph₄P]₂[Ni₃N₈S₈], ein neuartiger Dreikernkomplex mit Schwefel-Stickstoff-Liganden**

Von Johannes Weiss*

Durch Einwirkung von Alkalien auf den violetten, planaren Komplex [Ni(HN₂S₂)₂] 1 lassen sich braune bzw. rote Salze mit den Anionen [Ni(HN₂S₂)(N₂S₂)]²⁻ bzw. [Ni(N₂S₂)₂]²⁻ 2 erhalten^[1]. 2 kann nun seinerseits wieder als zweizähniger Ligand Komplexe bilden. So entsteht z. B. mit Ni²⁺ das Anion 3, ein Dreikernkomplex, in dem zwei Einheiten von 2 über ein weiteres Nickelatom miteinander verbunden sind.



Isoliert wurde 3 als stabiles, schwarzes Tetraphenylphosphoniumsalz [Ph₄P]₂[Ni₃(N₂S₂)₄] 4. Dieses war zunächst unerwartet beim Versuch entstanden, aus dem nur schlecht kristallisierenden Kaliumsalz mit dem Anion 2^[1] durch Umsetzung mit Ph₄PBr ein besser kristallisierendes Salz mit größerem Kation herzustellen. Das dabei primär gebildete K[Ph₄P][Ni(N₂S₂)₂] wandelte sich beim Umkristallisieren aus Acetonitril in 4 um. Gezielt läßt sich 4 aus 1 und NiCl₂ herstellen^[2]. Die Verbindung 4 ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich schlecht in Methanol oder Aceton, besser in Acetonitril. Säurezugabe zu diesen rotbraunen Lösungen bewirkt sofort Zersetzung unter Rückbildung von 1.

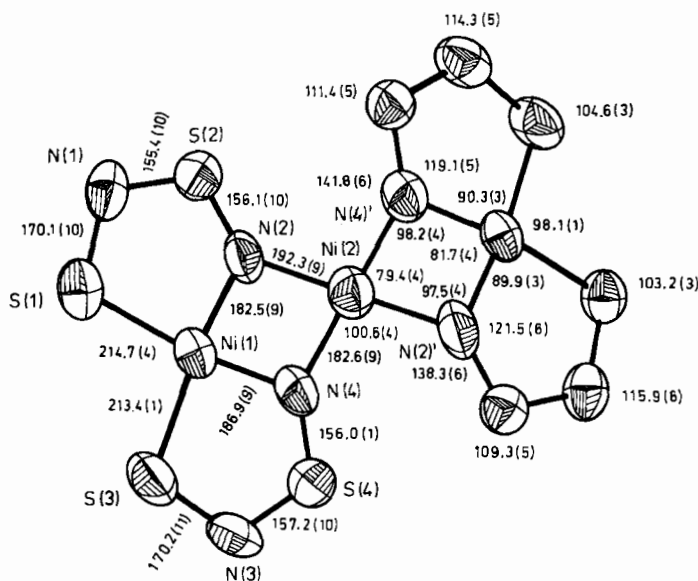


Abb. 1. Struktur des Anions 3 im Kristall des Tetraphenylphosphoniumsalzes 4. In der linken Hälfte des zentrosymmetrischen Anions sind die Bindungslängen [pm], in der rechten die Bindungswinkel [°] angegeben. Raumgruppe P2₁/a, a = 1332.8(10), b = 1419.5(5), c = 1390.0(6) pm, β = 93.04(3)°, Z = 2; 2271 unabhängige Reflexe mit I > 2.5σ(I), R = 0.065. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50752, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

* Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** 15. Mitteilung über Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. – 14. Mitteilung: H. Marten, J. Weiss, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 959.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des zentrosymmetrischen Anions 3. Ni(2) besetzt ein Symmetriezentrum, die Umgebung dieses zentralen Ni-Atoms ist somit planar. Die Abweichungen der Atome des einzelnen „Liganden“ von einer ausgleichenden Ebene sind gering, diese Ebenen sind jedoch zur Koordinationsebene von Ni(2) um jeweils 17° geneigt. Bindungslängen und -winkel im Liganden [Ni(N₂S₂)₂]²⁻ sind gegenüber denen im Molekül 1^[3] kaum verändert. Lediglich der Winkel S(1)-Ni(1)-S(3) ist um 8° vergrößert, der Winkel N(2)-Ni(1)-N(4) um 11° verkleinert.

Eingegangen am 20. Oktober,
ergänzt am 16. Dezember 1983 [Z 597]

[1] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 165.

[2] Arbeitsvorschrift: 1 g 1 und 0.5 g NiCl₂·6H₂O werden unter Erwärmen in 100 mL Methanol gelöst, unter Rühren werden dann langsam 2.9 g Ph₄POH in 50 mL Methanol zugetropft. Ohne weitere Wärmezufuhr wird noch 1 h gerührt. Der grün-schwarze Niederschlag (2.1 g) wird abfiltriert, mit 200 mL Acetonitril zum Sieden erhitzt, die Lösung abgesaugt und nach dem Abkühlen im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einigen Stunden bilden sich ca. 680 mg kleine, dunkle, luftbeständige Kristalle, Fp = 245–247°C.

[3] K. F. Mayer, J. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1999.

Kronenether-Metallkomplex-Wechselwirkung in der zweiten Koordinationssphäre: Additionsverbindungen aus kationischen Rhodiumkomplexen und Dibenzo-[3n]kronen-n**

Von Howard M. Colquhoun, Simon M. Doughty, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Dibenzo-Kronenether des Typs DB3nCn (n = 6–12) bilden stabile Addukte mit [Pt(bpy)(NH₃)₂]²⁺, in denen der Ligand 2,2'-Bipyridin (bpy) als π-Acceptor an Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit den Benzolringen (π-Donoren) beteiligt ist^[1]. Bei Strukturuntersuchungen an 1:1-Addukten aus DB3nCn-Rezeptoren^[2] und den Rhodium(I)-Komplexen^[2] [Rh(cod)(NH₃)₂]⁺ sowie [Rh(nbd)(NH₃)₂]⁺ haben wir jetzt gefunden, daß im Falle der Kronenether DB24C8 und DB30C10 auch die Liganden 1,5-Cyclooctadien (cod) oder Norbornadien (nbd) eine Anordnung bevorzugen, bei der sie sandwichartig von den beiden Benzolringen des Rezeptormoleküls umgeben sind. Die stereochemischen Verhältnisse geben sich in ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden für den Lösungszustand zu erkennen und werden durch Röntgen-Strukturanalysen^[3] an kristallinen PF₆-Salzen^[2] der Addukte bestätigt (vgl. Abb. 1 und 2). Die bemerkenswerten Struktureigenschaften der Rezeptoren sind daher unter einem allgemeineren Aspekt zu betrachten, als wir zunächst vermutet hatten^[1].

Von den gemeinsamen Merkmalen dreier röntgenographisch untersuchter Additionsverbindungen (vgl. Abb. 1 und 2) seien hervorgehoben: (a) Die beiden *cis*-NH₃-Liganden sind ausnahmslos über einem Strang des cyclischen Polyethers gespreizt; auch die Kristallstrukturen von [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB3nCn][PF₆]₂ (n = 8, 10)^[1] zeigen dieses

* Dr. J. F. Stoddart, S. M. Doughty
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. H. M. Colquhoun
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC, Runcorn
Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London

** Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (United Kingdom) unterstützt.

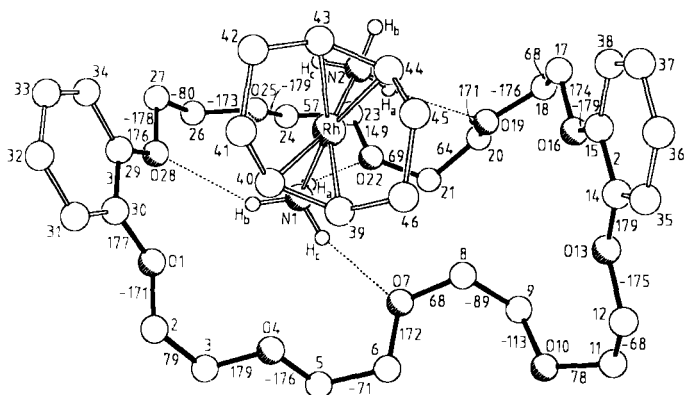


Abb. 1. Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}][\text{PF}_6]$ im Kristall. Die Torsionswinkel $[\circ]$ O-C-C-O und C-C-O-C im 30gliedrigen Ring sind angegeben. Für die vier kürzesten Wasserstoffbrücken betragen die Abstände $[\text{\AA}]$ $\text{N} \cdots \text{O}$ und $\text{H} \cdots \text{O}$ sowie die Winkel $[\circ]$ zwischen COC-Ebenen und HO-Vektoren und $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$: $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(22)]\text{H}_a$ 3.19, 2.30, 3, 154; $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(28)]\text{H}_b$ 3.16, 2.37, 45, 139; $[\text{N}(1) \cdots \text{O}(7)]\text{H}_c$ 2.96, 2.06, 42, 155; $[\text{N}(2) \cdots \text{O}(19)]\text{H}_d$ 3.18, 2.29, 40, 155. Die Abstände $[\text{\AA}]$ zwischen Ausgleichsebenen der Benzolringe und cod-H-Atomen betragen: $[\text{Ring} (29/30) \cdots \text{H}]$, $\text{H}_a(40)$ 2.61, $\text{H}_c(41)$ 2.98, $\text{H}_e(42)$ 3.33; $[\text{Ring} (14/15) \cdots \text{H}]$, $\text{H}_b(44)$ 3.13, $\text{H}_d(45)$ 2.87, $\text{H}_e(46)$ 3.19.

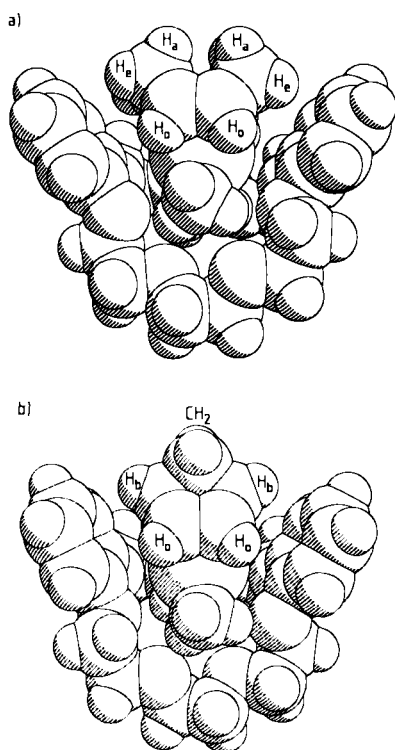


Abb. 2. Computerzeichnung nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse von a) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^{\oplus}$ und b) $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^{\oplus}$.

Charakteristikum. (b) Das Potential der beiden NH_3 -Liganden für Wasserstoffbrücken zum Polyether wird nicht voll ausgeschöpft (in allen drei Strukturen sind insgesamt nur zwei Abstände $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ kleiner als 3 \AA); in den Strukturen der Addukte von Ammin-Übergangsmetallkomplexen mit 18C6 und DB18C6 wurden beträchtlich kürzere Abstände $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ gefunden^[4]. (c) Die organischen π -Liganden cod sowie nbd sind stets annähernd parallel zwischen den beiden Benzolringen von DB24C8 oder DB30C10 angeordnet, obwohl keine stabilisierenden Wechselwirkungen – wie der Charge-Transfer^[1] in $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}][\text{PF}_6]_2$ – zu erkennen sind.

Aus den in Abbildung 1 angegebenen Abständen und den drei kürzesten Abständen $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ von 3.03, 3.13

und 3.34 \AA in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$ und 2.95, 3.01 sowie 3.27 \AA in $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$ ist zu schließen, daß die Stabilität der Addukte durch die Gesamtheit mehrerer sehr schwacher Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischer Wechselwirkungen zustandekommt. In beiden DB24C8-Addukten weicht eine der vier phenolischen Oxymethylen-Einheiten des Rezeptors von der gewohnten Coplanarität^[1,5] mit dem Benzolring ab, so daß ihr O-Atom unter annähernd trigonaler Koordination eine Wasserstoffbrücke zu einem der NH_3 -Liganden am Metallatom bilden kann. Es ist unklar, ob zur Adduktstabilität anziehende Wechselwirkungen^[6] zwischen dem cod- oder nbd-Liganden des Rhodiumkomplexes und den Benzolringen in DB30C10 oder DB24C8 beitragen, da die Abstände zwischen einigen nicht verbundenen Atomen Werte haben, die ungefähr der Summe der van-der-Waals-Radien entsprechen.

Im wesentlichen bleibt die Adduktstruktur beim Übergang vom Kristall zur Lösung erhalten, wie der anisotrope diamagnetische Abschirmeffekt der Benzolringe auf die ^1H -NMR-Signale der cod- oder nbd-Liganden am Metallatom erkennen läßt. So werden in den ^1H -NMR-Spektren der Addukte $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}][\text{PF}_6]$, $\text{L} = \text{cod}$ oder nbd , $n = 6-12$, beim Vergleich mit den Spektren der entsprechenden 1:1-Addukte des Kronenethers 18C6 in CD_2Cl_2 signifikante Hochfeld-Verschiebungen für alle cod- bzw. nbd-Protonen beobachtet (Abb. 3). Diese Verschiebungen sind am größten für H_e im cod-Ligand sowie H_b im nbd-Ligand, wenn der Rezeptor DB24C8 ist. Sie gehen einher mit geringen Tieffeld-Verschiebungen für die aromatischen C_6H_4 -Protonen relativ zu den Singulett-Signalen dieser Protonen in den freien Kronenethern DB3nCn bei $\delta = 6.87-6.90$. Auch diese Verschiebungen erreichen ihr Maximum für beide Serien der Addukte, wenn DB24C8 der Rezeptor ist.

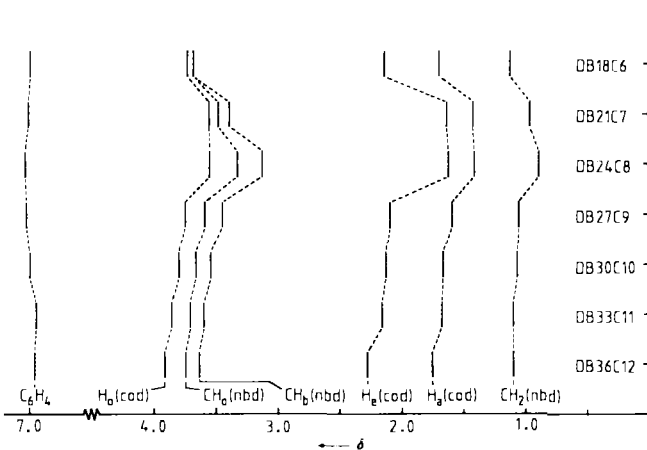


Abb. 3. Partielles ^1H -NMR-Liniendiagramm für die Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}][\text{PF}_6]$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}][\text{PF}_6]$. Die Bezeichnung der Ligandenprotonen entspricht der in Abbildung 2, die Singulett-Signale für die Benzoprotonen beziehen sich auf $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}][\text{PF}_6]$.

Qualitative NOE-Messungen von bei 400 MHz aufgenommenen Differenzspektren bestätigen, daß die Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$ in CD_2Cl_2 -Lösung der Struktur im festen Zustand (Abb. 2a) ähnlich ist. Einstrahlung der Resonanzfrequenzen für $\delta = 1.62$ und 3.54 in getrennten Experimenten bewirkt jeweils eine Intensitätssteigerung sowohl für die C_6H_4 -Signale bei $\delta = 7.03$ als auch für die anderen cod-Signale. Einstrahlung der Resonanz-

Eingegangen am 22. November 1983 [Z 629]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [2] Experimentelles: Die Kronenether DB18C6 und DB24C8 wurden von der Fa. Aldrich bezogen; DB21C7, DB27C9, DB30C10, DB33C11 und DB36C12 wurden nach einem mehrstufigen Verfahren (vgl. [1]) synthetisiert. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$, $\text{Fp} = 209\text{--}215^\circ\text{C}$, und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$, $\text{Fp} = 159\text{--}164^\circ\text{C}$, wurden aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (R. B. King, *Organomet. Synth.* 1 (1965) 132) bzw. $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 3178) durch Umsetzung mit NH_3 ($\rho = 0.88$) und danach mit NH_4PF_6 hergestellt. Die kristallinen Addukte $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}][\text{PF}_6]$, $\text{Fp} = 95\text{--}100^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$, $\text{Fp} = 135\text{--}145^\circ\text{C}$, und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$, $\text{Fp} = 118\text{--}129^\circ\text{C}$, wurden durch Übersichten ihrer Lösungen in CH_2Cl_2 oder $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ mit Diethylether (Stöchiometrie 1:1) erhalten. Alle neuen Kronenether, Komplexe und kristallinen Addukte ergaben konkrete Elementaranalysen und wurden durch spektroskopische Daten charakterisiert.
- [3] Kristalldaten: $[\text{RhC}_4\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{10}][\text{PF}_6]$, monoklin, $a = 9.268(2)$, $b = 34.335(7)$, $c = 13.421(3)$ Å, $\beta = 93.92(2)^\circ$, $V = 4261$ Å³, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$, $\rho = 1.45$ g cm⁻³. $[\text{RhC}_4\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$, monoklin, $a = 9.195(3)$, $b = 29.380(9)$, $c = 13.900(6)$ Å, $\beta = 93.04(3)^\circ$, $V = 3750$ Å³, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$, $\rho = 1.49$ g cm⁻³. $[\text{RhC}_4\text{H}_8(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$, orthorhombisch, $a = 15.427(3)$, $b = 18.739(3)$, $c = 25.458(5)$ Å, $V = 7360$ Å³, Raumgruppe Pbca , $Z = 8$, $\rho = 1.49$ g cm⁻³. Diffraktometer Nicolet R3m, Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan. Strukturverfahren mit Schweratommethoden, anisotrope Verfeinerung bis $R = 0.034$, 0.043 bzw. 0.047 für 3915, 3401 bzw. 2984 unabhängige Reflexe ($\theta < 50^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607.
- [5] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1140.
- [6] S. Zushi, Y. Kodama, Y. Fukuda, K. Nishihata, M. Nishio, M. Hirota, J. Uzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2113.