Ligandenaustauschreaktionen von NiCl₂(PPh₃)₂ mit O(S)^N^S-Liganden

Ligand Exchange Reactions of NiCl₂(PPh₃)₂ with $O(S) \cap N \cap S$ Ligands

Stefan Sawusch und Uwe Schilde*

Universität Potsdam, Institut für Anorganische und Didaktik der Chemie, Postfach 60 15 53, D-14415 Potsdam

* Sonderdruckanforderungen an Dr. U. Schilde. Fax: (+49) 331 977 1776. E-mail: us@conrad.chem.uni-potsdam.de

Z. Naturforsch. 54 b, 881-886 (1999); eingegangen am 9. März 1999

Nickel Chelates, Ligand Exchange Reactions, Benzothiazine, Benzothiazole, Pyrazolone

Ligand exchange reactions of NiCl₂(PPh₃)₂ with O(S) $^N^S$ ligands were studied. Oxidation products of O $^N^S$ ligands have been characterized and their structures determined: 3-methyl-4H-benzo[b][1,4]thiazin-2-yl-phenylmethanone/2-methyl-benzo[d][1,3]thiazole (mixed crystal); [2-iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](triphenyl-phosphane)-nickel(II); 1-phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)-pyrazol-5-thione; [1-phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)-pyrazol-5-thionato](triphenyl-phosphane)-nickel(II).

Einleitung

Schwefelhaltige dreizähnige diacide Liganden werden schon seit Jahrzehnten zur Komplexierung von Metall-Ionen verwendet. Aber auch in jüngster Zeit hält z. B. das Interesse an deren Nickelkomplexen an. So wurde einerseits über die katalytische Aktivität solcher Nickelchelate berichtet [1, 2] und andererseits können derartige Verbindungen auch als Modellsysteme für Ni/Fe-Hydrogenasen dienen [3].

Unser Interesse an diesen Komplexen liegt darin begründet, daß O^N^S-Liganden Templat-Reaktionen am ReO³⁺-Zentrum unter Bildung neuer S^N^N^S-Liganden eingehen [4]. S^N^S-Liganden können aber auch als potentielle Chelatbildner für Rhenium(IV)-Komplexe des Typs Re(LLL)₂ angesehen werden [5]. Unter diesem Aspekt liefern die zugehörigen Nickelkomplexe wichtige Anhaltspunkte.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Möglichkeit, zur Synthese von $O \cap N \cap S$ -Liganden, besteht in der Kondensation von 2,4-Diketonen mit 2-Amino-thiophenol [6]. Die gebildeten Primärprodukte liegen jedoch nicht in der komplexchemisch aktiven Form, sondern als konstitutionsisomere Benzothiazoline vor (Abb. 1). Diese Verbindungen sind sehr oxidationsanfällig, was die Isolierung und den weiteren Einsatz der gewünsch-



Abb. 1. Kondensationsreaktion von 2-Aminothiophenol mit 2,4-Diketonen.

ten Liganden sehr erschwert. Schon in früheren Arbeiten zu dieser Thematik ist vermutet worden. daß sich die gebildeten orangefarbenen Oxidationsprodukte nicht nur aus den entsprechenden Benzothiazolen zusammensetzen [6]. Als besonders oxidationsanfällig zeigte sich das unter Verwendung von Benzovlaceton erhaltene Kondensationsprodukt. Das EI-Massenspektrum des Oxidationsproduktes weist mit m/z 267 das erwartete Signal des Benzothiazols auf. Mit m/z 149 wird ein sehr intensives Signal für $[C_8H_7NS]^+$ festgestellt. Nach einigen Tagen färbt sich die orangefarbene Lösung tief violett und zeigt nur noch dieses Signal. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist auf ein Gemisch zu schließen, da zwei verschiedene Arten von Methylgruppen - die nicht denen der Ausgangsstoffe entsprechen - vorliegen. Das ¹H-Singulett bei 5.60 ppm läßt sich NH-Protonen zuordnen [7].

Da auch die elementaranalytischen Daten keine eindeutige Zuordnung erlaubten, wurde das Reaktionsprodukt einer Röntgenkristallstrukturanalyse unterzogen. Abb. 2 zeigt die Strukturen der in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Moleküle.

Κ

0932–0776/99/0700–0881 \$ 06.00 © 1999 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com



Abb. 2. Molekülstrukturen von $C_{16}H_{13}NOS$ (1) und C_8H_7NS (2).



	(1 + 2)	3	4	5
Formel Hinterlegungsnummer* Kristallsystem	$\begin{array}{c} C_{16}H_{13}NOS \times C_8H_7NS\\ CCDC-127320\\ monoklin \end{array}$	C ₂₉ H ₂₆ NOPSNi CCDC-127319 triklin	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ S ₂ CCDC-127317 orthorhombisch	C ₄₂ H ₃₃ N ₄ PS ₂ N CCDC-127318 triklin
Raumgruppe	P_{2}/n	ΡĪ	P bca	ΡĪ
Gitterparameter	a = 16,769(3) Å b = 7,4729(12) Å	a = 9,2830(8) Å b = 12,6685(8) Å	a = 14,066(5) Å b = 13,964(4) Å	a = 10,184(4) Å b = 10,587(4) Å
	c = 17,222(3) A	c = 13,26/3(10) A	c = 21,801(7) A	c = 18,210(6) A
	$\alpha = 90,000^{\circ}$ $\beta = 106,674(13)^{\circ}$	$\alpha = 116,594(5)^{\circ}$ $\beta = 102,339(7)^{\circ}$	$\alpha = 90,000^{\circ}$ $\beta = 90,000^{\circ}$	$\alpha = 96,58(2)^{\circ}$ $\beta = 105,20(3)^{\circ}$
	$\gamma = 90,000^{\circ}$	$\gamma = 98,667(6)^{\circ}$	$\gamma = 90,000^{\circ}$	$\gamma = 101,07(3)^{\circ}$
Zellvolumen	2067,4(6)Å ³	1307,6(2) Å ³	4282,0(24) A ³	$1830,8(11) A^3$
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	2	8	2
$D_{calc} (g cm^{-3})$	1,338	1,337	1,330	1,356
Meßgerät	— STADI IV (Stoe) —			
Strahlung		$-Mo-K_{\alpha}$		
Meßtemperatur		<u> </u>	-	
Gemessene Reflexe, (R_{σ})	2694, (0,0912)	4586, (0,009)	2876	3417
Unabhängige Reflexe, (R _{int})	2694, (0,0000)	4586, (0,000)	2876	3417
Beobachtete Reflexe [($l > 2\sigma(l)$]	1369	4345	1493	1267
Korrekturen	— L	orentz- und Polarisat	ionskorrektur —	
Absorptionskorrektur		— XABS2 [1	1]—	0.440
$\mu (Mo K_{\alpha}) (mm^{-1})$	0,278	0,845	0,222	0,668
Min./Max. Transmissionskoeff.	0,87870,973	0,438/0,671	0,907/0,989	0,680/0,974
Strukturlösung	Direkte Methode	en [12], Fehlerquadra	atsummenverfeiner	ung an F ²
und -verfeinerung	und Differenz-Fourier-Synthesen [13]			
Atomstreufaktoren		—[14] —	-	
R (F) (beob. Reflexe)	0,0584	0,0387	0,0482	0,0553
wR^2 (F ²) (alle Reflexe)	0,1534	0,1199	0,1382	0,1665
GooF (beob. Daten)	1,194	1,066	1,120	1,071

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, angefordert werden.

Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tab. I zu finden. Tab. II enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Der in der monoklinen Raumgruppe P $2_1/n$ kristallisierende Feststoff stellt sich als Mischkristall zweier Reaktionsprodukte heraus. Dabei handelt



Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1 + 2.

O(1)-C(1)	1,235(6)	C(2)-C(1)	1,450(7)
C(2)-S(1)	1,792(5)	C(19)-N(2)	1,373(8)
C(5)-S(1)	1,762(5)	N(2)-C(17)	1,315(8)
C(17)-S(2)	1,727(7)	C(17)-N(2)-C(19)	109,1(6)
C(24)-S(2)	1,715(7)	C(5)-S(1)-C(2)	99,2(2)
N(1)-C(3)	1,372(6)	C(3)-N(1)-C(4)	126,0(5)
N(1)-C(4)	1,401(6)	C(24)-S(2)-C(17)	89,5(4)
C(2)-C(3)	. 1,382(7)	C(3)-C(2)-C(1)	128,4(5)

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$ für **3**.

Ni-O	1,867(2)	C(3)-C(4)	1,388(4)
Ni-N	1,907(2)	C(3)-C(2)	1,398(4)
Ni-S	2,135(1)	O-Ni-S	173,60(5)
Ni-P	2,186(1)	N-Ni-P	166,62(6)
S-C(1)	1,750(2)	N-Ni-S	89,50(6)
P-C(21)	1,825(2)	O-Ni-N	94,92(7)
P-C(31)	1,823(2)	C(7)-C(1)-S	117,9(2)
P-C(41)	1,828(2)	C(4)-C(3)-C(2)	126,1(2)
O-C(4)	1,280(3)	C(1)-S-Ni	97,80(8)
N-C(2)	1,334(3)	C(4)-O-Ni	124,3(2)
N-C(7)	1,421(3)	C(2)-N-C(7)	123,2(2)

es sich um die Verbindungen 3-Methyl-4H-benzo-[b][1,4]thiazin-2-yl-phenylmethanon (1) und 2-Methyl-benzo[d][1,3]thiazol (2), die durch Oxidation der beiden möglichen Tautomeren gebildet werden (Abb. 3).

In der Packung werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O(1) und H(1) benachbarter Thiazineinheiten gefunden [N(1)-H(1)...O(1) 2,163 Å, N(1)...O(1) 2,975 Å, N(1)-H(1)...O(1) 169,5°]. Die Bindungslängen der weitgehend planaren Moleküle zeigen π -Elektronendelokalisierung an. Nur die Bindung O(1)-C(1) ist mit 1,235(6) Å eine reine Doppelbindung. Im 2-Methyl-benzo[d][1,3]thi-

Abb. 3. Oxidationsreaktionen der Tautomeren zu 1 und 2.



1

2

Abb. 4. Molekülstruktur von $C_{29}H_{26}$ NOPNiS (3).

azol sind die Doppelbindungsanteile der Bindungen C(24)-S(2) und C(17)-S(2) größer als für C(5)-S(1) und C(2)-S(1) im Thiazin.

Die Synthese und Isolierung der gewünschten O $^N^S$ -Liganden aus Acetylaceton und 2-Amino-thiophenol gelingt, wenn die Reaktionstemperatur nicht über O°C ansteigt. Der Ligand ist direkt aus der Reaktionslösung isolierbar und bildet mit NiCl₂(PPh₃)₂ einen Komplex des Typs Ni(LLL)(PPh₃) [2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](triphenyl-phosphan)-nickel(II) (**3**). In der komplexierten Form können die NMR-Parameter der Enol-Form des Liganden ermittelt und mit denen anderer potentieller Templat-Liganden verglichen werden [8]. Die röntgenkristallstrukturanalytisch ermittelte Molekülstruktur von **3** wird durch Abb. 4 wiedergegeben. Kristallographische Angaben und die Details der Strukturbestimmung sind in



Abb. 5. 1-Phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)-pyrazol-5-thion (**4**).



Abb. 6. Molekülstruktur von $C_{24}H_{20}N_4S_2$ (4).

Tab. I enthalten. In Tab. III sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Wie für die d⁸ Konfiguration des Nickel(ll) zu erwarten, besitzt dieses Zentralatom quadratisch-planare Koordination. Allerdings tritt eine starke Verzerrung auf, die durch eine starke sterische Wechselwirkung des Phenylrings mit der Methylgruppe C(6) hervorgerufen wird. Der Diederwinkel zwischen dem fünf- und dem sechsgliedrigen Chelatring beträgt 28,9°. Der Chelatfünfring ist an der N-S-Verbindungslinie gefaltet (Diederwinkel: 11,7°). Der Faltungswinkel innerhalb des Chelatsechsrings ist deutlich größer (Diederwinkel: 29,4°). Damit wird eine mit dem anionischen Komplexmolekül Ni(LLL)(SCN)⁻ identische Konformation festgestellt [3]. Ein Vergleich der Bindungslängen des Ligandengerüstes bestätigt, daß die Struktur dieses Molekülteils von der Natur des einzähnigen Liganden (PPh₃ oder SCN⁻) unabhängig ist und daß die Enol-Form vorliegt.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 4.

S(2)-C(4)	1,697(4)	C(3)-C(4)	1,438(6)
S(1)-C(1)	1,639(5)	C(3)-C(5)	1,441(6)
N(4)-C(5)	1,300(5)	N(1)-C(1)	1,355(6)
N(4)-N(3)	1,398(5)	N(3)-C(4)	1,371(5)
N(2)-C(2)	1,334(5)	C(3)-C(4)-S(2)	127,9(3)
N(2)-N(1)	1,387(5)	N(1)-C(1)-S(1)	123,0(4)
C(3)-C(2)	1,407(6)	N(2)-C(2)-C(3)	120,5(4)
$C(3)^{-}C(2)$	1,407(0)	N(2) - C(2) - C(3)	120,3(4)

Bei der Synthese von $S \cap N \cap S$ -Liganden als potentielle Chelatbildner für Rhenium(IV)-Komplexe stehen vor allem die Oxidationsbeständigkeit der Verbindungen und die sterische Abschirmung des zu komplexierenden Bereichs im Vordergrund. Beide sind notwendig, um die unerwünschte Bildung von Mehrkernkomplexen zu vermeiden. Ein Ligand, der diese Anforderungen erfüllt, ist das 1-Phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)-pyrazol-5-thion (4) (Abb. 5), das durch Kondensation von Thiobenzoylhydrazin und 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-thion dargestellt wird. Letzteres wird durch Umsetzung von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-chlorpyrazol mit Natriumsulfid nach Literaturvorschriften erhalten [9, 10]. Abb. 6 zeigt die Molekülstruktur des Liganden. Angaben zur Röntgenkristallstrukturanalyse sind in Tab. I, Bindungslängen und -winkel in Tab. IV enthalten. Der Ligand liegt im Feststoff in seiner Enhydrazin-Form vor. Die Bindungslängen S(1)-C(1) und S(2)-C(4) zeigen Doppelbindungscharakter, lassen aber eine Differenz von 0,06 Å erkennen, die ihre Ursache in der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen S(2) und H(2N) [S(2)...N(2) 3,018(4) Å, S(2)...H(2N) 2,058(6) Å, N(2)-H(2N)...S(2) 138,41°] hat. Trotz des Vorliegens der Enhydrazin-Form ist die Bindung N(2)-C(2) sehr kurz und zeigt Doppelbindungsanteile.

Die Darstellung des entsprechenden Nickelkomplexes (5) gelingt schon bei Raumtemperatur. Abb. 7 zeigt die Molekülstruktur. Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tab. V aufgeführt. In 5 ist das Nickelatom planar-quadratisch koordiniert. Sein Abstand zur Ebene, die durch die Ligatoratome definiert wird, beträgt nur 0,012 Å. Auch die Ebenen der Chelatringe sind nahezu koplanar zueinander angeordnet (1,84°). Vergleicht man die internen Parameter des freien Liganden mit denen



im Nickelkomplex, so werden Unterschiede deutlich. Die C(1)-S(1) Bindung wird um 0,09 Å deutlich gedehnt, was auf die Ausbildung einer Einfachbindung hinweist. Dagegen wird für C(4)-S(2) nahezu keine Dehnung festgestellt. Die Veränderung der Bindungsverhältnisse kommt auch in den Werten, die für das Grundgerüst des Liganden ermittelt wurden, zum Ausdruck. So findet man für die Bindungen C(3)-C(4) und C(1)-N(1) einen erhöhten Doppelbindungscharakter. Dagegen wird für C(2)-C(3) eine Zunahme des Einfachbindungscharakters festgestellt. Das läßt darauf schließen, daß der Ligand während der Komplexierung in die Thiol-Form übergeht.

Experimenteller Teil

3-Methyl-4H-benzo[b][1,4]thiazin-2-yl-phenylmethanon (1) und 2-Methyl-benzo[d][1,3]thiazol (2)

Werden Benzoylaceton (1,6 g, 10 mmol) und 2-Thiophenol (1,1 ml, 10 mmol) in 60 ml trockenem Methanol zuerst 4 h im Eisbad, dann bei 6 h R. T. gerührt, färbt sich die Lösung orange. Beim Einengen fällt ein orangefarbener Feststoff aus. Die Ethanol-Lösung dieses Feststoffs färbt sich nach einigen Tagen an der Luft tief violett. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man Mischkristalle der beiden Oxidationsprodukte. – Orangefarbene Plättchen, Ausbeute: 30%.

Schmelzvorgang in 2 Stufen: 1. Stufe *ca.* 85 °C (Teilschmelzen, Umwandeln in Nadeln); 2. Stufe 182 - 183 °C (Nadeln).

EI-MS m/z = 267 für C₁₆H₁₃NOS und m/z = 149 C₈H₇NS; ¹H/¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta =$ NH 5,60, CH₃ 2,78 (20,62), CH₃ 3,32 (21,94), Arylprotonen 6.70 - 7.91.

Abb. 7. Molekülstruktur von $C_{42}H_{33}N_4PS_2Ni(5)$.

Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 5.

[.5mm] Ni-N(2)	1,925(11)	N(3)-N(4)	1,381(14)
Ni-S(2)	2,162(5)	N(3)-C(4)	1,38(2)
Ni-S(1)	2,175(5)	N(4)-C(5)	1,33(2)
Ni-P	2,213(4)	C(3)-C(4)	1,41(2)
P-C(41)	1,825(14)	C(3)-C(2)	1,44(2)
P-C(51)	1,840(14)	C(5)-C(3)	1,42(2)
P-C(61)	1,830(15)	C(3)-C(4)-S(2)	132,3(12)
S(1)-C(1)	1,74(2)	N(1)-C(1)-S(1)	122,9(13)
S(2)-C(4)	1,706(14)	N(2)-C(2)-C(3)	124,0(14)
N(2)-C(2)	1,36(2)	S(2)-Ni-S(1)	171,0(2)
N(2)-N(1)	1,420(14)	N(2)-Ni-P	168,7(4)
N(1)-C(1)	1,28(2)	N(2)-Ni-S(2)	98,6(4)

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](triphenyl-phosphan)-nickel(II) (**3**)

2 mmol NiCl₂(PPh₃)₂ (1,3 g) werden mit 2 mmol des Benzoylaceton-(2-aminothiophenol)-Liganden (Abb. 1; R=Ph) (0,42g) 30 min in Ethanol am Rückfluß erwärmt. Danach wird die Lösung auf 30 ml eingeengt. Den rotbraunen Niederschlag trennt man ab und kristallisiert aus Methanol/Dichlormethan um. – Schmp.: 165-168 °C, Ausbeute: 80%.

Analysen: $C_{29}H_{26}$ NOPNiS (526,45)

Ber. C 66,53 H 4,94 N 2,66 S 6,08%, Gef. C 66,15 H 5,10 N 2,72 S 6,25%.

I-Phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)pyrazol-5-thion (**4**)

2,94 g (10mmol) 1-Phenyl-3methyl-4-benzoylpyrazol-5-thion und 2,8 g (15 mmol) Thiobenzoylhydrazin werden in 70 ml Methanol 5 h bei *ca.* 40 °C gerührt. Die rote Lösung wird auf 5 ml eingeengt. Danach wird mit *tert*-Butyl-methylether (3 \times 20 ml) / Wasser extrahiert. Die organische Phase wird im Rotationsverdampfer abgetrennt. Umkristallisation aus Methanol ergibt orangefarbene Kristalle. – Schmp.: 158 - 161 °C, Ausbeute: 30%; EI-MS m/z = 428.

[1-Phenyl-3-methyl-4-(benzoyl-thiobenzoylhydrazono)pyrazol-5-thionato] (triphenylphosphan)-nickel(II) (5)

Die Darstellung erfolgt analog **3** durch Umsetzung äquimolarer Mengen des Liganden (**4**) mit NiCl₂(PPh₃)₂ bei R. T.. Umkristallisieren aus Methanol ergibt rotbraune Kristalle. – Schmp.: 275-276°C, Ausbeute: 45%; EI-MS m/z = 747.

Dank

Frau M. Breyer danken wir für die Präparation von Einkristallen der Verbindungen 4 und 5. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung.

- D. E. Barber, Z. Lu, T. Richardson, R. H. Crabtree, Inorg. Chem. 31, 4709 (1992).
- [2] A. H. Vetter, A. Berkessel, Synthesis 419 (1995).
- [3] A. Müller, K. U. Johannes, W. Plass, H. Bogge, E. Krahn, K. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 1765 (1996).
- [4] S. Sawusch, U. Schilde, A. Lehmann, E. Uhlemann, Inorg. Chim. Acta 277, 219 (1998).
- [5] S. Sawusch, U. Schilde, E. Uhlemann, Z. Naturforsch. 52b, 61 (1997).
- [6] E. C. Alyea, A. Malek, Can. J. Chem. 53, 939 (1975).
- [7] S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, Tetrahedron Lett. 26, 1457 (1985).

- [8] S. Sawusch, U. Schilde, Inorg. Chim. Acta, Publikation in Vorbereitung.
- [9] A. Michaelis, F. Bender, Ber. Deut. Chem. Ges. 36, 524 (1903).
- [10] W. Bechmann, E. Uhlemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 277 (1977).
- [11] S. Parkin, B. Meozzi, H. Hope, J. Appl. Crystallogr. 28, 53 (1995).
- [12] SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, G. M. Sheldrick, Göttingen (1986).
- [13] SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Göttingen (1997).
- [14] International Tables for Crystallography, Vol. C. Dordrecht (1992).