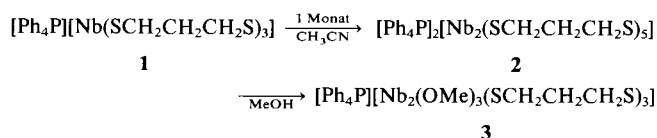


Selbstreduktion von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Nb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ unter Bildung eines Nb_2^{IV} -Komplexes**

Von Kazuyuki Tatsumi*, Yoitsu Sekiguchi, Michiyo Sebata, Akira Nakamura*, Roger E. Cramer und Thomas Chung

Dithiolatliganden bilden mit Übergangsmetallen Komplexe mannigfaltiger Strukturtypen und mit unterschiedlicher Anzahl an Metallatomen. Trotzdem ist die entsprechende Chemie von Metallen der 5. Gruppe des Periodensystems nicht sehr gut erschlossen. Wir haben kürzlich über die Synthese der anionischen Tris(dithiolato)-Komplexe $[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$, $[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$ und $[\text{M}(\text{SCH}=\text{CHS})_3]^-$, $\text{M} = \text{Nb}^{\text{V}}$, Ta^{V} , berichtet^[1]. Beim 1,2-Ethandithiolato-Komplex findet in Gegenwart geringer Mengen Wasser, Methanol oder Phenol in Dimethylformamid (DMF) eine ungewöhnliche Umlagerung zu $[\text{MS}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^-$ statt^[2], wobei die Metalloxidationsstufe + V erhalten bleibt. Im Falle des homoleptischen 1,3-Propandithiolato- Nb^{V} -Komplexes findet dagegen eine interessante Selbstreduktion zu einem Nb_2^{IV} -Komplex statt, der mit Methanol zu anderen zweikernigen Komplexen weiterreagiert.

Läßt man eine konzentrierte Lösung des Dithiolato-Komplexes **1** in Acetonitril ungefähr einen Monat bei Raumtemperatur unter Argon stehen, ändert sich die Farbe der Lösung von rötlich-orange nach rot. Während dieser Zeit werden die für **1** charakteristischen UV/VIS-Absorptionsbanden $[\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 344 (15000), 403 (11000), 482 \text{ sh} (6500)]$ durch drei neue Banden ersetzt^[3b]. Aus der Lösung konnte ein rotes, kristallines Pulver (70% Ausbeute) isoliert und anhand von Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren^[3a, b] als der Nb_2 -Komplex **2** charakterisiert werden. Behandlung von **2** mit Methanol führt zum ebenfalls zweikernigen, Methoxyliganden enthaltenden Komplex **3** (dunkelrote Kristalle)^[3a, c]. Die UV/VIS-Spektren von **2** und **3** sind recht ähnlich, aber noch zu unterscheiden; die Umwandlung von **2** in **3** scheint spontan abzulaufen. Beide Komplexe sind diamagnetisch und mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich. **1** reagiert mit Methanol nicht zu **3**, es scheidet sich dabei lediglich ein nicht näher charakterisiertes Pulver ab.



Die Röntgenstrukturanalyse von **3**^[4] ergab, daß neben diskreten Phosphonium-Ionen zweikernige Niobate vorliegen. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung der Struktur des Komplexanions: Die beiden Niobatome werden von einem Sauerstoff- und zwei Schwefelatomen verbrückt, so daß es sich hier um ein seltenes Beispiel für dreifach verbrückte Nb^{IV} -Dimere handelt. Der Nb-Nb-Abstand von 2.901(1) Å weist auf eine Einfachbindung hin, woraus der Diamagnetismus von **3** resultiert. Der Abstand ähnelt dem in den verwandten zweikernigen Komplexen

$[\text{Nb}_2\text{X}_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-S}_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, 2.844(2) Å; $\text{X} = \text{Br}$, 2.830(5) Å)^[5], dem im Halbleiter NbS_2 (3.037(3) Å)^[6] und dem im vierfach verbrückten Nb^{IV} -Dimer $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_4(\text{PMe}_3)_4]$ (2.833(1) Å)^[7]; der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Nb}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-S})_3]$ weist mit 3.555(1) Å^[8] einen sehr großen Metall-Metall-Abstand auf. Die häufig zweifach verbrückten Nb^{IV} -Dimere zeigen ebenfalls unterschiedliche Nb-Nb-Abstände, z. B. in $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OMe})_2(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]$ (2.781(1) Å)^[9], in $[\text{Nb}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-S})_3(\text{NCMe})_4]$ (2.864(3), 2.872(3) Å)^[10] und in $[\text{Cp}_4\text{Nb}_2(\mu\text{-S})_2]$ (3.2340(8) Å)^[11].

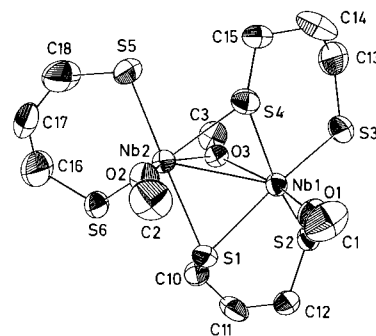


Abb. 1. Struktur des Komplexanions von **3** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Nb1-Nb2 2.901(1), Nb1-S1 2.537(2), Nb1-S2 2.494(2), Nb1-S3 2.457(2), Nb1-S4 2.516(2), Nb2-S1 2.568(2), Nb2-S4 2.564(2), Nb2-S5 2.464(2), Nb2-S6 2.459(2), Nb1-O1 1.860(4), Nb1-O3 2.091(3), Nb2-O2 1.846(4), Nb2-O3 2.088(4); S1-Nb1-S2 85.7(1), S4-Nb1-S3 91.3(1), S5-Nb2-S6 91.1(1), Nb1-O3-Nb2 87.9(1), Nb1-S1-Nb2 69.2(0), Nb1-S4-Nb2 69.6(0), Nb1-O1-C1 156.6(5), Nb2-O2-C2 158.7(5).

Die drei Dithiolatliganden in **3** verursachen die Asymmetrie der Struktur; zwei sind halbverbrückende Liganden, und einer ist endständig^[12]. Obwohl die beiden pseudo-oktaedrisch umgebenen Niobatome nicht äquivalent sind, ist ihre lokale Koordinationssphäre doch ähnlich. Die Sauerstoff- und Niobatome liegen nahezu in einer Ebene, wobei die größte Abweichung (Δ) von dieser Ebene 0.01 Å beträgt. Die beiden S_4 -Ebenen (S1-S2-S3-S4, $\Delta = 0.04$ Å und S1-S4-S5-S6, $\Delta = 0.07$ Å) stehen senkrecht dazu (89.5° bzw. 89.4°). Der Diederwinkel zwischen den S_4 -Ebenen beträgt 118.0°. Dabei ist Nb1 0.23 Å aus der ersten S_4 -Ebene zur terminalen Methoxygruppe hin verschoben, während Nb2 um 0.24 Å aus der anderen S_4 -Ebene zum Methoxyliganden hin verschoben ist. Die Nb-O1- und Nb-O2-Bindungen sind kürzer als für eine Einfachbindung erwartet, vermutlich infolge einer Sauerstoff- p_π -Niob- d_π -Wechselwirkung. Die Nb-S(terminal)-Abstände gleichen denen in **1** (2.442(4)–2.466(4) Å), jedoch sind die S-Nb-S-Winkel der zweizähligen Dithiolatliganden beträchtlich größer als die entsprechenden Winkel in **1** (83.9° im Durchschnitt) und in $[\text{Nb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$ (81.9° im Durchschnitt).

Das Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von **3**^[3c] zeigt drei Singulets (1 : 1 : 1), die den Methoxyliganden zugeordnet werden können, sowie zwei Multipletts für die Protonen der Dithiolatliganden (1 : 2). Dies bedeutet, daß die asymmetrische Struktur auch in Lösung erhalten bleibt und die Koordinationsgeometrie starr ist. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **2**^[3b] folgt dagegen, daß die Koordinationsweise eines Dithiolatliganden von der für die anderen vier abweichen muß. Möglicherweise nimmt einer der Dithiolatliganden hier eine Brückenposition ein, während die restlichen terminale Positionen besetzen.

Bei der Bildung von **2** wird die Nb-Reduktion vermutlich durch die reduktive Eliminierung eines Dithiolatliganden aus dem Komplex **1** eingeleitet. Bemerkenswert ist, daß weder der Komplex $[\text{Nb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$ noch

[*] Dr. K. Tatsumi, Prof. Dr. A. Nakamura, Y. Sekiguchi, M. Sebata

Department of Macromolecular Science
Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. R. E. Cramer, T. Chung
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu, HI 96822 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 85-19289) und dem Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, gefördert (R. E. C., T. C.).

[Ta(SCH₂CH₂CH₂S)₃]⁰ unter gleichen Bedingungen ein reduziertes Dimer ergeben. Allerdings liegt das Reduktionspotential des Ta^V-Komplexes mit $E_{1/2} = -1.59$ V (gegen die gesättigte Kalomelektrode, quasi-reversibel, in Dimethylsulfoxid) weit unter dem von **1** (-1.25 V, quasi-reversibel)^[1b], was die Resistenz gegenüber einer Selbstreduktion verständlich macht. Der Nb-Komplex [Nb(SCH₂CH₂S)₃]⁰ (-1.20 V) hat jedoch fast das gleiche Reduktionspotential wie **1**; demnach muß das unterschiedliche Verhalten der beiden Nb^V-Chelate anderen Faktoren, z. B. der Größe des Chelatrings, zugeschrieben werden. 1,2-Ethandithiolat bildet kleinere Ringe und ist daher weniger gut geeignet, eine verbrückende oder halbverbrückende Position in Nb^{IV}-Dimeren einzunehmen und/oder als Cyclothiaalkan abgespalten zu werden.

Eingegangen am 2. August 1988 [Z 2901]

- [1] a) K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. J. Rupp, *Angew. Chem.* 98 (1986) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 86; b) K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, C. Mealli, *Inorg. Chem.* 28 (1989), im Druck.
- [2] K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. J. Rupp, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1358.
- [3] a) Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **2** und **3** lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen. b) **2**: rotes, kristallines Pulver; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 1.91$ (quint., 8H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.30 (quint., 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.67 (t, 16H, SCH₂CH₂CH₂S), 3.13 (t, 4H, SCH₂CH₂CH₂S); UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 316$ sh, 391 (16000), 470 (4100) nm; Fern-IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 363$ (w), 345 (w), 331 (m), 311 (m), 292 (m), 283 (m), 263 (w) cm⁻¹. Es ist uns bisher nicht gelungen, eine gezielte Synthese für **2** zu finden. Erhitzt man beispielsweise eine Lösung von **1** in Acetonitril einen Tag unter Rückfluß, kann man zwar die Bildung von **2** erkennen, doch scheidet sich vor allem ein nicht charakterisierbares Pulver ab. c) **3**: dunkelrote Kristalle; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 2.29$ (m, 4H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 2.36 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.80 (m, 4H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.15 (m, 4H, SCH₂CH₂CH₂S), 3.4 (m, 2H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.57 (s, 3H, μ -OCH₃), 3.74 (m, 2H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃). Die Signale der Dithiolatprotonen wurden durch Entkopplungsexperimente zugeordnet. UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 316$ (6600), 379 (11000), 460 (1400) nm; Fern-IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 423$ (m), 364 (m), 354 (m), 336 (w), 317 (m), 297 (w), 287 sh, 263 (w) cm⁻¹.
- [4] Ein Einkristall von **3** wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 18.593(4)$ Å, $b = 14.558(5)$, $c = 15.894(3)$, $\beta = 105.99(2)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.505$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.45$ cm⁻¹. Die Röntgenstrukturdaten wurden an einem Syntax-Pi-Diffraktometer gesammelt ($\theta/2\theta$ -Messung; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur. 8831 unabhängige Reflexe ($3 < 2\theta < 50^\circ$), 5343 davon beobachtet mit $F_0 > 3.0\sigma(F_0)$. Strukturlösung erfolgte mit dem MULTAN-80-Programm und Patterson-Methoden, Verfeinerung mit dem SHELX-76-Programm, $R = 0.0448$, $R_w = 0.0475$. Die Phenylringe von Ph₄P⁺ wurden in den letzten Verfeinerungszyklen als starre Gruppen behandelt, während die anderen Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet wurden. Nach Differenz-Fourier-Analyse zeigt die Restelektronendichte ein Maximum von $0.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in einem Phenylring. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) M. G. B. Drew, I. B. Baba, D. A. Rice, D. M. Williams, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L217; b) M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2251.
- [6] J. Rijnsborp, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 325.
- [7] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3592.
- [8] W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 206 (1981) C33.
- [9] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3509.
- [10] A. J. Benton, M. G. B. Drew, R. J. Hobson, D. A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1304.
- [11] Yu. V. Skripkin, I. L. Eremenko, A. A. Pasynskii, Yu. T. Struchkov, V. E. Shklover, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 285.
- [12] Solche halbverbrückenden 1,3-Propandithiolate sind für die Komplexe [Ph₄P][Mo₂O₂N₃(SCH₂CH₂CH₂S)₃] und [Ph₄P]₂[Mn₃(SCH₂CH₂CH₂S)₃] bereits bekannt: P. T. Bishop, J. R. Dilworth, J. Hutchinson, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1052 bzw. J. L. Seela, K. Folting, R.-J. Wang, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4454.

Untersuchung der Tautomerie ¹⁵N-markierter Hydroporphyrine durch dynamische NMR-Spektroskopie**

Von Martin Schlabach, Helmut Rumpel und
Hans-Heinrich Limbach*

Die Frage nach dem Mechanismus der thermisch und lichtinduzierten Tautomerie von Porphyrin, P, (Abb. 1 oben links) und seinen Derivaten ist von aktuellem Interesse^[1-10]. Informationen über die in Abbildung 1 oben links aufgeführten Reaktionspfade wurden einerseits NMR-spektroskopisch durch die Bestimmung von kinetischen HH/HD/DD-Isotopen^[4,5] und Festkörpereffekten^[8], andererseits auf theoretischem Wege gewonnen^[10]. Leider gelang es bisher nicht, die Reaktionsbarrieren durch Variation der chemischen Struktur – ein Verfahren, das im allgemeinen interessante Einblicke in die Mechanismen chemischer Reaktionen ermöglicht, – in signifikanter Weise zu erniedrigen oder zu erhöhen^[2,5,7]. Wir zeigen hier, daß dieses Ziel durch spezifische Reduktion der Porphyrin-Pyrrolringe erreicht werden kann. Dabei gelangt man zu den biologisch wichtigen Hydroporphyrinen Chlorin, C, (Abb. 1 oben rechts), Bakteriochlorin, Bc, (Abb. 1 unten links) und Isobakteriochlorin, iBc, (Abb. 1 unten rechts)^[11-22]. Obwohl es seit einiger Zeit Hinweise auf eine Tautomerie^[1a] und Phototautomerie^[21] von Chlorinen und eine Phototautomerie von Isobakteriochlorinen^[22] gibt, konnten die dort ablaufenden Protonenübertragungsprozesse bisher nicht näher charakterisiert werden. Das hier beobachtete unterschiedliche Reaktionsverhalten der Hydroporphyrine läßt sich mit dem Gewinn oder Verlust von aromatischer Resonanzenergie während der in Abbildung 1 aufgeführten Reaktionsschritte erklären. Speziell berichten wir hier über Linienformanalysen der ¹H-NMR-Spektren der mit dem ¹⁵N-Isotop markierten, in organischen Lösungsmitteln gelösten Hydroporphyrine TPC^[23], TPBC^[24] und TPiBC^[25].

Die ¹H-NMR-Spektren von TPC in C₂D₂Cl₄ enthalten für die beiden inneren Protonen H_a und H_b nur ein einziges Signal bei $\delta \approx -1.5$. Dieser δ -Wert zeigt an, daß TPC den für Porphyrine charakteristischen aromatischen Ringstrom erfährt^[28]. Wie in Abbildung 2 gezeigt ist, ist das Signal bei Raumtemperatur durch die Kopplung mit ¹⁵N zu einem Dublett aufgespalten. Diese Ergebnisse sind nur mit einem Vorliegen der beiden entarteten Tautomere AC und CA in Einklang, die sich bei Raumtemperatur langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln. Im Fall einer schnellen Umwandlung sollte das Signal wie bei anderen symmetrischen ¹⁵NH...¹⁵N \rightleftharpoons ¹⁵N...H ¹⁵N-Protonentransfersystemen eine Triplettstruktur aufweisen^[4,29]. Tatsächlich wird ein Dublett \rightarrow Triplett-Übergang bei höheren Temperaturen beobachtet (Abb. 2 oben)^[30]. Aus Liniensimulationen ergab sich für die Geschwindigkeitskonstanten Gleichung (a)^[31].

$$k_{AC \rightarrow CA} \approx 10^{11.8} \exp(-61.3 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT)) \quad (a)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß sich die Aktivierungsenergie der Tautomerisierung bei der Hydrierung eines

[*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. M. Schlabach
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. H. Rumpel
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Fritz für die Überlassung von Meßzeit am Bruker-AM-400-NMR-Spektrometer der Ciba-Geigy AG, Basel, Schweiz.