Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, CVIII⁺.

Eine bequeme Synthese des tertiären Amin-thiolat-Liganden 'S₂N₂Me₂'²⁻.

Einfluß der Aminmethylierung auf die Koordinationschemie von Nickel- und Ruthenium-Komplexen mit [M('S₂N₂R₂')]-Gerüsten (R = H, CH₃). ('S₂N₂Me₂'²⁻ = 1,2-Ethandiamin-N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-benzolthiolat)(2-))

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, CVIII⁺.

A Facile Synthesis of the Tertiary Amine-thiolato Ligand 'S₂N₂Me₂'²⁻.

Influence of the Aminomethylation on the Coordination Chemistry of Nickel and Ruthenium Complexes with [M('S₂N₂R₂')]-Frameworks (R = H, CH₃).

('S₂N₂Me₂'²⁻ = 1,2-Ethanediamino-N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-benzenethiolato)(2-))

Dieter Sellmann*, Richard Ruf, Falk Knoch, Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Z. Naturforsch. **50b**, 791–801 (1995); eingegangen am 20. Oktober 1994

Aminomethylation, Nickel and Ruthenium Sulfur Complexes, Synthesis, X-Ray

In a single pot synthesis consecutive reaction of the tetradentate amine-thiole H₂-'S₂N₂H₂' **2** ('S₂N₂H₂'²⁻ = 1,2-ethanediamino-N,N'-bis(2-benzenethiolato)(2-)), with [LiN(SiMe₃)₂] and benzyl chloride (BzCl) yields the amine-thioether 'Bz₂S₂N₂H₂' which gives the tertiary amine-thioether 'Bz₂S₂N₂Me₂' when reacted with further [LiN(SiMe₃)₂] and CH₃I. Removal of the benzyl groups with an excess of sodium and acidification with hydrochloric acid finally yield H₂-'S₂N₂Me₂' **1** ('S₂N₂Me₂'²⁻ = 1,2-ethanediamino-N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-benzenethiolato)(2-)). **1** and **2** have been characterized by X-ray structure analysis. With [Ni(CH₃COO)₂]·4H₂O, **1** yields racemic [Ni('S₂N₂Me₂')]**3** in a diastereospecific reaction. Crystallization of **3** leads to spontaneous resolution of the racemate. By X-ray structure analysis of **3** the absolute configuration in the single crystal examined was determined using Roger's μ -refinement ($\mu = 1.00(4)$). Upon reaction with [RuCl₃·3H₂O], LiOMe and CO, **1** yields [Ru(CO)₂('S₂N₂Me₂')]**5**. Spectroscopic data indicate that **5** and the parent complex [Ru(CO)₂('S₂N₂H₂')]**4** differ with respect to their core structures. Influence of the amine methylation on structure and reactivity of complexes with [M('S₂N₂R₂')]-cores, R = H, Me, is discussed.

Einleitung

Alle bisherigen Befunde weisen darauf hin, daß die aktiven Zentren von Nitrogenasen und Hydrogenasen mehrkernige Cluster enthalten, in denen die Koordinationssphären der Metallatome von Schwefelatomen dominiert werden, zusätzlich aber auch harte N- und O-Donoren enthalten können [2]. Diese Befunde wurden kürzlich für FeMo-Nitrogenasen durch Röntgenstrukturanalysen untermauert [3].

Trotz der Mehrkernigkeit der aktiven Zentren in den nativen Enzymen erwarten wir, daß sich wichtige Teilschritte der Enzymreaktionen auch in einkernigen Übergangsmetall-Komplexen modellieren lassen, wenn diese Komplexe bestimmte strukturelle und funktionelle Charakteristika aufweisen. Dazu gehören die Koordination biologisch relevanter Thiolat-, Thioether- oder Amin-Donoren an das Metallzentrum und freie Koordinationsstellen für die Bindung, Aktivierung sowie Umwandlung enzymatisch relevanter Moleküle.

Auf der Suche nach Komplexen, die die aktiven Zentren von Nitrogenasen und Hydrogenasen in funktioneller und struktureller Hinsicht modellieren, untersuchen wir auch die Koordinations-

* CVII. Mitteilung s. Ref. [1].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

chemie des Thiolat-amin-Liganden $'S_2N_2H_2'^{2-}$ ($'S_2N_2H_2'^{2-} = 1,2\text{-Ethandiamin-N,N'-bis(2-benzolthiolat)(2-)}$) und haben bisher hauptsächlich Komplexe des Typs I und II mit $M = Fe, Mo, Ru$, Ni und $L = CO, PR_3$ erhalten [4,5,6].

Eine wichtige Reaktion dieser Komplexe ist die Deprotonierung der NH-Aminfunktionen [7]. Sie kann aber zu unerwünschten Nebenreaktionen, Redoxprozessen und insgesamt unübersichtlichen Reaktionsabläufen führen [4,8]. Dies wurde auch von anderen Autoren beobachtet, die deswegen das an den Stickstoffdonoren methylierte Derivat $H_2-'S_2N_2Me_2'$ synthetisierten, um die Koordinationschemie mit Molybdän in hohen Oxidationsstufen untersuchen zu können [9]. Die publizierte Synthese von $H_2-'S_2N_2Me_2'$ umfaßt jedoch mehrere und teilweise aufwendige Stufen mit geringen Ausbeuten. Wir haben nach einer alternativen Synthese für $H_2-'S_2N_2Me_2'$ gesucht, die von der bequem zugänglichen Stammverbindung $H_2-'S_2N_2H_2'$ ausgeht. In orientierenden Versuchen wurde ferner die Koordination von $'S_2N_2Me_2'^{2-}$ an Nickel(II)- und Ruthenium(II)-Zentren untersucht, um die durch die N-Methyl-Substituenten bewirkten Strukturunterschiede zwischen $[M(L)_2('S_2N_2Me_2')]$ -Komplexen und den Stammverbindungen $[M(L)_2('S_2N_2H_2')]$ ermitteln zu können.

Die Ausgangsverbindung der Ligandensynthese, das als Zwischenstufe anfallende Benzyl-methyl-Derivat und der Zielligand sind nachfolgend schematisch wiedergegeben.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen bei R.T. unter Stickstoff in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Soweit möglich, wurden die Reaktionen IR-spektroskopisch verfolgt, wobei die Lösungsspektren in CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen und die Festsubstanzen als KBr-Tabletten vermessen wurden.

Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Perkin Elmer IR-Spektralphotometer 983 und Perkin Elmer FTIR 1600, Jeol NMR-Spektrometer FT-JNM-GX 270 und JNM-PX 60, Varian Massenspektrometer MAT 212. Als UV-Strahlungsquelle für Photolysen dienten 150W-Hochdruckbrenner der Firma Original Quarzlampe GmbH, Hanau.

$H_2-'S_2N_2H_2'$ [10] wurde nach loc. cit. dargestellt.

Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von $H_2-'S_2N_2Me_2'$ **1** und $H_2-'S_2N_2H_2'$ **2** wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2/n -Hexan bei R.T. (**2**) bzw. $-78^\circ C$ (**1**) erhalten. Einkristalle von $[Ni('S_2N_2Me_2')]$ **3** bildeten sich beim Überschieben einer gesättigten Lösung von **3** in Aceton mit Et_2O bei R.T. Einkristalle von $[Ni(I)_2('Me_2S_2N_2Me_2')]$ **4a** fielen bei der Umsetzung von $[Ni(CO)_4]$ mit verunreinigtem $'Me_2S_2N_2Me_2'$ als Nebenprodukt an, der Kristall enthielt ein (fehlgeordnetes) Äquivalent CH_2Cl_2 .

Geeignete Kristalle wurden in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) mit anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren bei der Verfeinerung festgehalten. Die absolute Konfiguration des untersuchten Einkristalls von $[Ni('S_2N_2Me_2')]$ **3** konnte bestimmt werden ($\eta = 1,00(4)$).

Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabn I und II aufgeführt [11].

Synthesen und Reaktionen

Modifizierte Synthese von $H_2-'S_2N_2Me_2'$ **1**

a) $'Bz_2S_2N_2Me_2'$

Eine Lösung von 6,3 g (22,8 mmol) $H_2-'S_2N_2H_2'$ in 75 ml THF und 7,64 g (45,7 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$ **1**, $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2'$ **2**, $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ **3** und $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **4a**. (Diffraktometer: Siemens P4, Scan-Geschw. $[\text{°}/\text{min}]$: 3,0–30,0.)

Verbindung	1	2	3	4a
Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiS}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{NiS}_2$
M_r	304,5	276,4	361,2	730,0
Farbe, Form	hellgelbe Würfel	gelbe Prismen	rote Blöcke	hellbraune Nadeln
Krist. Dim. $[\text{mm}^3]$	$0,8 \times 0,6 \times 0,6$	$0,4 \times 0,2 \times 0,2$	$0,5 \times 0,4 \times 0,3$	$0,8 \times 0,2 \times 0,2$
Raumgruppe	Pbca	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1$	$\text{P}2_1/\text{n}$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Zelldim.				
a $[\text{Å}]$	7,481(2)	7,712(2)	7,052(2)	16,597(4)
b $[\text{Å}]$	8,371(2)	14,608(5)	16,035(4)	8,700(2)
c $[\text{Å}]$	25,672(8)	12,569(3)	8,151(3)	18,154(4)
α $[\text{°}]$	90,00(0)	90,00(0)	90,00(0)	90,00(0)
β $[\text{°}]$	90,00(0)	91,68(2)	115,90(3)	103,64(2)
γ $[\text{°}]$	90,00(0)	90,00(0)	90,00(0)	90,00(0)
Z	4	4	2	4
Volumen $[\text{Å}^3]$	1607,7(6)	1415,3(8)	825,8(9)	2547,7(10)
$d_{\text{ber.}} [\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	1,262	1,30	1,45	1,90
$\mu [\text{cm}^{-1}]$	3,24	3,59	14,21	35,68
Meßtemp. $[\text{K}]$	293	293	293	293
Scan-Technik	ω -scan	ω -scan	ω -scan	ω -scan
2θ -Bereich $[\text{°}]$	$3 < 2\theta < 54$	$3 < 2\theta < 54$	$3 < 2\theta < 54$	$3 < 2\theta < 54$
Gem. Reflexe	3865	3636	7258	11111
Unabh. Refl.	1767	3098	3630	5601
Beob. Refl.	1044	1126	3388	3882
σ -Kriterium	$F > 4\sigma(F)$	$F > 4\sigma(F)$	$F > 4\sigma(F)$	$F > 4\sigma(F)$
Verf. Param.	91	163	191	247
$R; R_w$ $[\text{°}]$	4,8; 4,1	5,6; 4,7	2,8; 2,7	3,8; 3,5

wurde mit 5,27 ml (45,7 mmol) BzCl versetzt und 12 h gerührt. Die resultierende Mischung wurde mit weiteren 7,64 g (45,7 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und 10 min später mit 3,35 ml (53,7 mmol) CH_3I versetzt, wobei sich die Farbe erst nach dunkelrot vertiefte und nach der CH_3I -Zugabe wieder nach gelb aufhellte. Anschließend wurde die Lösung 19 h gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 h auf 40 °C erwärmt. Der resultierende weiße Niederschlag von $\text{'Bz}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$ wurde abgetrennt, mit 20 ml MeOH gewaschen, im Vakuum getrocknet, NMR-spektroskopisch identifiziert und ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 6,8 g (63,8% d. Th.). – ^1H -NMR-Spektrum, CDCl_3 , δ [ppm], 60 MHz: 7,4–7,0 (m, 18H, C_6H_4 , C_6H_5); 4,0 (s, 4H, CH_2); 3,1 (s, 4H, CH_2); 2,8 (s, 6H, CH_3).

b) $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$

6,8 g (14 mmol) $\text{'Bz}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$ wurden langsam zu einer Suspension von 3,82 g (166 mmol) Na in 100 ml THF gegeben und 2 d gerührt. Die resultierende dunkelbraune Suspension wurde tropfenweise mit 25 ml MeOH versetzt, 3 h gerührt, wobei sich die Farbe aufhellte, und zur Trockene ge-

bracht. Der grünliche Rückstand wurde in 100 ml H_2O gelöst und die resultierende Lösung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, wobei ein heller Niederschlag von $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2' \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ausfiel, der nach 3 d abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 3,75 g (88% d. Th.).

Elementaranalyse für $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2' \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{0,5}$ (313,48)

Ber. C 61,30 H 6,75 N 8,94%,

Gef. C 61,41 H 6,92 N 8,42%.

IR-Spektrum, KBr $[\text{cm}^{-1}]$: 3390 (br, $\nu(\text{OH})$); 2560 (s, $\nu(\text{SH})$). ^1H -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , δ [ppm], 60 MHz: 7,5–6,9 (m, 8H, C_6H_5); 5,0 (s, 2H, SH); 3,1 (s, 4H, C_2H_4); 2,7 (s, 6H, CH_3).

Synthese von $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ **3**

Unter Rühren wurden 300 mg (0,98 mmol) $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$ in 50 ml MeOH mit 245 mg (0,98 mmol) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Der ausfallende fleischfarbene Niederschlag wurde nach 1 d abfiltriert, mit 20 ml MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (93% d. Th.).

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) vona) $\text{H}_2 - \text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ **1**, b) $\text{H}_2 - \text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ **2**,c) $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})]$ **3** undd) $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **4a**.a) $\text{H}_2 - \text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ **1**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
S(1)	1746(1)	8202(1)	1080(1)	71(1)
N(1)	-1292(3)	9930(3)	629(1)	36(1)
C(1)	-3164(4)	10170(5)	477(1)	51(1)
C(15)	-884(4)	10452(4)	1146(1)	36(1)
C(14)	-1847(4)	11640(5)	1396(1)	48(1)
C(13)	-1430(5)	12085(6)	1902(1)	72(2)
C(12)	-48(6)	11345(6)	2161(1)	76(2)
C(11)	947(5)	10176(5)	1918(1)	61(2)
C(10)	548(4)	9717(4)	1408(1)	44(1)
C(16)	-51(4)	10568(4)	231(1)	40(1)

b) $\text{H}_2 - \text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ **2**

S(1)	4992(3)	-963(1)	1720(2)	73(1)
N(1)	7960(7)	23(4)	731(4)	62(2)
C(15)	6714(9)	612(5)	1087(5)	53(3)
C(14)	6867(10)	1568(5)	1008(5)	63(3)
C(13)	5562(12)	2120(5)	1388(6)	76(4)
C(12)	4062(11)	1757(5)	1848(6)	80(4)
C(11)	3930(9)	820(6)	1931(5)	66(3)
C(10)	5226(10)	258(4)	1565(5)	56(3)
C(16)	9449(9)	385(5)	172(6)	71(3)
S(2)	10183(3)	782(1)	6823(2)	84(1)
N(2)	7057(7)	575(4)	5357(4)	60(2)
C(25)	8299(9)	1132(5)	4950(5)	55(3)
C(24)	8088(10)	1568(5)	3956(6)	69(3)
C(23)	9404(14)	2107(6)	3580(6)	95(5)
C(22)	10928(13)	2238(6)	4160(8)	97(4)
C(21)	11168(10)	1827(6)	5139(6)	80(4)
C(20)	9857(10)	1277(4)	5525(5)	60(3)
C(26)	5528(9)	341(5)	4722(5)	70(3)

c) $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})]$ **3**

Ni(1)	9060(1)	5000	7178(1)	28(1)
S(1)	6507(1)	5477(1)	4754(2)	48(1)
S(2)	7165(2)	4208(1)	8042(2)	41(1)
N(1)	11050(5)	5423(2)	6291(4)	30(1)
N(2)	11356(5)	4897(3)	9597(4)	28(1)
C(15)	10198(7)	6133(3)	4995(6)	34(2)
C(14)	11471(8)	6675(3)	4613(7)	46(2)
C(13)	10544(11)	7299(3)	3328(8)	59(3)
C(12)	8411(12)	7347(3)	2447(8)	65(3)
C(11)	7106(9)	6820(3)	2818(7)	55(2)
C(10)	8003(7)	6188(3)	4120(6)	38(2)
C(25)	11256(8)	4109(3)	10549(6)	33(2)
C(24)	12990(8)	3780(3)	11990(6)	43(2)
C(23)	12710(10)	3092(3)	12878(7)	58(3)
C(22)	10729(11)	2770(3)	12375(8)	63(3)
C(21)	9032(9)	3088(3)	10940(7)	55(3)
C(20)	9251(7)	3772(3)	9965(6)	36(2)
C(16)	13018(7)	5655(3)	7936(6)	36(2)
C(26)	13358(6)	4999(4)	9411(5)	37(1)
C(17)	11417(8)	4702(3)	5283(6)	39(2)
C(27)	11050(8)	5635(3)	10620(6)	35(2)

Tab. II. (Fortsetzung).

d) $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **4a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
Ni(1)	5698(1)	7483(1)	8392(1)	36(1)
I(1)	6428(1)	10261(1)	8834(1)	55(1)
I(2)	4676(1)	8488(1)	7082(1)	64(1)
S(1)	6716(1)	6695(2)	7738(1)	41(1)
S(2)	4691(1)	7954(2)	9128(1)	43(1)
N(1)	6611(3)	6259(6)	9315(3)	36(2)
N(2)	5038(3)	5187(6)	8308(3)	39(2)
C(1)	6959(5)	8131(10)	7122(4)	70(3)
C(2)	6549(4)	6767(9)	10094(4)	53(3)
C(3)	5146(5)	4271(9)	7634(4)	56(3)
C(4)	4211(5)	9795(9)	8939(4)	61(3)
C(15)	7468(4)	6448(7)	9232(3)	40(2)
C(14)	8158(4)	6343(10)	9833(4)	56(3)
C(13)	8943(5)	6490(11)	9728(4)	69(3)
C(12)	9069(5)	6710(10)	9010(5)	67(3)
C(11)	8408(4)	6822(9)	8401(4)	53(3)
C(10)	7600(4)	6677(7)	8506(4)	41(2)
C(25)	4163(4)	5380(8)	8295(3)	43(2)
C(24)	3552(4)	4350(9)	7938(4)	52(3)
C(23)	2721(5)	4570(11)	7949(4)	62(3)
C(22)	2497(4)	5827(10)	8317(4)	57(3)
C(21)	3084(4)	6880(8)	8685(4)	48(3)
C(20)	3918(4)	6656(8)	8665(3)	41(2)
C(16)	6375(4)	4621(7)	9197(3)	39(2)
C(26)	5449(4)	4405(7)	9027(3)	42(2)
C(5)	8702(7)	366(15)	72(7)	118(4)
Cl(1 A)	8613(4)	2503(8)	31(3)	119(2)
Cl(2 A)	8314(4)	-16(8)	931(3)	123(2)
Cl(1 B)	9247(5)	968(9)	-617(4)	136(3)
Cl(2 B)	8676(5)	1807(11)	646(5)	156(3)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der 2. Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiS}_2$ (361,15)

Ber. C 53,21 H 5,02 N 7,76%,

Gef. C 53,46 H 5,12 N 7,45%.

MS(EI): m/z 360 (M^+). ^1H -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , δ [ppm], 270 MHz: 7,3–6,7 (m, 8H, C_6H_4); 3,4 (m, 2H, C_2H_4); 3,35 (s, 6H, CH_3); 3,1 (m, 2H, C_2H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , δ [ppm], 67,94 MHz: 151, 148, 130, 127, 122, 118 (C_6H_4); 57 (C_2H_4); 49 (CH_3).

Synthese von $\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ a) $\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{MeH}'$

1,8 g (5,72 mmol) $\text{H}_2 - \text{'S}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{'}$ in 30 ml THF wurden bei -78°C mit 14,3 ml einer 1,6 molaren $n\text{-BuLi}$ -Lösung in $n\text{-Hexan}$ (22,9 mmol) versetzt. Die ursprünglich gelbe Suspension wandelte sich dabei in eine orange Lösung um, die beim Erwärmen auf R.T. dunkelrot wurde. Die Lösung wurde wieder auf -78°C gekühlt, mit 1,43 ml (22,9

mmol) CH_3I versetzt und erneut auf R.T. erwärmt. Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile der nun hellgelben Lösung lieferte ein gelbes Öl, das im Vakuum getrocknet, NMR-spektroskopisch als ' $\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{MeH}$ ' identifiziert und ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

^1H -NMR-Spektrum, CDCl_3 , δ [ppm], 60 MHz: 7,5–6,5 (m, 8H, C_6H_4); 5,6–5,0 (br, 1H, NH); 3,5–3,1 (m, 4H, C_2H_4); 2,7 (s, 3H, NCH_3); 2,4 (s, 3H, SCH_3); 2,3 (s, 3H, SCH_3).

b) ' $\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ '

Das bei a) erhaltene gelbe Öl wurde in 5 ml CH_3I gelöst. Nach 2 d Rühren wurde überschüssiges CH_3I im Vakuum abkondensiert und das resultierende dunkelgelbe Pulver im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,9 g (100%). – ^1H -NMR-Spektrum, CDCl_3 , δ [ppm], 60 MHz: 7,9–7,2 (m, 8H, C_6H_4); 3,66 (s, 4H, C_2H_4); 3,3 (s, 6H, NCH_3); 2,5 (s, 6H, SCH_3).

Ein Singulett bei 2,1 ppm wies auf die Verunreinigung des Produktes mit ca. 4% CH_3I hin.

Umsetzung von ' $\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ ' mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

1,9 g (5,7 mmol) ' $\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ ' in 25 ml THF wurden mit 0,72 ml (5,6 mmol) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ versetzt, 5 d bei R.T. und 5 h bei 66 °C gerührt. Sofort nach Zugabe von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zu der gelbbraunen Lösung kam es unter Gasentwicklung zu einer Aufhellung der Reaktionsmischung und es bildete sich wenig gelber Niederschlag. Während des Rührens bei R.T. war im IR-Spektrum neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ eine weitere scharfe Bande bei 1940 cm^{-1} zu sehen, die nur sehr langsam größer wurde. Auch nach 5 d Reaktionszeit war die $\nu(\text{CO})$ -Bande des $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ nicht wesentlich kleiner geworden. Bei Erreichen der Siedetemperatur schied sich sofort ein Nickelspiegel am Reaktionsgefäß ab, und der Niederschlag wurde dunkler. Im IR-Spektrum war keine $\nu(\text{CO})$ -Bande mehr zu sehen. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit 100 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Im Filtrat der Reaktionslösung wurde nur unumgesetztes ' $\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ ' gefunden. Aus der Waschlösung des Rückstandes konnten durch Überschieben mit *n*-Hexan wenige orange Kristalle von $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{'Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ isoliert werden. Es wurde keine Ausbeute bestimmt.

Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]\text{5}$

Durch eine Lösung von 1,43 g (5,46 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml 2-Methoxyethanol wurde

bei 125 °C 5 h ein schwacher CO-Strom geleitet. Dabei bildete sich aus der anfänglich dunkelroten eine hellgelbe Lösung. Sie wurde mit 600 mg (15,8 mmol) LiOMe , 1,66 g (5,46 mmol) H_2 –' $\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ ' und 25 ml MeOH versetzt und weiter bei R.T. gerührt, wobei sich innerhalb von 24 h ein hellgelber Niederschlag abschied, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand in 25 ml MeOH und 5 ml THF gelöst und die resultierende Lösung weitere 5 d bei R.T. gerührt. Dabei bildete sich weiteres hellgelbes Produkt, das ebenfalls abgetrennt wurde. Die hellgelben Niederschläge wurden vereinigt, mit 30 ml MeOH und 20 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,6 g (64% d. Th.).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{RuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (459,55)

Ber. C 47,04 H 3,95 N 6,09 S 13,95%,

Gef. C 47,34 H 3,95 N 6,16 S 13,99%.

MS(EI): m/z 460 (M^+). IR-Spektrum, KBr [cm^{-1}]: 2018, 1952 (vs, $\nu(\text{CO})$). ^1H -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , δ [ppm], 270 MHz: 7,35–6,8 (m, 8H, C_6H_4); 3,9 (m, 1H, C_2H_4); 3,7 (s, 3H, NCH_3); 3,65–3,4 (m, 2H, C_2H_4); 3,4 (s, 3H, NCH_3); 3,2 (m, 1H, C_2H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, CD_2Cl_2 , δ [ppm], 67,94 MHz: 198, 193 (CO); 153, 151, 149, 148, 132, 130, 127, 126, 123, 121, 120 (C_6H_4); 68, 59, 58, 56 (C_2H_4 , CH_3).

Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]\text{5}$ mit N_2H_4

Eine gelbe Lösung von 170 mg (0,37 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ in 25 ml THF wurde mit 0,1 ml (3,18 mmol) N_2H_4 versetzt, 5 h zum Sieden erhitzt, filtriert und eingengt, bis ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, mit 20 ml MeOH gewaschen, im Vakuum getrocknet und als unumgesetztes **5** identifiziert.

Ausbeute: 150 mg.

Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]\text{5}$ mit PMe_3

185 mg (0,4 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ in 25 ml THF wurden mit 0,05 ml (0,48 mmol) PMe_3 versetzt und 5 h zum Sieden erhitzt. IR-spektroskopisch konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]\text{6}$

100 mg (0,22 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ in 25 ml THF wurden 6 h bei 30 °C bestrahlt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80 mg (85% d. Th.).

Elementaranalyse von $C_{34}H_{36}RuN_4O_2S_4$ (863,1)

Ber. C 47,31 H 4,20 N 6,49%,

Gef. C 47,20 H 4,20 N 6,25%.

IR-Spektrum, KBr [cm^{-1}]: 1902 (vs, $\nu(CO)$).

Ergebnisse

Der Zielligand $H_2-S_2N_2Me_2'$ **1** ließ sich in einer 3-Stufen-Synthese relativ bequem aus der Stammverbindung $H_2-S_2N_2H_2'$ **2** erhalten. Im ersten Schritt wurden in einer Eintopfreaktion nach Gl. (1) nacheinander die Thiolatfunktionen benzyliert und die Amin-Donoren methyliert.

Das weiße ' $Bz_2S_2N_2Me_2'$ ' wurde NMR-spektroskopisch identifiziert und ohne Reinigung weiter umgesetzt. Die reduktive Abspaltung der Benzylgruppen mit Natrium und anschließende Umsetzung des resultierenden $Na_2-S_2N_2Me_2'$ mit HCl lieferten $H_2-S_2N_2Me_2'$ **1** nach Gl. (2).

1 wurde spektroskopisch durch Vergleich mit den Literaturangaben [9] und zusätzlich röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Molekülstruktur von $H_2-S_2N_2H_2'$ **2** bestimmt.

Einer der Zielkomplexe war $[Ni('S_2N_2Me_2')]$ **3**. Er bildete sich in guten Ausbeuten nach Gl. (3).

Wegen der stereogenen N-Atome kann $[Ni('S_2N_2Me_2')]$ **3** Diastereomere bilden. Die 1H -NMR-Spektren des Rohprodukts zeigten aber, daß sich bei der Reaktion nach Gl. (3) diastereospezifisch nur das Stereoisomer **3** gebildet hatte. Es wurde in Form rötlich-hellbrauner Kristalle erhalten und vollständig charakterisiert. Seine Mole-

külstruktur wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Im Gegensatz zur Stammverbindung $[Ni('S_2N_2H_2')]$ erwies sich **3** auch in Gegenwart von Basen wie NBu_4OH als stabil gegenüber Oxidation z. B. durch Luftsauerstoff.

Vorhergehende Versuche $[Ni('S_2N_2Me_2')]$ **3** durch Umsetzung des Tetramethyl-Derivates ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' mit $[Ni(CO)_4]$ zu erhalten waren fehlgeschlagen. ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' wurde nach Gl. (4a) und (4b) erhalten.

Der Versuch, $H_2-S_2N_2H_2'$ **2** nach Gl. (4a) erst mit $n-BuLi$ vollständig zu deprotonieren und anschließend mit CH_3I zu methylieren, ergab nur das Trimethyl-Derivat ' $Me_2S_2N_2MeH'$ '. Die Alkylierung auch des zweiten Stickstoff-Donors war jedoch nach Gl. (4b) durch Rühren in reinem CH_3I als Lösungsmittel zu erreichen. ' $Me_2S_2N_2MeH'$ ' und ' $Me_2S_2N_2Me_2H'$ ' wurden nur 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dem 1H -NMR-Spektrum zufolge enthielt das isolierte ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' noch etwa 4% CH_3I als Verunreinigung.

Dies mit etwas CH_3I verunreinigte ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' wurde mit $[Ni(CO)_4]$ in THF umgesetzt, um durch reduktive Spaltung der $S-CH_3$ -Bindungen **3** zu erhalten. Eine nennenswerte Reaktion des $[Ni(CO)_4]$ war erst beim Erhitzen zum Sieden zu beobachten, führte aber hauptsächlich zur Abscheidung von metallischem Nickel. Aus der Reaktionslösung wurde anschließend überwiegend unumgesetztes ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' isoliert, zusätzlich jedoch auch in sehr geringen Mengen orange Kristalle von $[Ni(I)_2('Me_2S_2N_2Me_2')]$ **4a**. Seine Bildung läßt sich auf das in ' $Me_2S_2N_2Me_2'$ ' als Verunreinigung enthaltene CH_3I zurückführen.

Einen Komplex mit derselben Zusammensetzung wie **4a**, aber in Form olivgrüner Kristalle, hatten wir kürzlich bei der konsekutiven Umsetzung von $[Ni('S_2N_2H_2')]$ mit vier Äquivalenten $n-BuLi$ und einem Überschuß an CH_3I erhalten [4]. Die unterschiedlichen Farben wiesen bereits darauf hin, daß beide Komplexe nicht identisch sein konnten, und wie die Röntgenstrukturanalyse er-

gab, ist das orange **4a** ein Stereoisomer des bereits früher beschriebenen olivgrünen Komplexes **4b**. Abb. 1 zeigt schematisch, daß sich **4a** und **4b** strukturell hauptsächlich durch die Anordnung der S-CH₃-Gruppen unterscheiden.

Abb. 1. Schematische Darstellung der Stereoisomere **4a** und **4b** von [Ni(I)₂('S₂N₂Me₂')].

Als weiterer Zielkomplex wurde hellgelbes [Ru(CO)₂('S₂N₂Me₂')]**5** in der Eintopfsynthese nach Gl. (5) erhalten und elementaranalytisch sowie spektroskopisch charakterisiert.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen darauf hin, daß **5** die in Gl. (5) angedeutete C₁-symmetrische Struktur besitzt, deren charakteristischstes Merkmal die *cis*-Stellung der Thiolat-Donoren ist.

5 erwies sich thermisch als außerordentlich stabil und reagierte weder mit Hydrazin noch PMe₃ in siedendem THF oder MeOH zu den angestrebten Derivaten [Ru(CO)(L)('S₂N₂Me₂')]**6** mit L = N₂H₄, PMe₃. Die Abspaltung eines CO-Liganden war jedoch photochemisch möglich. Dabei bildete

sich nach Gl. (6) in hoher Ausbeute der zweier-nige Komplex [Ru(CO)('S₂N₂Me₂')]₂**6**.

Das dunkelgelbe **6** wurde elementaranalytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert. Umsetzungen von **1** mit anderen Ru-Komplexen wie [RuCl₂(PPh₃)₃] oder [RuCl₃(NO)(PPh₃)₃] führten bisher nicht zu definierten Verbindungen.

Röntgenstrukturanalysen

H₂-'S₂N₂Me₂' **1** und zu Vergleichszwecken auch die Stammverbindung H₂-'S₂N₂H₂' **2**, wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Abb. 2 zeigt die Molekülstrukturen von H₂-'S₂N₂Me₂' **1** und H₂-'S₂N₂H₂' **2**, in Tab. III sind ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] aufgeführt.

Sowohl H₂-'S₂N₂Me₂' **1** als auch H₂-'S₂N₂H₂' **2** sind kristallographisch bedingt inversionssymmetrisch. Die asymmetrische Einheit von **2** enthält zwei unabhängige Moleküle. Da sich ihre Abstände und Winkel nur wenig unterscheiden, wird nur eines der Moleküle aufgeführt.

1 und **2** besitzen beide eine gewinkelte Kettenstruktur, auffällig ist aber die unterschiedliche Anordnung der C₆-Ringe bezüglich der [N-C₂H₄-N]-Einheit, durch die **1** eine kompaktere Struktur erhält als **2**. Möglicherweise ist dieser Effekt auf intramolekulare N-H...S-Brücken in **2** zurückzuführen. Die H-S-Abstände in **2** betragen nur *ca.* 250 pm und sind damit kürzer als die Summe der

Abb. 2. Molekülstrukturen von a) H₂-'S₂N₂Me₂' **1** und b) H₂-'S₂N₂H₂' **2** (ohne Aryl-, SH- und C₂H₄-Wasserstoffatome).

Tab. III. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ **1** und $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{'}$ **2**.

$\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'}$ 1		$\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{'}$ 2	
S(1)–C(10)	176,6(4)	S(1)–C(10)	180,4(7)
N(1)–C(16)	148,0(4)	N(1)–C(16)	146,3(9)
N(1)–C(15)	143,0(4)	N(1)–C(15)	137,5(9)
C(16)–C(16a)	152,2(6)	C(16)–C(16a)	148,3(14)
C(15)–C(10)	140,7(4)	C(15)–C(10)	140,9(10)
N(1)–C(1)	146,8(4)		
N(1)–C(16)–C(16a)	110,1(3)	N(1)–C(16)–C(16a)	109,3(7)
N(1)–C(15)–C(10)	118,2(3)	N(1)–C(15)–C(10)	119,6(6)
S(1)–C(10)–C(15)	118,2(2)	S(1)–C(10)–C(15)	119,6(5)
C(15)–N(1)–C(16)	113,3(2)	C(15)–N(1)–C(16)	119,7(5)
C(15)–N(1)–C(1)	114,1(2)		
C(16)–N(1)–C(1)	111,4(2)		

Tab. IV. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})]$ **3**.

Ni(1)–S(1)	215,0(1)	S(1)–N(1)–S(2)	96,9(1)
Ni(1)–S(2)	217,1(2)	S(1)–Ni(1)–N(1)	89,1(1)
Ni(1)–N(1)	195,9(4)	Ni(1)–N(1)–C(15)	113,2(3)
Ni(1)–N(2)	193,5(3)	Ni(1)–N(1)–C(16)	106,8(3)
S(1)–C(10)	177,6(6)	S(2)–Ni(1)–N(1)	164,5(1)
N(1)–C(15)	149,0(5)	S(1)–Ni(1)–N(2)	163,4(1)
N(1)–C(17)	150,4(6)	S(2)–Ni(1)–N(2)	88,8(1)
N(2)–C(26)	149,3(6)	N(1)–Ni(1)–N(2)	89,5(1)
S(2)–C(20)	175,9(4)	Ni(1)–N(2)–C(25)	113,1(2)
N(1)–C(16)	149,6(5)	Ni(1)–N(2)–C(26)	107,1(2)
N(2)–C(27)	151,7(6)		
C(25)–N(2)–C(26)	113,9(4)	C(15)–N(1)–C(16)	111,9(3)
C(25)–N(2)–C(27)	108,8(4)	C(15)–N(1)–C(17)	108,2(3)
C(26)–N(2)–C(27)	109,8(4)	C(16)–N(1)–C(17)	111,5(3)

van der Waals-Radien von Schwefel und Wasserstoff ($r_{\text{H}} = 120 \pm 10$ pm, $r_{\text{S}} = 185 \pm 10$ pm) [12]. In **1** sind solche Wechselwirkungen nicht möglich. Bemerkenswert ist ferner der deutliche Unterschied in den N(1)–C(15)-Abständen von **1** (143,0 (4) pm) und **2** (137,5 (9) pm), der auf sterische Wechselwirkungen der CH_3 -Protonen in **1** mit den Protonen des aromatischen Ringes schließen läßt. Erwartungsgemäß sind wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Aminprotonen gegenüber den N-Methyl-Gruppen die C–N–C-Winkel in **2** (119,7 (6)°) gegenüber den entsprechenden Winkeln in **1** (113,3 (2)°) um mehr als 6° aufgeweitet. Die C–N–C-Winkelsumme in **1** (338,8°) liegt in dem für tertiäre Amine typischen Bereich (332,7° für NMe_3), ist aber deutlich kleiner als in dem sterisch besonders anspruchsvollen $\text{N}(i\text{-prop})_3$ (357,6°) [13]. Darüber hinaus zeigen Winkel und Abstände in **1** und **2** keine Anomalien [14].

Auch der Zielkomplex $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})]$ **3** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Bei der Kristallisation erfolgte eine spontane Racemat-trennung von **3**. Die absolute Konfiguration des

Enantiomers in dem untersuchten Einkristall ließ sich mit Sicherheit bestimmen ($\eta = 1,00(4)$). In Abb. 3 ist die Molekülstruktur wiedergegeben, in Tab. IV sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Das Nickelzentrum ist näherungsweise planar von zwei Thiolat-S- und zwei Amin-N-Donoren koordiniert, aber die $[\text{NiS}(1)\text{S}(2)]$ - und $[\text{NiN}(1)\text{N}(2)]$ -Ebenen sind um 20° gegeneinander verdreht, so daß eine deutlich tetraedrisch verzerrte Koordinationsgeometrie resultiert. Die N-Methylgruppen stehen bezüglich der Molekülebene *trans* zueinander. Die mittleren Ni–N- und Ni–S-Abstände in **3** ($\bar{d} \text{Ni–N} = 194,7$ pm; $\bar{d} \text{Ni–S} = 216,0$ pm) entsprechen den Abständen, die in verwandten Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{ebmba})]$ ($\text{ebmba}^{2-} = \text{N,N'}$ -Ethylen(*o*-mercaptobenzylaminato)(2–)) ($\bar{d} \text{Ni–N} = 194,5$ pm; $\bar{d} \text{Ni–S} = 216,7$ pm) [15], $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{S})_2]$ (Bis(N,N-dimethyl- β -mercaptoethylamin)nickel(II)) ($\bar{d} \text{Ni–N} = 197,4$ pm; $\bar{d} \text{Ni–S} = 219,8$ pm) [16], oder $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2]_2]\text{Cl}_2$ (Tetrakis(2-aminoethanthiol)trinickel(II)chlorid) ($\bar{d} \text{Ni–N} = 191,4$ pm, $\bar{d} \text{Ni–S} = 215,5$ pm) [17] gefunden wurden. Obwohl Nickel in Thiolat-amin-Umgebung bereits vor mehr als drei Jahrzehnten Gegenstand von Untersuchungen war [18], sind die genannten Komplexe neben den anionischen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dma})]^-$ ($\text{H}_2\text{dma}^{4-} = \text{diacetyldihydrobis}(2\text{-mercaptoanil})\text{-}(4-)$) [19] und $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{'})]^-$ ($\text{'S}_2\text{N}_2\text{' }^{4-} = 1,2\text{-Ethandiamido-N,N'}$ -bis(2-benzolthiolat)(4–)) [4] die wenigen bisher auch röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten low-spin Ni(II)-Komplexe mit vierfach koordiniertem Metallzentrum und Thiolat-amin-Liganden. Die C–N–C-Winkelsummen in **3**

Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{'S}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{'})]$ **3** (ohne Wasserstoffatome).

(331,6° bzw. 332,7°) sind 6 bis 7° kleiner als im freien Liganden **1**. Eine ähnliche Deformation von C–N–C-Winkeln hatten wir kürzlich auch an [Fe(CO)(‘N_{Me}S₄’)] (‘N_{Me}S₄’²⁻ = 2,2'-bis(2-mercaptophenylthio)diethyl-methylamin(2-)) beobachtet [20].

Wie bereits erwähnt, ließ sich das als Nebenprodukt erhaltene orange [Ni(I)₂(‘Me₂S₂N₂Me₂’)] **4a** als Stereoisomer einer früher erhaltenen Verbindung gleicher Zusammensetzung (**4b**) ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisieren. Es kristallisiert als Solvat mit einem (fehlgeordneten) Äquivalent CH₂Cl₂.

Abb. 4 zeigt die Molekülstruktur von **4a**, in Tab. V sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Abb. 4. Molekülstruktur von [Ni(I)₂(‘Me₂S₂N₂Me₂’)]·CH₂Cl₂ **4a** (ohne CH₂Cl₂ und H-Atome).

Jeweils zwei Thioether-, Amin- und Iodo-Donoren umgeben verzerrt oktaedrisch das Nickelzentrum in [Ni(I)₂(‘Me₂S₂N₂Me₂’)] **4a**, wobei die Thioether-Donoren *trans*-ständig sind. **4a** unterscheidet sich durch die Anordnung der S–CH₃-Gruppen von dem früher erhaltenen Isomer **4b**. In **4a** liegen die CH₃-Atome C(1) und C(4) in einer Ebene. Sie wird durch die beiden C-Atome und die Winkelhalbierende des I–Ni–I-Winkels bestimmt, und die S–CH₃-Gruppen lassen sich als *exo*-ständig im Bezug auf das restliche Molekül betrachten. In **4b** hingegen sind die S–CH₃-Gruppen *endo*-ständig und liegen in unterschiedlichen Ebenen, die durch die Methyl-C-Atome und die jeweiligen Ni–N-Bindungen bestimmt werden.

Tab. V. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von [Ni(I)₂(‘Me₂S₂N₂Me₂’)]·CH₂Cl₂ **4a**.

Ni(1)–S(1)	238,3(2)	S(1)–Ni(1)–N(1)	78,6(1)
Ni(1)–S(2)	240,8(2)	S(1)–Ni(1)–N(2)	95,8(2)
Ni(1)–N(1)	224,5(5)	S(1)–Ni(1)–I(1)	94,8(1)
Ni(1)–N(2)	226,5(5)	S(2)–Ni(1)–N(1)	95,8(2)
Ni(1)–I(1)	273,8(1)	S(1)–Ni(1)–I(2)	91,5(1)
Ni(1)–I(2)	272,0(1)	S(2)–Ni(1)–N(2)	78,5(1)
N(1)–C(2)	150,9(9)	S(2)–Ni(1)–I(1)	90,2(1)
N(1)–C(15)	147,3(9)	S(2)–Ni(1)–I(2)	93,4(1)
N(1)–C(16)	148,0(8)	I(1)–Ni(1)–I(2)	96,5(1)
S(1)–C(1)	178,5(9)	N(2)–Ni(1)–N(1)	82,1(2)
S(2)–C(4)	178,6(8)	Ni(1)–N(1)–C(16)	103,9(3)
N(2)–C(3)	150,5(9)	C(15)–N(1)–C(16)	108,8(5)
N(2)–C(25)	145,6(9)	C(25)–N(2)–C(26)	108,3(5)
N(2)–C(26)	148,7(8)	S(1)–Ni(1)–S(2)	172,6(1)
C(16)–C(26)	150,8(9)		

4a besitzt praktisch gleiche mittlere Ni–S-Abstände wie **4b** (239,5 vs. 238,7 pm), aber etwas längere Ni–N-Abstände (225,5 vs. 217,1 pm) und etwas kürzere Ni–I-Abstände (272,9 vs. 278,2 pm) als **4b**. Der S(1)–Ni–S(2)-Winkel ist in **4a** (172,6°) um 8° größer als in **4b**. Dies ist auf das Fehlen von sterischen Wechselwirkungen zwischen N-Methyl- und S-Methyl-Gruppen in **4a** zurückzuführen. Die C–N–C-Winkelsummen in **4a** (329° und 330°) und **4b** (327,4°) sind annähernd gleich. Die übrigen Abstände und Winkel weisen keine Anomalien auf und liegen in dem Bereich wie sie in Komplexen mit 6-fach koordinierten high-spin Ni(II)-Zentren gefunden werden [21].

Spektroskopische Befunde

[Ni(‘S₂N₂Me₂’)] **3** besitzt im festen Zustand zwar nur C₁-Symmetrie, dürfte aber in Lösung C₂-symmetrisch sein. Dies folgt sowohl aus dem ¹H-NMR-Spektrum, in dem nur ein scharfes Singulett (3,35 ppm) für die beiden N–CH₃-Gruppen zu beobachten ist, als auch aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum, das nur 6 Signale für die C-Atome der aromatischen Ringe aufweist. Im Gegensatz dazu ergeben die beiden N–CH₃-Gruppen von [Ru(CO)₂(‘S₂N₂Me₂’)] **5** im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singuletts (3,7 und 3,4 ppm). Außerdem zeigt das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **5** 12 Signale für die Kohlenstoffatome der beiden C₆-Ringe und zwei Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffatome. Daraus folgt, daß **5** nur C₁-Symmetrie besitzt und sich strukturell deutlich von der Stammverbindung [Ru(CO)₂(‘S₂N₂H₂’)] unterscheiden muß, z. B. gemäß den beiden Strukturformeln III und IV.

Die unterschiedlichen Strukturen und insbesondere die andere Anordnung der Donoratome dürften auch der wesentliche Grund für die starke Erniedrigung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen um *ca.* 30 cm^{-1} im KBr-IR-Spektrum von **5** (2018, 1951 cm^{-1}) gegenüber $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]$ (2050, 1979 cm^{-1}) [22] sein. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (KBr) der wahrscheinlich isostrukturellen Zweikern-Komplexe $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]_2$ (1915 cm^{-1} [23] und $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]_2$ (1902 cm^{-1}) nur um 13 cm^{-1} , wobei die niedrigere $\nu(\text{CO})$ -Frequenz in $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]_2$ auf eine durch die N-CH₃-Substituenten erhöhte Elektronendichte an den Ru-Zentren hinweist.

Zusammenfassung und Diskussion

Der Zielligand $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2'$ **1** ließ sich auf einem neuen Syntheseweg relativ bequem aus der Stammverbindung $\text{H}_2\text{--}'\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2'$ **2** erhalten. **1** war bisher nur in einer Mehrstufen-Synthese mit zum Teil aufwendigen Reinigungsschritten und in niedrigen Gesamtausbeuten zugänglich [9]. **1** und **2** weisen ähnliche Abstände auf, der sterische Anspruch der N-CH₃-Gruppen von **1** bedingt aber kleinere Winkel um die N-Donoren und aufgeweitete N-C(Aromat)-Abstände im Vergleich zu **2**. Die Abstände weisen ferner auf N-H $\cdots$ S-Brücken in **2** hin.

Der Zielkomplex $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ **3** bildete sich diastereospezifisch aus $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und **1** in MeOH. Die absolute Konfiguration des resultierenden chiralen **3** konnte bestimmt werden. **3** besitzt ein näherungsweise planar koordiniertes Ni(II)-Zentrum, ist erheblich besser löslich als die Stammverbindung $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]$ und im Gegensatz zu dieser auch unter basischen Bedingungen stabil gegen Oxidation durch Luftsauerstoff. Dies stützt unsere frühere Annahme, daß die

Oxidation von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]$ unter basischen Bedingungen durch eine Deprotonierung der NH-Donorfunktionen eingeleitet wird [4]. Bei der Koordination des Dianions von **1** an das Ni-Zentrum verringern sich die C-N-C-Winkelsummen im Liganden um *ca.* 7°. Einen ähnlichen Effekt hatten wir kürzlich bei $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{N}_{\text{Me}}\text{S}_4')]$ beobachtet, das ebenfalls einen tertiären Amin-Donor besitzt [20].

Das als Nebenprodukt erhaltene $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{Me}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ **4a** unterscheidet sich von der früher beschriebenen isomeren Verbindung **4b** hauptsächlich durch die Stellung der S-CH₃-Gruppen. Wegen unterschiedlicher sterischer Wechselwirkungen zwischen N-CH₃- und S-CH₃-Gruppen sind außerdem die Abstände und Winkel in **4a** und **4b** geringfügig verschieden.

Als zweiter Zielkomplex wurde $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ **5** erhalten. Die IR- und NMR-Spektren weisen darauf hin, daß **5** im Gegensatz zur C₂-symmetrischen Stammverbindung $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]$ nur noch C₁-symmetrisch ist und *cis*-ständige Thiolatdonoren aufweist. $[\text{RuS}_2\text{N}_2]$ -Gerüste mit derselben Konfiguration wie **5** wurden bisher nur in den Nitrosylkomplexen $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]\text{Cl}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}')]_2$ gefunden [6]. **5** ist ebenfalls besser löslich als die nicht alkylierte Stammverbindung $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2')]$ und thermisch inert bezüglich der Substitution von CO, es spaltet aber photochemisch bereitwillig einen CO-Liganden ab und bildet das zweikernige $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]_2$ **6**.

Die bisherigen Befunde weisen somit darauf hin, daß die Methylierung der Amindonoren von $\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2'^{2-}$ erwartete und unerwartete Folgen für Komplexe mit $[\text{M}(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ -Gerüsten hat. Sie besitzen wie erwartet keine Brönsted-Säure-Base Aktivität der Amindonoren mehr, können aber wie im Falle des $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me}_2')]$ -Komplexes unerwartet völlig andere Gerüststrukturen als die Stammkomplexe aufweisen.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, dem Fond der chemischen Industrie und der Firma Degussa ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

- [1] D. Sellmann, H.-J. Krenz, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta* **225**, 163 (1994).
- [2] a) T. G. Spiro (Herausg.), *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York (1985);
b) T. G. Spiro (Herausg.), *Iron-Sulfur-Proteins*, Wiley, New York (1982);
c) A. M. Flank, M. Weininger, L. E. Mortenson, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1049 (1986);
d) S. D. Conradson, B. K. Burgess, W. E. Newton, K. O. Hodgson, J. W. McDonald, J. F. Robinson, S. F. Gheller, L. E. Mortensen, M. W. W. Adams, P. K. Mascharak, W. A. Armstrong, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7935 (1985).
- [3] a) M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **257**, 1653 (1992);
b) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **257**, 1677 (1992);
c) J. Kim, M. G. Georgiadis, M. K. Chan, D. Woo, H. Komiya, D. C. Rees, *J. Bioinorg. Chem.* **51**, 2 (1993).
- [4] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1411 (1992).
- [5] D. Sellmann, U. Reineke, *J. Organomet. Chem.* **314**, 91 (1986).
- [6] D. Sellmann, O. Kppler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.* **45b**, 803 (1990).
- [7] a) D. Sellmann, O. Kppler, *Angew. Chem.* **100**, 706 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 689 (1988);
b) J. T. Spence, M. Minelli, P. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4538 (1980);
c) D. Sellmann, R. Ruf, *Z. Naturforsch.* **48b**, 723 (1993).
- [8] J. K. Gardner, N. Pariyadath, J. L. Corbin, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **17**, 897 (1978).
- [9] D. Dowerah, J. T. Spence, R. Singh, A. G. Wedd, G. L. Wilson, F. Farchione, J. H. Enemark, J. Kristofzski, M. Bruck, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5655 (1987).
- [10] a) D. Sellmann, O. Kppler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1291 (1987);
b) O. Kppler, Dissertation Universitt Erlangen-Nrnberg (1989).
- [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen knnen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD 401258 (**1**), CSD 401259 (**2**), CSD 401257 (**3**), CSD 401256 (**4a**), der Autoren, des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [13] a) X. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961);
b) D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **27**, 343 (1957).
- [14] M. A. Ali, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 101 (1974).
- [15] T. Yamamura, M. Tadokoro, M. Hamaguchi, R. Kuroda, *Chem. Lett.* **1989**, 1481.
- [16] R. L. Girling, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **6**, 2009 (1967).
- [17] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **9**, 1878 (1970).
- [18] D. C. Jicha, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1**, 872 (1962).
- [19] Z. Dori, R. Eisenberg, E. I. Stiefel, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1506 (1970).
- [20] D. Sellmann, T. Becker, T. Hofmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta* **219**, 75 (1994).
- [21] a) D. Sellmann, H. Schillinger, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta* **198**, 351 (1992);
b) D. Sellmann, H. P. Neuner, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta* **190**, 61 (1991).
- [22] D. Sellmann, U. Reineke, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **310**, 83 (1986).
- [23] D. Sellmann, O. Kppler, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **367**, 161 (1989).