

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Nickelkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Thiolatoliganden: $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^\ominus$, ein gemischtvalenter Nickel(sulfid)thiolat-Cluster, und $[\text{Ni}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_8]$, ein homoleptisches Nickelthiolat**

Von Thomas Krüger, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

Zahlreiche Metalloproteine gehören aus komplexchemischer Sicht zur Klasse der Metallthiolate oder der Metall(sulfid)thiolate. Prominente Beispiele sind die Metallothioneine, die Eisen-Schwefel-Proteine und die Nitrogenasen (vgl. z. B. [1]).

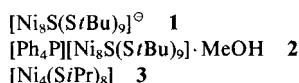
Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Struktur und Funktion dieser Biomoleküle hat die Chemie der Eisen-, Kupfer-, Zink-, Molybdän-, Cadmium- und Quecksilberkomplexe mit Schwefelliganden in den letzten zwei Jahrzehnten einen beispiellosen Aufschwung erlebt (vgl. z. B. [2]).

Seit kurzem gehört auch Nickel zu den biologisch wichtigen Elementen, für die in bestimmten Enzymen eine zumindest partielle Schwefelumgebung gefunden worden ist[3]. Die katalytische Aktivität nickelhaltiger Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen scheint dabei mit den Redoxseigenschaften der Nickelzentren zusammenzuhängen; es werden Metalloxidationsstufen zwischen +1 und +4 diskutiert[3-5].

Die heute bekannten gemischten Nickel(sulfid)thiolat-Komplexe enthalten wie die homoleptischen Nickelthiolate das Metall in seiner zweiwertigen Form (vgl. [6], zit. Lit.).

Mit der Synthese der gemischtvalenten Verbindung 1 konnte nun erstmals der Nachweis geführt werden, daß sterisch anspruchsvolle Liganden wie 2-Methyl-2-propanthiolat in der Lage sind, auch ungewöhnliche Oxidationsstufen von Nickel in Komplexen mit vollständiger Schwefelligandensphäre zu stabilisieren.

1 entsteht bei der Umsetzung von NiCl_2 mit NaSiBu im Überschuß in Methanol und kristallisiert nach Zugabe von Ph_4PBr als Komplexsalz 2 in Form schwarzer Nadeln aus[7].



[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. T. Krüger, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05339GAB/3, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wie die Röntgenstrukturanalyse[8] ergab, liegen in Kristallen von 2 neben $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ -Ionen und Solvatmolekülen zwei symmetrieunabhängige achtkernige Anionen 1 mit dem neuartigen Gerüst $\text{Ni}_8(\mu_6\text{S})(\mu_2\text{-SR})_9$ vor. Der Aufbau von 1 (ohne H-Atome) geht aus Abbildung 1 hervor. Die

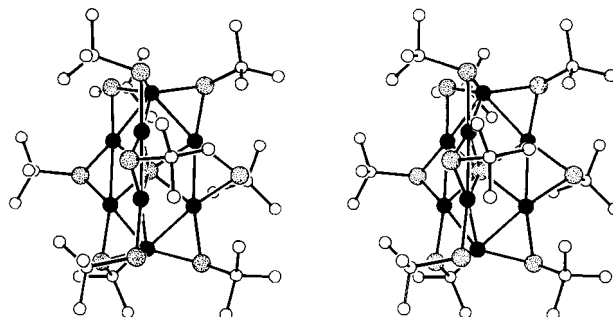


Abb. 1. Stereodarstellung der Struktur von 1 in Kristallen von 2 (ohne Wasserstoffatome). Nickel: schwarz; Schwefel: gepunktet; Kohlenstoff: weiß.

zentrale Ni_8S_{10} -Einheit von 1 zeigt Abbildung 2. Sechs Nickelatome (Ni^\oplus , schwarz) bilden ein trigonales Prisma, dessen Dreiecksflächen von zwei weiteren Nickelatomen

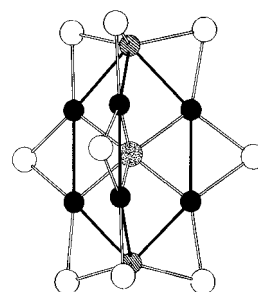


Abb. 2. Das Ni_8S_{10} -Gerüst des Komplex-Anions 1 in schematischer Darstellung. Nickel: schwarz und schraffiert; Schwefel: gepunktet und weiß. Einzelheiten siehe Text.

(Ni^\oplus , schraffiert) überkappt sind. Die mittlere Oxidationsstufe der Metallzentren beträgt +1.25 und kann formal auf sechs Ni^\oplus und zwei $\text{Ni}^{2\oplus}$ zurückgeführt werden. Das diamagnetische Verhalten von 1 (Symmetrie C_3 , leicht verzerrt) deutet aber auf ein delokalisiertes Elektronensystem hin, so daß eine Zuordnung ganzzahliger Oxidationsstufen zu einzelnen Zentren problematisch erscheint. Tatsächlich beobachten wir neben ungewöhnlich kurzen Abständen zwischen den überlappenden Nickelatomen (schraffiert) und ihren Metallnachbarn (schwarz; Mittelwert 2.471 Å) drei weitere kurze Abstände zwischen den Nickelatomen gegenüberliegender Dreiecksflächen des Metallprismas (Mittelwert 2.444 Å), die wir auf Nickel-Nickel-Bindungen zurückführen. Dabei weisen alle Nickelpaare mit kurzen Abständen zusätzlich Thiolatobrücken auf, so daß insgesamt neun ($\mu_2\text{-SR}$)-Funktionen (weiß) auftreten. Die Kanten der Dreiecksflächen des Prismas sind im Mittel 3.122 Å lang und nicht durch Liganden überbrückt. Mit 114 Gerüstelektronen im Ni_8S_{10} -Gerüst wird eine „magische“ Elektronenzahl[9] erreicht.

Im Zentrum des Nickelprismas befindet sich ein Schwefelatom (gepunktet), das an sechs Nickelatome gleichzeitig gebunden ist. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, ein

Sulfid-Ion komplexchemisch zu stabilisieren, das von sechs äquivalenten Metallatomen umgeben ist. Mit dem $(\mu_6\text{-S})\text{Ni}_6$ -Fragment haben wir einen etwas verzerrten Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen NiS vorliegen. Die mittlere $(\mu_6\text{-S})\text{-Ni}$ -Bindungslänge beträgt 2.179 Å. Sie ist damit trotz der hohen Koordinationszahl des Schwefelatoms sogar geringfügig kleiner als die mittlere $(\text{SR})\text{-Ni}^{\text{k}}$ -Bindungslänge von 2.196 Å. Dagegen ist die $(\text{SR})\text{-Ni}^{\text{p}}$ -Bindung im Mittel nur 2.157 Å lang.

Ebenso ungewöhnlich wie der Oxidationszustand der Nickelzentren ist auch deren Koordination. Die Liganden sind so angeordnet, daß jedes Nickelatom annähernd trigonal-planar von Schwefelatomen umgeben ist. Die Abweichung der Metallposition von der Ebene der Schwefelatome ist dabei für die überlappenden Nickelatome, vermutlich wegen der Bindungen zu den Metallnachbarn, mit 0.439 Å sehr groß. Ein ähnlicher Effekt ist für die Nickelatome des zentralen Metallprismas nicht zu verzeichnen, da ihre direkten Metallnachbarn in der gleichen Ebene wie die Schwefelliganden liegen. In diesem Fall beträgt die Abweichung nur noch 0.095 Å.

Bei der Reaktion von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$ mit NaSiPr bildet sich in Aceton oder Acetonitril auch bei großem Thiolatüberschuß kein einkerniges Nickelthiolat-Ion, sondern der cyclische Neutralkomplex **3**, der in Form schwarzer Kristalle isoliert wird^[7]. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[8] handelt es sich bei **3** um ein vierkerniges Molekül (Symmetrie D_{4h} , verzerrt) mit cubanartigem Ni_4S_8 -Gerüst (Abb. 3). Analoge Kondensationsprinzi-

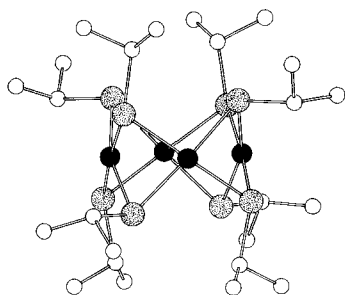


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Nickel: schwarz; Schwefel: gepunktet; Kohlenstoff: weiß.

prien beobachtet man auch in den Nickelthiolaten $[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]^{[10]}$ und $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]^{[11]}$. Es fällt als gemeinsames Merkmal aller drei Verbindungen auf, daß sie Liganden vom Typ sekundärer Thiolate (2-Propanthiolat, *N*-Methylpiperidin-4-thiolat, Cyclohexanthiolat) enthalten. Die bevorzugte Bildung von vierkernigen, neutralen Nickelthiolat-Komplexen könnte daher mit komplexchemischen Eigenschaften zusammenhängen, die für sekundäre Thiolatoliganden spezifisch sind.

Eingegangen am 19. Juli 1988 [Z 2871]

[1] P. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins, Part 1 und Part 2*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, zit. Lit.

[2] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037, zit. Lit.

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

[4] P. A. Lindahl, N. Kojima, R. P. Hausinger, J. A. Fox, B. K. Teo, C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3062.

[5] M. Teixeira, I. Moura, A. V. Xavier, B. H. Huynh, D. V. Der Vartanian, H. D. Peck, Jr., J. LeGall, J. J. G. Moura, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 8942.

[6] a) W. Tremel, M. Kriege, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3886; b) W. Tremel, G. Henkel, *ibid.* 27 (1988) 3896.

[7] *Arbeitsvorschriften*: Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgasteten Lösungsmitteln und in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. – 2: Zu

einer Lösung von 1.15 g (50 mmol) Natrium in 70 mL Methanol werden im Stickstoffgegenstrom 4.50 g (50 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol *t*-BuSH gegeben. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Reaktion 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 1.30 g (10 mmol) NiCl_2 versetzt. Nach 3 d Rühren wird die Lösung filtriert. Auf Zugabe von ca. 1 g Ph_4PBr fallen innerhalb von 12 h nadelförmige Kristalle von **2** aus. Ausbeute: 0.62 g (29.6%). Korrekte C,H-Analyse. – 3: Zu einer Suspension von 2.45 g (25 mmol) Natrium-2-propanthiolat NaSiPr in 40 mL Aceton wird langsam eine Aufschlämmung von 3.19 g (5 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$ in 70 mL Aceton gegeben. Nach 16 h Rühren wird die tiefdunkelbraune Lösung filtriert und bei Raumtemperatur stehengelassen. Innerhalb von 24 h bilden sich schwarze, tafelförmige Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.27 g (25.8%). Korrekte C,H-Analyse.

- [8] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung. – 2: triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 14.893(6)$, $b = 15.389(6)$, $c = 32.790(10)$ Å, $\alpha = 87.92(3)^\circ$, $\beta = 89.77(3)^\circ$, $\gamma = 89.65(3)^\circ$, $V = 7510.1 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 22.7 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.12 \times 0.14 \times 0.32 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, 18417 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.056$ (0.051) für 13731 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ [1459 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Phenyl-H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), Methyl-H- sowie Hydroxyl-H-Atome nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor]. – 3: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.746(2)$, $b = 10.067(2)$, $c = 14.494(2)$ Å, $\beta = 93.78(2)^\circ$, $V = 1855.8 \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.3 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.05 \times 0.25 \times 0.35 \text{ mm}$, $\theta - 2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 4096 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.024$ (0.023) für 3416 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ [164 Variable, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor]. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.

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

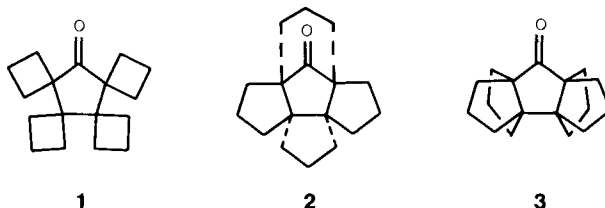
[11] M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.

Von Tetraspiranen zu Bispropellanen**

Von Lutz Fitjer* und Ulrike Quabeck

In memoriam David Ginsburg

Das Tetraspiroketon **1** lagert sich bei Einwirkung von Säure unter fünffacher 1,2-Verschiebung zum pentacyclischen Keton **2** ($\Delta H_f = -53.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) um^[1]. Das isomere Bispropellanon **3** ($\Delta H_f = -53.5 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[1] wird selbst dann nicht beobachtet, wenn äquilibrierende Bedingungen eingehalten werden. Wir haben nun gefunden, daß sich die relativen Stabilitäten von **2** und **3** durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs gegen Alkylidengruppen so stark verändern lassen, daß Umlagerungen entsprechender Tetraspirane (**4a, b**) zu Bispropellanen (**8a, b**) möglich werden.



[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. U. Quabeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 18. Mitteilung, Umlagerungskaskaden, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 17. bzw. 12. Mitteilung: L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5525.