ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 541 (1997) 291–305

Journal of Organometallic Chemistry

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden CXXIV [1]. Koordination von C- und S-Liganden an Metall–Carben–Thiolat-Fragmente [M('S_2C')] [M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}; '$S_2C'^{2-}$ = 1,3-Imidazolidinyl-*N*,*N*'-bis(2-benzolthiolat)(2 −)]. [M(L)('S_2C')]-Komplexe mit L = CN^-, CH_3^-, $COCH_3^-$, CNBu, CR_2, SH^- und SR^- (R = Et, Ph, *o*-$C_6H_4NH_2$) [2]

Dieter Sellmann *, Christof Allmann, Frank Heinemann, Falk Knoch, Jörg Sutter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen 20 Dezember 1996

Abstract

A series of [M(L)('S_2C')] complexes (M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) containing the carbene dithiolate ligand '$S_2C'^{2-}$ = 1,3-imidazolidinyl-*N*,*N*'-bis(2-benzenethiolate)(2 −) and various C and S co-ligands have been synthesized. When treated with KCN, *n*-butylisonitrile, the electron-rich olefin $R_2C{=}CR_2$ [= bis(1,3-diphenylimidazolidine-2-ylidene)], LiMe, thiolates such as SEt^-, SPh^- or *o*-$SC_6H_4NH_2$, and hydrogen sulfide, the parent complex [Ni('S_2C')]$_2$ · DMF (**1**) yields the corresponding anionic or neutral [Ni(L)('S_2C')] complexes which were isolated as [K_2(Kryptofix5)(THF)$_2$(μ-OH_2)][Ni(CN)('S_2C')] (**2**), [Ni(CNBu)('S_2C')] (**3**), [Ni(CR_2)('S_2C')] (**4**), [Li(12-crown-4)$_2$][Ni(CH_3)('S_2C')] (**5**), [NBu_4][Ni(SEt)('S_2C')] · THF (**6**), [Na(15-crown-5)][Ni(SPh)('S_2C')] (**7**), [Na(15-crown-5)][Ni(*o*-$SC_6H_4NH_2$)('S_2C')] · 0.5THF (**8**), and [Na(15-crown-5)][Ni(SH)('S_2C')] (**9**). Analogous complexes of **9** have also been obtained with Pd (**10**) and Pt (**11**). The complexes were characterized by elemental analyses and the usual spectroscopic methods. X-ray structure determinations of **2**, **3**, **4**, **6**, **9** and **10** revealed that the [M('S_2C')] fragments are stereochemically very rigid, being little influenced by the different co-ligands L. The four-coordinate metal centers exhibit an approximately square-planar coordination geometry. The '$S_2C'^{2-}$ ligands show a characteristic propeller-like twist resulting from positioning the C_6 rings of the 'S_2C' unit above and below the coordination plane. As evidenced by the molecular structures of **9** vs. **10**, this twist can vary, and the '$S_2C'^{2-}$ ligand is flexible enough to accommodate also larger metal ions than Ni^{II}. Complexes **9–11** belong to the rare cases of isolable SH complexes. The complexes **2–11** exhibit a remarkable thermal stability (**4** is stable up to 220 °C), and the [M('S_2C')] fragments so far proved inert towards decomposition. When treated with Brönsted acids, the general reactivity feature of all anionic [M(L)('S_2C')] complexes is release of HL and regeneration of the parent complexes [M('S_2C')]$_2$. The methyl complex [Li(4-crown-4)$_2$][Ni(CH_3)('S_2C')] (**5**) is one of the rare examples in which a methyl ligand binds to an [NiS] center. While the parent complex [Ni('S_2C')]$_2$ · DMF (**1**) proved unreactive towards CO, **5** readily inserts CO yielding the highly reactive acetyl derivative [Ni($COCH_3$)('S_2C')]$^-$. This complex could not be isolated, but its formation was established by spectroscopic methods and by its subsequent reaction with PhSH yielding, among other products, the thioester CH_3COSPh. The model character of this reaction sequence for acetyl–CoA synthesis catalyzed by CO dehydrogenases is discussed.
© 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Nickel; Palladium; Platinum; Carbene ligand; Sulphur ligand; Methyl ligand; Crystal structures

* Corresponding author. Fax: (+49) 9131 857367; e-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de.

[1] Teil CXXIII, siehe Literatur [1].

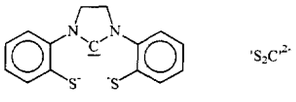
[2] Herrn Professor Dr. Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

0022-328X/97/$17.00 © 1997 Elsevier Science S.A. All rights reserved.
PII S0022-328X(97)00073-9

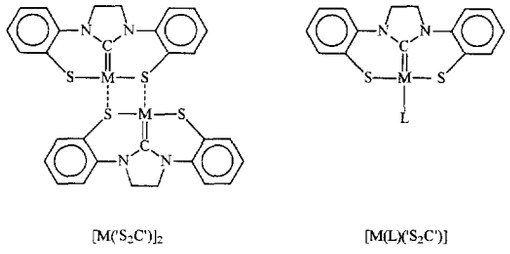
1. Einleitung

Die Donoreigenschaften der Liganden und Oxidationsstufen der Metalle bestimmen in wesentlicher Weise Struktur und Reaktivität von Metallkomplexen. Die Ermittlung von Struktur-Funktionsbeziehungen für Komplexe ist daher z.B. für homogene Komplexkatalysen von grundsätzlichem Interesse. Bei homogenen Reaktionen von H_2 und CO fungieren in der Technik durchwegs niedrigvalente Metallkomplexe mit typischen π-Akzeptorliganden wie CO, Phosphinen oder auch Carbenen als Katalysatoren [2]. Biologische Reaktionen von H_2 und CO werden jedoch bevorzugt von Enzymen katalysiert, die wie z.B. Hydrogenasen oder CO Dehydrogenasen in ihren aktiven Zentren Metalle in mittleren und höheren Oxidationsstufen und typische π-Donorliganden wie Thiolate oder Sulfid-Ionen aufweisen [3,4]. Es stellt sich daher die Frage, ob sich auch in vitro durch Kombination höhervalenter Metalle mit Thiolat-π-Donorliganden ähnlich aktive Katalysatoren erhalten lassen wie mit niedrigvalenten Metallen und π-Akzeptorliganden.

Der kürzlich von uns beschriebene Carben–Dithiolat-Ligand '$S_2C'^{2-}$ [= 1,3-Imidazolidinyl-*N*,*N'*-bis(2-benzothiolat)(2 −)] weist Donorfunktionen entgegengesetzten π-Charakters auf [5].



Das Carben-C-Atom kann potentiell als π-Akzeptor fungieren, die beiden Thiolatfunktionen besitzen hingegen π-Donorkapazität. Dies könnte bewirken, daß bei Koordination an Metalle 'push–pull' Effekte zwischen π-Akzeptor und π-Donoren und spezielle Eigenschaften des Metallzentrums resultieren. Hinweise auf solche 'push–pull' π-Effekte liefern einige Befunde an den Ni^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexen des Typs $[M('S_2C')]_2$ und [M(L)('S_2C')].



Die $[M('S_2C')]_2$-Komplexe sind zwar im festen Zustand zweikernig, dissoziieren aber in Lösung bereitwillig und ergeben die entsprechenden [M(Solvens)('S_2C')]-Komplexe. Außerdem sind die [M('S_2C')]-Fragmente dieser Verbindungen in einer für Thiolat-Komplexe ungewöhnlichen Weise resistent gegenüber starken Säuren wie H_2SO_4. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß die Lewis- wie auch die Brönsted-Basizität der Thiolat-Donoren durch Einbeziehung ihrer freien Elektronenpaare in π-Donor-Bindungen stark verringert ist [6].

Der '$S_2C'^{2-}$-Ligand läßt sich als Spezialfall der sogenannten nucleophilen Carbene betrachten, in denen das Carben-C-Atom durch Einbindung in N-Heterocyclen und zwei N-Substituenten stabilisiert wird [7]. Als Komplexliganden wurden solche Carbene erstmals von Wanzlick [8] und Öfele [9] beschrieben. Nucleophile Carbene des Wanzlick-Typs haben in jüngster Zeit durch die Ergebnisse von Arduengo et al. [10] sowie zahlreichen anderen Arbeitsgruppen [11] erneut außerordentliche Beachtung [12] erfahren. Im Hinblick auf die Verwendung von [M(L)('S_2C')]-Komplexen interessieren uns vorrangig die Koordinationseigenschaften der freien Koordinationsstelle(n) in [M('S_2C')]-Fragmenten. Wir berichten hier über unsere Versuche, Liganden mit C- und S-Donoren an [M('S_2C')]-Fragmente zu koordinieren. Unser spezielles Augenmerk galt dabei CH_3^-- oder SH^--Liganden, die bei enzymatischen Prozessen wie der Acetogenese [4] oder dem natürlichen Schwefelkreislauf als Intermediate in Metall–Schwefel–Enzymen postuliert werden.

2. Experimenteller Teil

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter N_2 in absoluten, mit N_2-gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge vermessen. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Perkin–Elmer IR-Spektrometer FT-IR 16 PC. NMR: JEOL NMR-Spektrometer FT JNM-GX 270. MS: Varian-Massenspektrometer MAT 212. Die Ausgangsverbindungen $[M('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (M = Ni, Pd, Pt) [6] und $R_2C{=}CR_2$ [= Bis-(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden)] [13] wurden nach loc. cit. dargestellt. Kryptofix5 = 1,13-Bis(8-chinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan, 12-Krone-4 = 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan, mid 15-Krone-5 = 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan wurden von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen.

2.1. Synthese von $[K_2(Kryptofix5)(THF)_2(\mu\text{-}OH_2)][Ni(CN)('S_2C')]_2$ (2)

Eine braune Suspension von 527 mg (0.69 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) und 449 mg (6.90 mmol) KCN in 25 ml THF wandelte sich bei Zugabe von 5 ml H_2O in eine rote Lösung um. Nach 2 h wurde die organische Phase abgetrennt, filtriert und mit 1.57 g (3.5 mmol) Kryptofix5 in 6 ml CH_2Cl_2 versetzt. Aus der Lösung schieden sich bei Raumtemperatur braunrote Kristalle ab, die nach 8 d abgetrennt, mit je 10 ml THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausb.: 507 mg (59%). IR (KBr): 2098 cm^{-1} ν(CN). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 8.7–6.7 (m, C_6H_4, C_9H_6N, 20H); 4.2 (s, C_2H_4, 4H); 4.3–3.5 (m, C_2H_4, CH_2(THF), 24H); 3.3 (s, H_2O, 2H), 1.7 (m, CH_2(THF), 8H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 186.8 (Carben-C); 153.9, 148.8, 140.3, 139.3, 138.4, 136.2, 135.7, 129.8, 128.8, 126.7, 122.0, 121.7, 119.8, 117.3, 109.4 (C_6H_4, C_9H_6N, CN); 69.8, 69.5, 68.7, 67.7 (C_2H_4, Kryptofix5); 67.0 (C_2H_4, THF), 49.8 (C_2H_4), 25.1 (C_2H_4, THF). Anal. Gef.: C, 55.45; H, 4.95; N, 7.85; S, 8.70. $C_{66}H_{70}K_2N_8Ni_2O_8S_4$ (1427.22) ber.: C, 55.54; H, 4.94; N, 7.85; S, 8,98%.

2.2. Synthese von $[Ni(CNBu)('S_2C')]$ (3)

Eine braune Suspension von 471 mg (0.55 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) in 30 ml THF wurde mit 0.6 ml (6.0 mmol) BuNC versetzt und 24 h gerührt. Es resultierte eine rote Lösung, aus der sich langsam orange Mikrokristalle abschieden. Die Kristallisation wurde durch Kühlen auf −30 °C (3 d) vervollständigt, die ausgefallenen Kristalle wurden abgetrennt, mit 5 ml THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 337 mg (73%). IR (KBr): 2206 cm^{-1} ν(CN). ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$, δ[ppm]): 7.7–6.8 (m, C_6H_4, 8H); 4.3 (s, C_2H_4, 4H); 3.1 (t, N–CH_2, 2H); 1.75 (q, CH_2, 2H); 1.55 (q, CH_2, 2H); 0.95 (t, CH_2, 2H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 183.9 (Carben-C); 139.1 (CN); 139.4, 133.2, 130.9, 123.4, 123.3, 117.0 (C_6H_4); 50.3 (C_2H_4); 44.1, 30.7, 19.4 (CH_2); 13.2 (CH_3). Anal. Gef.: C, 56.58; H, 5.00; N, 10.01; S, 15.13. $C_{20}H_{21}N_3NiS_2$ (426.25) ber.: C, 56.36; H, 4.97; N, 9.88; S, 15.04%.

2.3. Synthese von $[Ni(CR_2)('S_2C')]$ (4)

Eine braune Suspension von 200 mg (0.26 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) und 1.24 g (2.79 mmol) $R_2C{=}CR_2$ [= Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden)] in 15 ml DMF wurde 20 min zum Sieden erhitzt, wobei sich die Farbe der Suspension langsam von braun nach gelb aufhellte. Der resultierende gelbe Feststoff **4** wurde abgetrennt, mit je 20 ml THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 320 mg (95%). MS(EI): $m/z = 565$ (M^+). Anal. Gef.: C, 64.17; H, 4.29; N, 10.09; S, 11.56. $C_{30}H_{26}N_4NiS_2$ (565.37) ber.: C, 63.73; H, 4.64; N, 9.91; S, 11.34%.

Einkristalle von **4** wurden in einer Solvothermalsynthese bei 220 °C aus 200 mg (0.26 mmol) **1** und 1.24 g (2.79 mmol) $R_2C{=}CR_2$ in 15 ml DMF in einem Handautoklaven mit Glaseinsatz erhalten. Der Autoklav wurde mit 50 bar N_2 gefüllt, um ein Sieden des DMF beim anschließenden Erhitzen auf 220 °C (Ölbadtemperatur) zu verhindern. Nach 6 h bei 220 °C wurde der Autoklav langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und nach weiteren 48 h geöffnet. Die resultierenden Kristalle von **4** wurden manuell von unumgesetztem Edukt **1** abgetrennt.

2.4. Synthese von $[Li(12\text{-}Krone\text{-}4)_2][Ni(CH_3)('S2C')] \cdot THF$ (5 · THF)

518 mg (0.68 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) in 30 ml THF wurden bei −78 °C mit 5.44 mmol MeLi in Et_2O (3.4 ml einer 1.6 M Lösung) versetzt. Bei langsamer Erwärmung auf −25 °C verfärbte sich die rotbraune Suspension nach rot–orange. Die Suspension wurde mit 0.88 ml (5.44 mmol) 12-Krone-4 versetzt und 3 d bei −25 °C gerührt. Dabei schied sich ein rotgelbes Pulver ab, das abgetrennt, mit 20 ml THF gewaschen und 2 h im Vakuum getrocknet wurde. Die Bindung von zwei Molekülen 12-Krone-4 an das Lithium-Kation folgt aus den Elementaranalysen mid den ^{1}H-NMR-Spektren. Längeres Trocknen führt zum Verlust des Solvat-THF Ausb.: 730 mg (75%). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6,

δ[ppm], 270 MHz): 7.3–6.6 (m, C_6H_4, 8H); 4.0 (s, C_2H_4, 4H); 3.5 (s, C_2H_4, 32H); −1.0 (s, CH_3, 3H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 198.0 (Carben-C); 140.0, 139.5, 130.1, 120.7, 120.0, 116.5 (C_6H_4); 69.9 (C_2H_4); 49.0 (C_2H_4); 1.7(CH_3). Anal. Gef.: C, 53.94; H, 6.53; N, 3.68; S, 8.16. $C_{35}H_{55}LiN_2NiO_9S_2$ (**5** · THF; 777.61) ber.: C, 54.06; H, 7.12; N, 3.60; S. 8.25%.

2.5. Synthese von $[NBu_4][Ni(SEt)('S_2C')] \cdot THF$ (6)

Eine Suspension von 300 mg (0.4 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) wurde mit 1.05 g (12.5 mmol) NaSEt und anschließend 10 ml MeOH versetzt. Die resultierende rote Lösung wurde nach 1 d filtriert, mit 3.47 g (5.0 mmol) NBu_4Cl in 10 ml MeOH überschichtet und 3 d auf −30 °C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgetrennt, mit 10 ml THF sowie 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 280 mg (99%). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.4–6.6 (m, C_6H_4, 8H); 4.1 (s, C_2H_4, 4H); 3.58 (m, CH_2, 4H, THF); 3.2 (m, CH_2, 8H); 2.1 (q, S–CH_2–R, 2H); 1.73 (m, CH_2, 4H, THF); 1.6 (m, CH_2, 8H); 1.3 (m, CH_2, 8H); 0.9 (m, CH_3, 15H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 189.5 (Carben-C); 140.5, 137.5, 129.0, 121.0, 120.5, 116.0 (C_6H_4); 66.4 (N–CH_2); 56.8 (S–CH_2); 49.2 (C_2H_4); 26.1, 22.2, 20.0, 17.8, 16.8, 12.8 (CH_2, CH_3). Anal. Gef.: C, 61.77; H, 8.80; N, 5.88; S, 13.24. $C_{37}H_{61}N_3NiOS_3$ (718.82) ber.: C, 61.83, H, 8.55, N, 5.85, S. 13.38%.

2.6. Synthese von $[Na(15\text{-}Krone\text{-}5)][Ni(SPh)('S_2C')]$ (7)

Eine Suspension von 300 mg (0.4 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) und 1.0 g (7.6 mmol) NaSPh in 25 ml THF wandelte sich bei Zusatz von 10 ml MeOH in eine rote Lösung um, die nach 1 d Rühren filtriert und mit 0.4 ml (2.0 mmol) 15-Krone-5 versetzt wurde. Beim Kühlen auf −30 °C fielen rote Kristalle aus, die nach 3 d abgetrennt, mit 10 ml THF sowie 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausb.: 270 mg (97%). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.3–6.7 (m, C_6H_4, 13H); 4.2 (s, C_2H_4, 4H), 3.5 (s, CH_2, 20H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 188.2 (Carben-C); 147.8, 140.8, 138.0, 134.4, 129.2, 125.8, 122.0, 121.2, 120.2, 116.6 (C_6H_4, S–C_6H_5); 70.0 (C_2H_4), 49.8 (C_2H_4). Anal. Gef.: C, 53.76; H, 5.22; N, 4.03; S, 13.87. $C_{31}H_{36}N_2NaNiO_5S_3$ (694.53) ber.: C, 53.61; H, 5.22; N, 3.96; S, 13.84%.

2.7. Synthese von $[Na(15\text{-}Krone\text{-}5)][Ni(SC_6H_4NH_2)('S_2C')] \cdot 0.5THF$ (8 · 0.5THF)

Eine braune Suspension von 150 mg (0.20 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) in 25 ml THF wurde mit 1.0 g (6.79 mmol) $NaSC_6H_4NH_2$ und anschließend mit 10 ml MeOH versetzt. Es bildete sich eine rote Lösung, die nach 1 d filtriert, mit 1.35 ml (6.8 mmol) 15-Krone-5 in 3 ml MeOH überschichtet und auf −30 °C gekühlt wurde. Die ausfallenden Kristalle wurden nach 3 d abgetrennt, mit je 10 ml THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 104 mg (70%). IR (KBr): 3419 cm^{-1} ν(NH). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.2–6.2 (m, C_6H_4, 12H); 4.7 (s, NH_2, 2H); 4.1 (s, C_2H_4, 4H); 3.6 (m, CH_2, 4H, THF); 3.1 (s, N–CH_3, 12H); 1.8 (m, CH_2, 4H, THF). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70): 189.0 (Carben-C); 149.4, 140.8, 138.1, 136.4, 129.3, 129.1, 122.7, 121.7, 121.0, 116.5, 115.1, 111.9, (C_6H_4, SC_6H_6N), 69.45 (C_2H_4 Krone), 67.0 (THF), 49.80 (C_2H_4) 25.2 (THF). Anal. Gef.: C, 52.90, H, 5.80, N, 5.56, S, 12.65. $C_{33}H_{42}N_3NaNiO_{5.5}S_3$ (746.61) ber.: C, 53.09, H, 5.66; N, 5.62; S, 12.88%.

2.8. Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[Na(15\text{-}Krone\text{-}5)][M(SH)('S_2C')]$ (M = Ni, Pd, Pt)

Eine Suspension von $[M('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (M = Ni, Pd, Pt) in 25 ml THF wurde mit einem Überschuß von $Na_2S \cdot 6H_2O$ und anschließend 7 ml MeOH versetzt. Innerhalb von ca. 3–5 h bildete sich eine rote Lösung, die nach 1 d filtriert und mit einer Lösung von 15-Krone-5 in 1–2 ml MeOH uberschichtet wurde. Die ausfallenden Kristalle wurden nach 4–5 d abgetrennt, mit je 10 ml THF und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.8.1. $[Na(15\text{-}Krone\text{-}5)][Ni(SH)('S_2C')]$ (9)

380 mg (0.50 mmol) $[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**), 280 mg (ca. 5 mmol) $Na_2S \cdot 6H_2O$, 0.6 ml (5.0 mmol) 15-Krone-5. Ausb.: 500 mg (81%). IR (KBr): 2517 cm^{-1} ν(SH). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.4–6.7 (m, C_6H_4, 8H); 4.2 (s, C_2H_4, 4H); 3.6 (s, C_2H_4, 20H); −2.4 (s, S*H*, 1H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 188.5 (Carben-C); 140.5, 137.0, 129.5, 121.5, 121, 116.5 (C_6H_4); 70.0 (C_2H_4, Krone); 50 (C_2H_4). Anal. Gef.: C, 48.24; H, 5.41; N, 4.48; S, 15.32. $C_{25}H_{33}N_2NaNiO_5S_3$ (619.44) ber.: C, 48.48; H, 5.37; N, 4.52; S, 15.53%.

2.8.2. $[Na(15\text{-}Krone\text{-}5)][Pd(SH)('S_2C')]$ (10)

380 mg (0.44 mmol) $[Pd('S_2C')]_2 \cdot DMF$, 280 mg (ca. 5 mmol) $Na_2S \cdot 6H_2O$, 0.6 ml (5.0 mmol) 15-Krone-5. Ausb.: 30 mg (5%). IR (KBr): 2535 cm^{-1} ν(SH). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.4–6.7 (m, C_6H_4, 8H); 4.2 (s,

C_2H_4, 4H); 3.6 (s, C_2H_4, 20H); −2.4 (s, S*H*, 1H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 188.5 (Carben-C); 140.5, 137.0, 129.5, 121.5, 121, 116.5 (C_6H_4); 70.0 (C_2H_4, Krone); 50 (C_2H_4). Anal. Gef.: C, 44.58; H, 5.24; N, 4.25; S, 14.61. $C_{25}H_{33}N_2NaPdO_5S_3$ (667.14) ber.: C, 45.01; H, 4.99; N, 4.20; S, 14.42%.

*2.8.3. [Na(15-Krone-5)][Pt(SH)('S_2C')] (**11**)*

320 mg (0.31 mmol) [Pt('S_2C')]$_2$ · DMF, 280 mg (ca. 5 mmol) $Na_2S \cdot 6H_2O$, 0.6 ml (5.0 mmol) 15-Krone-5. Ausb.: 20 mg (4%). IR (KBr): 2520 cm^{-1} ν(SH). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.4–6.7 (m, C_6H_4, 8H); 4.2 (s, C_2H_4, 4H); 3.6 (s, C_2H_4, 20H); −1.7 (s, S*H*, 1H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 141.4, 137.8, 130.2, 122.1, 121.7, 117.7 (C_6H_4); 69.6 (C_2H_4, Krone); 50 (C_2H_4). Das Signal des Carben-C-Atoms konnte nicht beobachtet werden. Anal. Gef.: C, 39.65; H, 4.45; N, 3.68; S, 12.71. $C_{25}H_{33}N_2NaPtO_5S_3$ (755.82) ber.: C, 39.73; H, 4.40; N, 3.71; S, 12.73%.

*2.9. Umsetzung von [Li(12-Krone-4)$_2$][Ni(CH_3)('S_2C')] (**5**) mit HCl und CH_3I*

Zugabe von 5 ml konzentrierter HCl zu einer roten Suspension von 190 mg (0.26 mmol) **5** in 10 ml THF führte unter Farbumschlag zu sofortiger Gasentwicklung und Ausfall eines braunen Pulvers. Das Gas (5.8 ml, 0.26 mmol) wurde in einer Gasbürette aufgefangen und IR-spektroskopisch als Methan identifiziert. Das braune Pulver (48 mg, 54%) wurde abgetrennt, mit je 20 ml H_2O, MeOH und Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und durch IR-Spektren sowie Elementaranalysen als [Ni('S_2C')]$_2$ identifiziert. Bei einer analogen Umsetzung von **5** mit CH_3I wurden entsprechend C_2H_6 und [Ni('S_2C')]$_2$ erhalten und identifiziert.

*2.10. Bildung von [Li(12-Krone-4)$_2$][Ni($COCH_3$)('S_2C')] (**12**) und Umsetzung mit PhSH. Nachweis von CH_3COSPh, CH_3CHO, H_2 und [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')]*

In eine rote Suspension von 966 mg (1.35 mmol) [Li(12-Krone-4)$_2$][Ni(CH_3)('S_2C')] (**5**) in 25 ml THF wurde 15 min ein schwacher CO-Gasstrom eingeleitet. In die resultierende orange Reaktionssuspension wurde 0.12 ml (1.2 mmol) PhSH in 5 ml THF getropft, wobei ein voluminöser gelber Feststoff ausfiel. Der gelbe Feststoff wurde nach 2 h abfiltriert, mit 20 ml THF und 20 ml Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und als [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')] identifiziert. Ausb.: 355 mg (56% bezogen auf **5**). ^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6, δ[ppm]): 7.2–6.7 (m, C_6H_4, 13H); 4.2 (s, C_2H_4, 4H); 3.5 (s, C_2H_4, 16H). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.70 MHz): 188.0 (Carben-C); 148.0, 140.9, 138.0, 134.4, 129.1, 125.9, 121.8, 121.1, 120.4, 116.6 (C_6H_4); 69.9 (C_2H_4); 49.8 (C_2H_4). Anal. Gef.: C, 54.84; H, 5.42; N, 4.45. $C_{29}H_{33}LiN_2NiO_4S_3$ (635.44) ber.: C, 54.82; H, 5.23; N, 4.41%.

Die Reaktionslösung wurde nach Abtrennung von [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')] massenspektrometrisch analysiert. Bei der direkten Analyse wurde CH_3CHO detektiert ($m/z = 44$). Die GC-MS-Analyse der Reaktionslösung ergab durch Vergleich mit Eichlösungen einen Gehalt von 6.5 µl CH_3COSPh ($m/z = 152$) ($\simeq$ 3.6% Ausbeute). Es war nicht möglich, das CH_3CHO mit der verwendeten Trennsäule gaschromatographisch abzutrennen, da es dieselbe Retentionszeit wie das als Lösungsmittel verwendete THF aufwies.

Das aus der Reaktionslösung entweichende Gas wurde in einer Gasbürette aufgefangen, durch Kühlung auf −196 °C von Lösungsmittelspuren befreit und anschließend direkt ins Massenspektrometer eingelassen. H_2 wurde durch sein Signal bei $m/z = 2$ identifiziert.

*2.11. Röntgenstrukturanalysen von [K_2(Kryptofix5)(THF)$_2$(μ-OH_2)][Ni(CN)('S_2C')]$_2$ (**2**), [Ni(CNBu)('S_2C')] · $CDCl_3$ (**3** · $CDCl_3$), [Ni(CR_2)('S_2C')] (**4**), (NBu_4)[Ni(SEt)('S_2C')] (**6**), [Na(15-Krone-5)][Ni(SH)('S_2C')] (**9**) und [Na(15-Krone-5)][Pd(SH)('S_2C')] (**10**)*

Einkristalle von **2**, **6**, **9** und **10** wurden bei der Synthese der Komplexe erhalten. Einkristalle von **3** · $CDCl_3$ bildeten sich beim Kühlen einer $CDCl_3$-Lösung von **3** auf −30 °C. Einkristalle von **4** wurden mit der oben beschriebenen Solvothermalreaktion erhalten. Geeignete Kristalle wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens P4 Diffraktometer mit Mo Kα Strahlung (Graphit-Monochromator) unter Verwendung der ω-scan-Technik mit variabler scan-Geschwindigkeit (3.0–29.30° min^{-1}). Die Messungen erfolgten jeweils über einen 2θ-Bereich von 3.0–54.0°. **4** wurde bei 293 K, alle anderen Komplexe bei 200 K vermessen. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS). Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden jeweils einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und unter Annahme eines gemeinsamen isotropen Temperaturfaktors bei der Verfeinerung festgehalten. Ausgewählte kristallographische Angaben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszen-

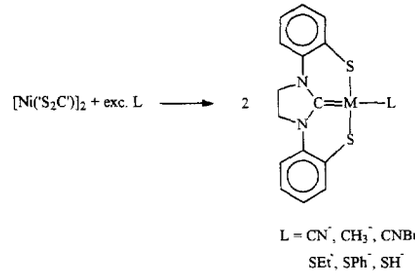
Tabelle 1
Ausgewählte kristallographische Angaben zur Strukturbestimmung von **2**, **3**·$CDCl_3$, **4**, **6**·THF, **9** und **10**

	$[K_2(Kryptofix5)(THF)_2(\mu\text{-}OH_2)][Ni(CN)(S_2C')]_2$ (**2**)	$[Ni(CNBu)(S_2C')]\cdot CDCl_3$ (**3**·$CDCl_3$)	$Ni[(CR_2)('S_2C')]$ (**4**)	$[NBu_4][Ni(SEt)(S_2C')]$·THF (**6**·THF)	$[Na(15\text{-Krone-}5)][Ni(SH)(S_2C')]$ (**9**)	$[Na(15\text{-Krone-}5)][Pd(SH)(S_2C')]$ (**10**)
Summenformel	$C_{66}H_{70}K_2N_8Ni_2O_8S_4$	$C_{21}H_{21}DCl_3N_3NiS_2$	$C_{30}H_{26}N_4NiS_2$	$C_{37}H_{61}N_3NiOS_3$	$C_{25}H_{33}N_2NaNiO_5S_3$	$C_{25}H_{33}N_2NaPdO_5S_3$
M_r [g mol^{-1}]	1427.22	546.60	565.37	718.82	619.44	667.14
Farbe, Zustand	braune Blöcke	orange Rauten	orange Würfel	orange Säulen	orange Blöcke	gelbe Rhomben
Krist. Dimens. [mm^3]	0.50×0.50×0.50	0.80×0.80×0.40	0.40×0.30×0.20	0.60×0.30×0.30	0.80×0.60×0.60	0.4×0.2×0.2
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Zelldimensionen						
a [Å]	23.804(13)	9.181(6)	21.104(4)	8.941(10)	12.159(4)	12.227(2)
b [Å]	10.065(5)	11.828(6)	12.182(3)	27.337(13)	13.444(4)	13.491(6)
c [Å]	27.247(12)	12.362(5)	10.415(2)	15.872(8)	17.733(5)	17.746(3)
α	90.0	64.98(3)	90.0	90.0	90.0	90.0
β	96.53(4)	78.65(4)	94.44(2)	93.75(7)	108.05(3)	107.86(1)
γ	90.0	72.67(4)	90.0	90.0	90.0	90.0
Z	4	2	4	4	4	4
Volumen [Å^3]	6486(6)	1149.2(7)	2669.7(9)	3871(5)	2756(2)	2786(1)
d_{ber} [g cm^{-3}]	1.46	1.57	1.41	1.23	1.49	1.59
μ [cm^{-1}]	9.00	13.8	9.10	6.9	9.9	9.4
Gemessene Reflexe	8019	7471	3936	9328	8728	10267
Unabhängige Reflexe	6661	5051	2933	8508	6065	6113
Beobachtete Reflexe [$F > 4\sigma(F)$]	3458	4122	1342	1654	4445	3415
Verfeinerte Parameter	407	271	169	379	334	334
R; R_w [%]	3.6; 3.1	4.6; 4.5	4.2; 3.6	7.5; 7.5	2.7; 2.6	2.8; 2.5

trum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406264 (**2**), CSD-406265 (**3** · $CDCl_3$), CSD-406266 (**4**), CSD-406267 (**6**), CSD-406268 (**9**), CSD-406269 (**10**) angefordert werden.

3. Ergebnisse

Alle nachfolgend beschriebenen [Ni(L)('S_2C')]-Komplexe bildeten sich bei Umsetzungen des zweikernigen [Ni('S_2C')]$_2$ · DMF (**1**) mit einem Überschuß der Liganden L nach for Gl. (1).



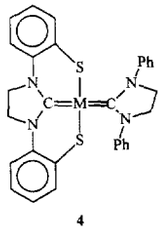
Als C-Liganden konnten sowohl anionische als auch neutrale C-Verbindungen wie CN^-, CH_3^-, CNR und das CR_2-Carben 1,3-Diphenylimidazolidin-2-yliden an das [Ni('S_2C')]-Fragment koordiniert werden. Die Koordination von Schwefelliganden war nur mit anionischen Thiolaten und SH^--Ionen zu erreichen. Bei Umsetzungen von **1** mit elementarem Schwefel oder neutralen Thiolen RSH ließ sich keine Reaktion beobachten.

Die Reaktionen nach Gl. (1) erfolgen in den meisten Fällen bereits bei Raumtemperatur. Als geeignetestes Lösungsmittel erwies sich THF. Wenn Salze wie KCN, NaSEt, $Na_2S \cdot 6H_2O$ oder $NaHS \cdot 6H_2O$ als Quelle der entsprechenden Liganden fungierten, mußten Lösungsmittelgemische wie THF/H_2O oder THF/MeOH verwendet werden, um eine ausreichende Auflösung der Salze zu gewährleisten.

3.1. C-Liganden

Die Reaktion von **1** mit KCN in wässrigem THF lieferte das bereits beschriebene [Ni(CN)('S_2C')]$^-$-Anion [6]. Es konnte jetzt in Form des Salzes [K_2(Kryptofix5)$(THF)_2(\mu\text{-}OH_2)$][Ni(CN)('S_2C')]$_2$ (**2**) kristallin erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Versuche, den Cyano-Liganden in [Ni(CN)('S_2C')]$^-$ durch Alkylierung mit $(CH_3)_3OBF_4$ oder CH_3I in Isonitril-Liganden umzuwandeln, verliefen erfolglos. Die Fähigkeit des [Ni('S_2C')]-Fragmentes, auch Isonitrile zu koordinieren, wurde jedoch durch die direkte Synthese von [Ni(CNBu)('S_2C')] (**3**) nach Gl. (1) nachgewiesen.

Abweichend von den anderen bei Raumtemperatur oder darunter ablaufenden Synthesen erforderte die Synthese des Carbenkomplexes [Ni(CR_2)('S_2C')] (**4**)



4

(1)

aus **1** und dem Olefin $R_2C{=}CR_2$ [= Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden)] drastische Reaktionsbedingungen in siedendem DMF (~ 150 °C), weil das Olefin erst bei höheren Temperaturen in CR_2-Fragmente gespalten wird [8]. Aus den bei dieser Synthese resultierenden rotgelben DMF-Lösungen fiel **4** bereits in der Siedehitze als feines gelbes Pulver aus. **4** erwies sich als nahezu unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln und konnte daher zunächst nur elementaranalytisch und durch sein wenig charakteristisches IR-Spektrum identifiziert werden. Die Durchführung der

Synthese als Solvothermalreaktion bei 220 °C im Autoklaven lieferte jedoch Einkristalle von **4**, die eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung erlaubten.

Aus den eingangs erwähnten Gründen stellen Methylkomplexe von Metall–Thiolat-Fragmenten besondere Zielmoleküle dar. Das Methylkomplexanion $[Ni(CH_3)('S_2C')]^-$ bildete sich in der Eintopfsynthese nach Gl. (2) bereits unterhalb einer Temperatur von −25 °C.

$$[Ni('S_2C')]_2 \cdot DMF + \text{exc. LiMe} + \text{exc. 12-Krone-4} \xrightarrow[-25\,^\circ C]{THF} \underset{\mathbf{5}}{2[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni(CH_3)('S_2C')]} \quad (2)$$

Es ließ sich durch Zusatz von 12-Krone-4 als rotgelbes Salz $[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni(CH_3)('S_2C')]$ (**5**) auskristallisieren. **5** ließ sich nicht umkristallisieren, konnte jedoch NMR-spektroskopisch sowie durch seine Folgereaktionen (s. unten) zweifelsfrei charakterisiert werden. Abweichend von dem unten beschriebenen Komplex [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')] (**12**) enthält **5** zwei Moleküle 12-Krone-4 als Liganden des Lithiumions. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **5** weist neben den typischen Signalen für das [Ni('S_2C')]-Fragment und den Kronenether (3.5 ppm) ein charakteristisches Singulett bei −1.0 ppm für den CH_3-Liganden auf. Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum war die erwartete Zahl von ^{13}C-Resonanzen zu beobachten, die zweifelsfrei zugeordnet werden konnten.

Mit Ausnahme des oxidationsempfindlichen **5** erwiesen sich alle [Ni(L)('S_2C')]-Komplexe mit L = C-Liganden als stabil gegenüber Luft Wie **4** zeigt, ist ihre thermische Beständigkeit teilweise überraschend hoch. Bei Raumtemperatur sind alle Komplexe unbegrenzt haltbar. Dies gilt selbst für **5**, das im Gegensatz zu anderen Alkyl–Nickelkomplexen [14] bei 20 °C keine Anzeichen von Zersetzung aufweist.

3.2. S-Liganden

Die Umsetzung von **1** mit verschiedenen Thiolaten lieferte nach Gl. (1) die entsprechenden Thiolat-Komplexe $(NBu_4)[Ni(SEt)('S_2C')]$ (**6**), [Na(15-Krone-5)][Ni(SPh)('S_2C')] (**7**) und $[Na(15\text{-Krone-5})][Ni(o\text{-}SC_6H_4NH_2)]$ (**8**). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten von $(NBu_4)[Ni(SEt)('S_2C')]$ (**6**) erhalten werden. Das *o*-Aminothiophenolat wurde eingesetzt, um zu prüfen, ob die [Ni('S_2C')]-Fragmente mit zweizähnigen Liganden Komplexe ergeben, in denen das Ni-Zentrum fünffach koordiniert ist. Hinweise darauf waren aber aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von $(NBu_4)[Ni(o\text{-}SC_6H_4NH_2)('S_2C')]$ (**8**) nicht zu erhalten. Das NH_2-Signal von **8** weist praktisch die gleiche Verschiebung wie in freiem $Na(o\text{-}SC_6H_4NH_2)$ auf.

Die Synthese von SH^- bzw. S^{2-}-Komplexen haben wir mit $Na_2S \cdot 6H_2O$ und $NaHS \cdot 6H_2O$ versucht. Die Protolysegleichgewichte nach $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ ließen beide Salze als geeignete SH^-- bzw. S^{2-}-Quelle erscheinen. Diese Erwartungen bestätigten sich, als entscheidend erwies sich aber, ob die entsprechenden Umsetzungen in THF/MeOH- oder THF/H_2O-Gemischen als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Sowohl in den THF/MeOH- wie THF/H_2O-Gemischen bildeten sich rote Lösungen, nur aus den THF/MeOH-Gemischen ließen sich jedoch nach Zusatz von 15-Krone-5 vollständig charakterisierbare Komplexe auskristallisieren. Mit **1** erhielten wir dabei [Na(15-Krone-5)][Ni(SH)('S_2C')] (**9**). Da vollständig charakterisierte Hydrogensulfid-Komplexe sehr selten sind, haben wir die Untersuchungen auf Palladium und Platin ausgedehnt und in analoger Weise [Na(15-Krone-5)][M(SH)('S_2C')] (M = Pd **10**, Pt **11**) erhalten.

3.3. IR- und NMR-Spektren der Komplexe

Alle [M('S_2C')]-Komplexe weisen im Bereich von 4000–600 cm^{-1} das für [M('S_2C')]-Komplexe typische IR-Bandenmuster auf. Charakteristisch ist dabei insbesondere eine intensive und scharfe Bande bei 1300 cm^{-1}. Die Cyano- und Isonitrilkomplexe **2** und **3** weisen zusätzlich starke ν(CN)-Banden bei 2098 cm^{-1} bzw. 2206 cm^{-1} auf; für **8** ist eine schwache ν(NH)-Bande bei 3419 cm^{-1} zu beobachten. Die Hydrogensulfidokomplexe **9–11** weisen jeweils eine ν(SH)-Bande im Bereich 2515–2535 cm^{-1} auf.

Die ^{1}H-NMR-Spektren aller Komplexe zeigen nahezu identische Signalmuster für die C_6H_4- und C_2H_4-Protonen des '$S_2C'^{2-}$-Liganden. Diese Signalmuster bestehen üblicherweise aus zwei Pseudodubletts und zwei Pseudotripletts für die Protonen der ortho-substituierten Aromaten und aus einem Singulett für die C_2H_4-Protonen im Fünfring des '$S_2C'^{2-}$-Liganden. In den ^{1}H-NMR-Spektren von **2**, **6**, **7** und **8** überlagern die Signale des Kations oder der Koliganden dieses Signalmuster. Charakteristisch für den Methylkomplex **5** ist das hochfeldverschobene CH_3-Signal bei −1.0 ppm, für die Hydrogensulfidkomplexe **9–11** sind es die δ(SH)-Signale. Sie sind bemerkenswert stark hochfeldverschoben und treten in DMSO-d_6 im Bereich von −1.7 bis −2.7 ppm auf. Ihre zu niedrige relative Intensität weist auf einen Austausch der SH-Protonen mit den H_2O-Protonen des in DMSO-d_6 enthaltenen Restwassers hin. In anderen Ni(SH)-Komplexen, die aber bislang nicht strukturell charakterisiert oder sogar nur in Lösung

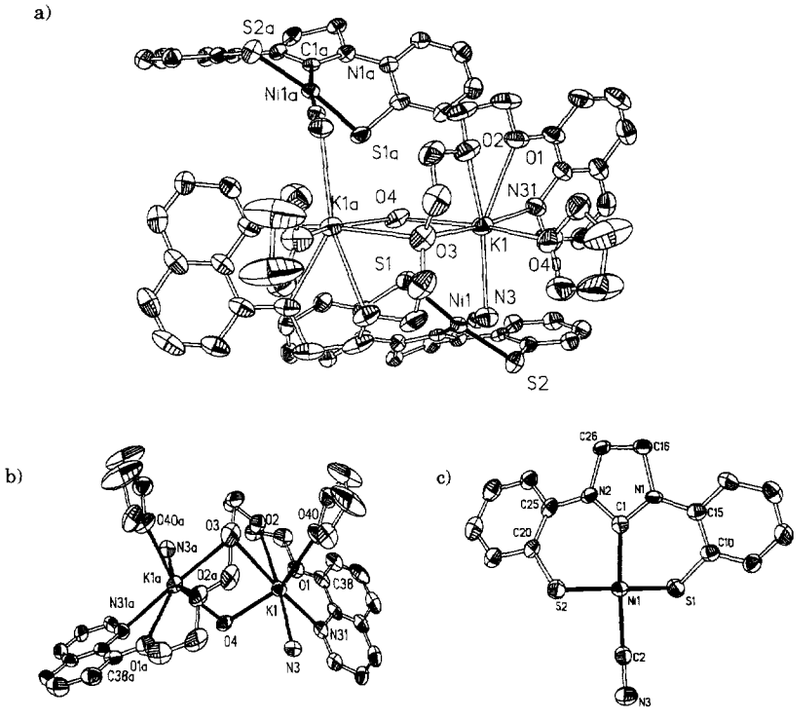


Abb. 1. Molekülstrukturen (ohne H-Atome) (a) des Salzes $[K_2(Kryptofix5)(THF)_2(\mu\text{-}OH_2)][Ni(CN)(`S_2C')]_2$ (**2**), (b) des Kations und (c) des Anions von **2**.

nachgewiesen werden konnten, treten die δ(SH)-Signale üblicherweise tieffeldverschoben auf, z.B. in $[(diphos)Ni(SH)_2]$ bei $\delta = 1.67$ ppm [15]. Mit Ausnahme des schwerlöslichen **4** ergaben alle Komplexe in ihren $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren sechs Signale für die aromatischen C-Atome und ein Signal für die C_2H_4-C-Atome des 'S_2C'-Gerüstes. Dieses ist nur mit einer zweizähligen Symmetrie der [M(L)('S_2C')]-Einheiten zu vereinbaren und bedeutet, daß die Salze der anionischen $[M(L)(`S_2C')]^-$-Komplexe in Lösung in Kationen und Anionen dissozieren. Die ^{13}C(Carben)-Signale aller Komplexe liegen im Bereich von 189–184 ppm und zeigen, daß weder unterschiedliche Koliganden L noch verschiedene Metalle wie Ni, Pd oder Pt die Verschiebung des Carben-C-Atoms in [M(L)('S_2C')]-Komplexen nennenswert beeinflussen.

3.4. Röntgenstrukturanalysen

Die Molekülstrukturen der Cyano-, Isonitril-, Carben-, Thiolat- und Hydrogensulfidokomplexe **2**, **3** · $CDCl_3$, **4**, **6** · THF, **9** und **10** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt und sind in Abbn. 1–4 gezeigt. In den Tabellen 2–7 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

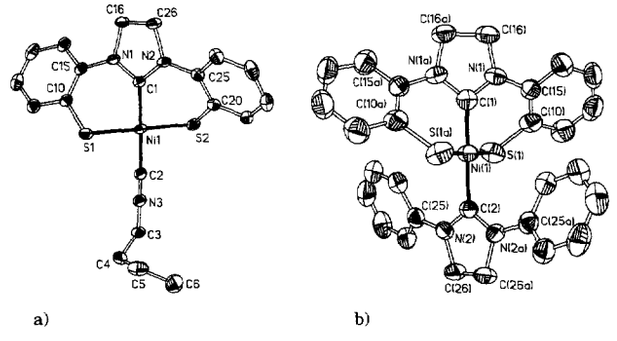


Abb. 2. Molekülstrukturen von (a) $[Ni(CNBu)(`S_2C')]\cdot CDCl_3$, **3**·$CDCl_3$, (ohne $CDCl_3$ und H-Atome) und (b) $[Ni(CR_2)(`S_2C')]$ (**4**) (ohne H-Atome).

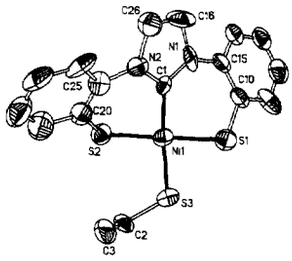


Abb. 3. Molekülstruktur des Anions von $[NBu_4][Ni(SEt)(`S_2C')]\cdot THF$ (**6**·THF) (ohne H-Atome).

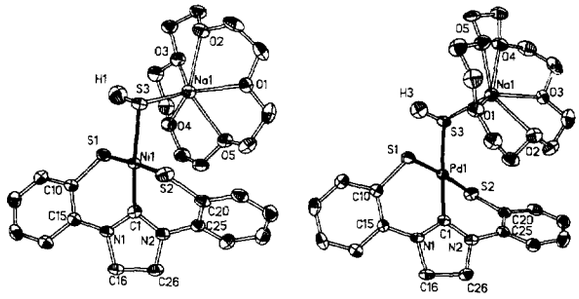


Abb. 4. Molekülstrukturen von [Na(15-Krone-5)][M(SH)(`S_2C')] (ohne C-gebundene H-Atome) mit (a) M = Ni (**9**) und (b) M = Pd (**10**).

Tabelle 2
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[K_2(Kryptofix5)(THF)_2(\mu\text{-}OH_2)][Ni(CN)(`S_2C')]_2$ (**2**)

Ni(1)–S(1)	218.5(2)	S(1)–Ni(1)–S(2)	172.6(1)
Ni(1)–S(2)	217.6(2)	S(1)–Ni(1)–C(1)	89.2(1)
Ni(1)–C(1)	188.0(4)	S(1)–Ni(1)–C(2)	90.6(1)
Ni(1)–C(2)	190.2(4)	S(2)–Ni(1)–C(1)	90.8(1)
N(3)–K(1)	286.0(4)	C(2)–N(3)–K(1)	113.7(3)
C(2)–K(1)	348.6(4)	N(3)–K(1)–N(31)	86.2(1)
K(1)–K(1A)	446.5(3)	N(3)–K(1)–O(40)	92.7(1)
K(1)–O(1)	284.7(3)	N(3)–K(1)–O(1)	141.7(1)
K(1)–O(2)	277.3(3)	N(3)–K(1)–O(2)	158.0(1)
K(1)–O(3)	300.8(3)	N(3)–K(1)–O(3)	99.6(1)
K(1)–O(4)	272.1(3)	N(3)–K(1)–O(4)	90.6(1)
K(1)–N(31)	287.2(4)	K(1)–O(3)–K(1a)	95.8(1)
O(1)–C(38)	136.5(6)	K(1)–O(4)–K(1a)	110.2(1)

Tabelle 3
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[Ni(CNBu)(`S_2C')]\cdot CDCl_3$ (**3**·$CDCl_3$)

Ni(1)–S(1)	218.6(2)	S(1)–Ni(1)–S(2)	176.3(1)
Ni(1)–S(2)	219.0(2)	S(1)–Ni(1)–C(1)	89.5(1)
Ni(1)–C(1)	188.4(3)	S(1)–Ni(1)–C(2)	90.1(1)
Ni(1)–C(2)	186.4(3)	S(2)–Ni(1)–C(1)	90.0(1)
N(3)–C(2)	114.5(4)	Ni(1)–C(2)–N(3)	177.4(3)
N(3)–C(3)	143.9(4)	C(2)–N(3)–C(3)	178.5(4)

Tabelle 4
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[Ni(CR_2)(`S_2C')]$ (**4**)

Ni(1)–S(1)	218.1(1)	S(1)–Ni(1)–S(1a)	179.7(1)
Ni(1)–C(1)	186.0(7)	C(1)–Ni(1)–C(2)	180.0(1)
Ni(1)–C(2)	190.8(7)	C(2)–Ni(1)–S(1)	90.2(1)
N(1)–C(1)	136.1(6)	C(2)–Ni(1)–S(1a)	90.1(1)
N(2)–C(2)	136.0(5)	C(1)–Ni(1)–S(1a)	89.9(1)

Tabelle 5
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[NBu_4][Ni(SEt)('S_2C')]\cdot THF$ (**6**·THF)

Ni(1)–S(1)	217.6(7)	S(1)–Ni(1)–S(2)	174.5(3)
Ni(1)–S(2)	217.9(7)	S(1)–Ni(1)–C(1)	91.0(7)
Ni(1)–C(1)	188(2)	S(1)–Ni(1)–S(3)	84.2(2)
Ni(1)–S(3)	222.8(7)	S(2)–Ni(1)–S(3)	95.1(2)
N(1)–C(1)	134(3)	Ni(1)–C(1)–N(1)	129(2)
N(1)–C(16)	146(3)	Ni(1)–C(1)–N(2)	126(2)
S(3)–C(2)	180(2)	Ni(1)–S(3)–C(2)	114.1(8)

Tabelle 6
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [Na(15-Krone-5)][Ni(SH)('S_2C')] (**9**)

Ni(1)–S(1)	218.1(1)	S(1)–Ni(1)–S(2)	175.9(1)
Ni(1)–S(2)	221.2(1)	S(1)–Ni(1)–C(1)	90.2(1)
Ni(1)–S(3)	223.5(1)	S(1)–Ni(1)–S(3)	92.0(1)
Ni(1)–C(1)	184.9(2)	S(2)–Ni(1)–C(1)	88.4(1)
Na(1)–S(3)	286.0(2)	Ni(1)–S(3)–Na(1)	99.3(1)
Na(1)–O(1)	238.0(2)	Ni(1)–S(3)–H(1)	100.0
Na(1)–O(2)	245.9(2)	Na(1)–S(3)–H(1)	89.7
Na(1)–O(3)	238.9(2)	O(1)–Na(1)–O(2)	69.1(1)
Na(1)–O(4)	243.0(2)	O(2)–Na(1)–O(3)	68.9(1)
Na(1)–O(5)	248.8(2)	O(3)–Na(1)–O(4)	68.4(1)
S(3)–H(1)	112.0	O(4)–Na(1)–O(5)	66.0(1)

Tabelle 7
Ausgewählte Abstände (pm) and Winkel (°) von [Na(15-Krone-5)][Pd(SH)('S_2C')] (**10**)

Pd(1)–S(1)	230.9(2)	S(1)–Pd(1)–S(2)	174.3(1)
Pd(1)–S(2)	233.6(2)	S(1)–Pd(1)–C(1)	88.3(1)
Pd(1)–S(3)	237.4(2)	S(1)–Pd(1)–S(3)	92.5(1)
Pd(1)–C(1)	197.2(4)	S(2)–Pd(1)–C(1)	86.6(1)
Na(1)–S(3)	286.6(2)	Pd(1)–S(3)–Na(1)	94.3(1)
Na(1)–O(1)	243.1(4)	Pd(1)–S(3)–H(3)	96.0
Na(1)–O(2)	250.5(3)	Na(1)–S(3)–H(3)	93.6
Na(1)–O(3)	239.3(3)	O(1)–Na(1)–O(2)	65.7(1)
Na(1)–O(4)	246.9(4)	O(2)–Na(1)–O(3)	68.9(1)
Na(1)–O(5)	238.9(4)	O(3)–Na(1)–O(4)	69.2(1)
S(3)–H(3)	125.9	O(4)–Na(1)–O(5)	68.9(1)

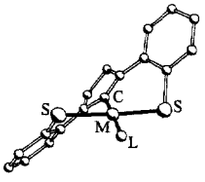


Abb. 5. Die propellerartige Verdrillung des '$S_2C'^{2-}$-Liganden in [M(L)('S_2C')]-Komplexen.

Tabelle 8
Ni–C- und Ni–L-Abstände in den [Ni(L)('S_2C')]-Komplexen **2**, **3**, **4**, **6** und **9** (in pm)

Komplexanionen	*d* Ni=C ('S_2C')	*d* Ni–L
$[Ni(CN)('S_2C')]^-$ (**2**)	188.0(4)	190.2(4)
[Ni(CNBu)('S_2C')] (**3**)	188.4(3)	186.4(3)
$[Ni(CR_2)('S_2C')]$ (**4**)	186.0(7)	190.8(7)
$[Ni(SEt)('S_2C')]^-$ (**6**)	187.7(19)	222.8(7)
$[Ni(SH)('S_2C')]^-$ (**9**)	184.9(2)	223.5(1)

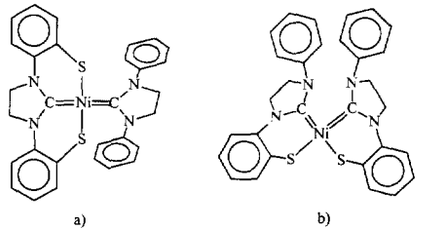


Abb. 6. Schematische Darstellung der trans-C_2S_2- und cis-C_2S_2-Koordination in (a) [Ni(CR_2)('S_2C')] (**4**) und (b) [Ni('SC')$_2$].

Alle [M(L)('S_2C')]-Komplexe weisen vierfach koordinierte Zentralmetalle mit verzerrt quadratisch-planarer Anordnung auf. Die [M('S_2C')]-Gerüste sind dabei in charakteristischer Weise propellerartig verdrillt. Die Verdrillung resultiert daraus, daß die C_6-Ringe des '$S_2C'^{2-}$-Liganden über- und unterhalb der Ebene liegen, die durch das Metall und die Donoratome gebildet wird (Abb. 5). Als Folge davon sind die [M('S_2C')]-Fragmente C_2- oder pseudo-C_2-symmetrisch und chiral.

In allen Komplexen sind die entsprechenden Abstände innerhalb der '$S_2C'^{2-}$-Liganden annähernd gleich lang und weitgehend unbeeinflußt vom Zentralmetall und Koliganden L. Die [C(Carben)N_2C_2]-Fünfringe sind jeweils annähernd planar. Die N–C(Carben)-Abstände in diesen Fünfringen betragen ca. 135 pm und sind deutlich kürzer als die N–C(C_2H_4)-Abstände von ca. 148 pm. Die Winkelsumme an den N-Atomen beträgt nahezu 360°. Diese Befunde weisen auf eine sp^2-Hybridisierung der N-Atome und Doppelbindungscharakter der N–C(Carben)-Bindungen in den [CN_2C_2]-Fünfringen hin.

Die Ni–S- und Ni–C(Carben)-Abstände innerhalb der [Ni('S_2C')]-Gerüste sind ebenfalls nahezu invariant. Wie der Vergleich der trans-ständigen Ni–C(Carben)- und Ni–L-Abstände in den Komplexen **2**, **3**, **4**, **6** und **9** zeigt (Tabelle 8), werden die Ni–C(Carben)-Abstände selbst durch so unterschiedliche trans-Liganden wie CN^-, CR_2 oder SH^- höchstens marginal beeinflußt.

Bemerkenswert ist fernerhin, daß auch die Ni–C(Carben)- und Ni–L-Abstände in den Komplexen mit C-Liganden untereinander im gleichen Bereich liegen. Alle Befunde weisen somit darauf hin, daß das [Ni('S_2C')]-Fragment extrem starr ist. Wie die Koordination der sehr unterschiedlichen Liganden L zeigt, muß es aber trotzdem elektronisch flexibel sein.

Die stereochemische Starrheit der [Ni('S_2C')]-Fragmente ist nicht auf eine dem '$S_2C'^{2-}$-Liganden inhärente Starrheit zurückzuführen ist. Ein Vergleich der beiden isotypen Komplexe [Na(15-Krone-5)][M(SH)('S_2C')] mit M = Ni (**9**) und Pd (**10**) zeigt, daß die M–S- und M–C(Carben)-Abstände im Pd-Komplex **10** merklich größer als im Ni-Komplex **9** sind. Zugleich ist die propellerartige Verdrillung (vgl. Abb. 5) in **10** stärker ausgeprägt als in **9**, und der S–M–S Winkel ist in **10** kleiner als in **9** [174.3(1)° vs. 175.9(1)°]. Dies zeigt, daß der '$S_2C'^{2-}$-Ligand auch in stereochemischer Hinsicht flexibel genug ist, entsprechend größere Metallionen zu koordinieren.

Einige Besonderheiten sind fernerhin in den Strukturen des Carben-Komplexes **4** sowie der Kationen von **2**, **9** und **10** zu beobachten. In dem Carben-Komplex **4** stehen die beiden Fünfringe der Carben-Donoren orthogonal und legen für die Bindung der beiden trans-ständigen Carben-Liganden an das Ni-Zentrum ein allenartiges [C=Ni=C]-System gemäß Abb. 6(a) nahe. Komplex **4** ist hinsichtlich der Ligandenanordnung eine interessante Variante zu dem verwandten Komplex [Ni('SC')$_2$] [6], in dem ebenfalls zwei Thiolat- und zwei Carben-Donoren ein Ni^{II}-Zentrum koordinieren (Abb. 6(b)). In [Ni('SC')$_2$] läßt sich die cis-Koordination der Carben-Donoren darauf zurückführen, daß die σ-Donor–π-Akzeptor-Carben-Liganden in trans-Stellung die σ-Donor–π-Donor-Thiolate bevorzugen, obwohl dabei eine beträchtliche sterische Hinderung durch die Phenylreste resultiert.

Der offenkettige Podand Kryptofix5 bildet mit K^+-Ionen üblicherweise 1:1-Komplexe [16], in **2** jedoch einen 1:2 Komplex. In beiden Fällen weist der Podand eine helikale Anordnung auf. Während bei den 1:1-Komplexen ein K^+-Ion pro Schraubendrehung koordiniert wird, werden in **2** gemäß Abb. 7 zwei K^+-Ionen aufgenommen, weil nun die K^+-Ionen zusätzlich von H_2O, THF, und den N-Atomen der CN-Liganden des [Ni(CN)('S_2C')]$^-$-Anions koordiniert werden (s. Abb. 1(a)). Abb. 7 verdeutlich die S-förmige, aber immer noch helikale Anordnung der K_2(Kryptofix5)-Einheit, die im Gesamtkomplex als Brücke zwischen zwei Cyano-Komplexanionen fungiert.

In **9** und **10** sind Na(Kronenether)-Komplexe in Form eines umgeklappten Schirms an die SH-Liganden der

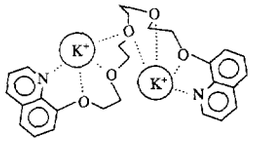


Abb. 7. Struktur der K_2(Kryptofix5)-Einheit ohne μ-OH_2, *O*-THF und *N*CR-Donor (R = [Ni('S_2C')]).

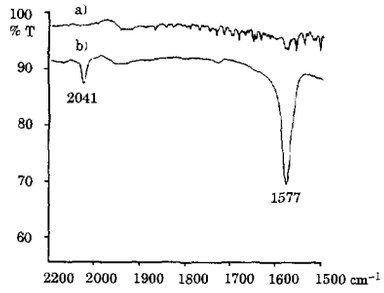


Abb. 8. IR-Spektren einer THF-Lösung (a) von $[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni'(CH_3)(`S_2C')]$ und (b) nach 10 min CO-Einleiten.

Anionen gebunden. Die SH-Liganden weisen keinerlei Wechselwirkungen mit anderen Atomen auf, und eine Stabilisierung der SH-Funktionen z.B. durch S–H · · · S- oder S–H · · · O-Brücken ist nicht zu beobachten. Die Na(1)–S(3)-Abstände von 276 pm in beiden Komplexen weisen auf kovalente Wechselwirkungen zwischen Komplexanion und Kronenetherkomplexkation hin. Diese Wechselwirkungen sind ^{13}C-NMR-spektroskopisch in Lösung jedoch nicht zu beobachten.

3.5. Reaktionen der Komplexe

Der Carben-Komplex $[Ni(CR_2)(`S_2C')]$ (**4**) erwies sich als praktisch inert und reagierte z.B. weder mit Luftsauerstoff noch Säuren. Dies ist jedoch möglicherweise auf seine extreme Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Solventien zurückzuführen. Charakteristisch für die anionischen $[M(L)(`S_2C')]^-$-Komplexe ist ihre Säureempfindlichkeit. Bei Umsetzungen mit Brönsted-Säuren werden ausnahmslos die Koliganden L abgespalten und die jeweiligen $[M(`S_2C')]$-Stammkomplexe nach Gl. (3) zurückgebildet.

$$[M(L)(`S_2C')]^- + H^+ \rightarrow HL + 0.5[M(`S_2C')]_2 \quad (3)$$

Die Reaktionen des Methyl-Komplexes $[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni(CH_3)(`S_2C')]$ (**5**) waren für uns im Hinblick auf den Modellcharakter für CO-Dehydrogenasereaktionen von besonderem Interesse. Zu den wichtigen von CO-Dehydrogenasen katalysierten Reaktionen zählen die Synthese von Acetyl–CoA aus CH_3^+-, CO- und CoA-Gruppen sowie die Bildung von CH_4. Diese Reaktionen laufen wahrscheinlich an den [NiS]-Zentren des Enzyms ab [17].

5 ist relativ stabil gegenüber H_2O, und deswegen ließen sich die NMR-Spektren von **5** sogar in wasserhaltigem DMSO-d_6 vermessen. Bei Umsetzung mit stärkeren Brönsted-Säuren wie z.B. konzentrierter Salzsäure erfolgt jedoch augenblicklich die Bildung von CH_4 in stöchiometrischen Mengen nach Gl. (4).

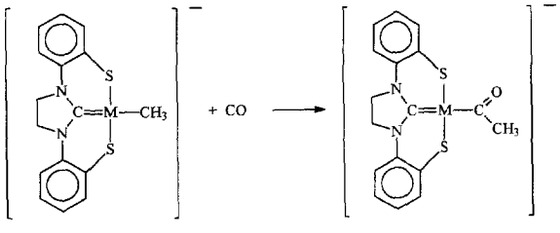
$$\underset{\mathbf{5}}{[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni(CH_3)(`S_2C')]} \xrightarrow{+HCl} CH_4 + [Ni(`S_2C')]_2 + \text{andere Produkte} \quad (4)$$

Die entsprechende Umsetzung mit CH_3I lieferte nach Gl. (5) Ethan.

$$\mathbf{5} + CH_3I \rightarrow C_2H_6 + [Ni(`S_2C')]_2 + \text{andere Produkte} \quad (5)$$

Die Stammverbindung $[Ni(`S_2C')]_2 \cdot DMF$ (**1**) reagiert nicht mit CO [6]. Im Gegensatz dazu lagert **5** bereits bei Normalbedingungen CO an. Einleiten von CO in THF-Lösungen von **5** führte zu einem raschen Farbumschlag von rot nach orange. IR-spektroskopisch war anschließend neben einer kleinen Bande bei 2041 cm^{-1}, die von gebildetem $[Ni(CO)_4]$ herrührte, eine starke Bande bei 1577 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 8).

Die IR-Bande bei 1577 cm^{-1} läßt sich mit der Bildung des Acetylkomplex-Anions von $[Li(12\text{-Krone-4})_2][Ni(COCH_3)(`S_2C')]$ (**12**) nach Gl. (6) vereinbaren.



(6)

12 ist extrem labil und ließ sich nicht unzersetzt auskristallisieren, seine Bildung war aber nicht nur IR-spektroskopisch, sondern zusätzlich ^{1}H-NMR-spektroskopisch sowie durch Folgereaktionen zweifelsfrei zu belegen.

^{1}H-NMR-spektroskopisch war beim Einleiten von CO in eine DMSO-d_6 Lösung von **1** das Verschwinden des [Ni–CH_3]-Signals bei −1.0 ppm und das Auftreten eines neuen Signals für die [Ni($COCH_3$)]-Gruppe bei 1.9 ppm zu beobachten. Die Reaktion von **12** mit PhSH ergab neben anderen Produkten den Thioester CH_3CO–SPh. Als Hauptprodukt bildete sich der Thiolat-Komplex [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')], und massenspektroskopisch waren in der Reaktionslösung Acetaldehyd sowie in der darüber befindlichen Gasphase H_2 nachzuweisen. Diese Befunde zeigen, daß PhSH gegenüber **12** als Nucleophil (Bildung von CH_3CO–SPh und [Ni(SPh)('S_2C')]$^-$, Brönsted-Säure (Bildung von CH_3CHO) und Oxidationsmittel (Bildung von H_2 aus H^+) fungiert (Gl. (7)).

$$[\text{Li(12-Krone-4)}_2][\text{Ni(COCH}_3)(\text{'S}_2\text{C'})] \xrightarrow{+\text{PhSH}} [\text{Li(12-Krone-4)}][\text{Ni(SPh)}(\text{'S}_2\text{C'})] + \text{CH}_3\text{COSPh} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \quad (7)$$

4. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß die Koordination des dreizähnigen Carben–Dithiolato-Liganden '$S_2C'^{2-}$ an Ni^{II}-, Pd^{II}-Zentren [M('S_2C')]-Fragmente ergibt, die stereochemisch sehr starr und chemisch außerordentlich robust sind. Trotzdem sind sie elektronisch so flexibel, daß sie unterschiedlichste Moleküle oder Ionen als Koliganden koordinieren. Die Umsetzung des Stammkomplexes [Ni('S_2C')]$_2$ · DMF (**1**) mit C- und S-Liganden lieferte [Ni(L)('S_2C')]-Komplexe mit L = Cyanid (**2**), Butylisonitril (**3**), 1,3-Diphenyl-imidazolidinyl (**4**), Methyl (**5**), Thiolaten RS^- (**6**), (**7**) und (**8**) (R = Et, Ph, *o*-$C_6H_4NH_2$) und Hydrogensulfid (**9**). Da Übergangsmetallkomplexe mit SH^--Liganden außerordentlich selten sind [18], wurden auch die entsprechenden Komplexe des Palladiums (**10**) und Platins (**11**) synthetisiert.

Der Hydrogensulfid-Komplex [Na(15-Krone-5)][Ni(SH)('S_2C')] (**9**) ist der erste vollständig charakterisierte [Ni(SH)]-Komplex mit schwefeldominierter Koordinationssphäre. Ni^{II}-Verbindungen reagieren mit Hydrogensulfid-Ionen üblicherweise zu polynuklearen Nickel–Sulfid-Verbindungen [18], die Stabilisierung von SH-Liganden an Ni-Zentren war bisher nur mit Cyclopentadienyl oder tertiären Phosphinen als Koliganden, z.B. in [CpNi(PBu_3)(SH)] [19], [Ni(SH)(H)(PCy_3)$_2$] [20], [Ni(SH)(tris{(2-diphenylphosphino)ethyl}phosphin)]BPh_4 [21] oder [Ni(SH)$_2$(diphos)] [15] möglich. Manche dieser Komplexe sind extrem labil und konnten wie z.B. [Ni(SH)(H)(PCy_3)$_2$] bisher nur in Lösung nachgewiesen werden [20].

Die stereochemische Starrheit der [M('S_2C')]-Fragmente wird durch die Röntgenstrukturanalysen belegt. Selbst bei Koordination so unterschiedlicher Liganden wie L = CN^-, Carben(CR_2) oder SEt^- weist das [Ni('S_2C']-Fragment in den entsprechenden [Ni(L)('S_2C')] Komplexen **2**, **4** oder **6** nahezu unveränderte Abstände und Winkel auf. Die stereochemische Starrheit der [Ni('S_2C')]-Fragmente läßt sich auf 'push–pull' Effekte zwischen den Carben- und Thiolatfunktionen zurückführen, die potentiell π-Akzeptor- und π-Donoreigenschaften besitzen. Sie beruht nicht auf einer Planarität des '$S_2C'^{2-}$-Liganden. Wie die Röntgenstrukturanalysen zeigen, erfährt der '$S_2C'^{2-}$-Ligand bei der Koordination an Metalle stets eine charakteristische, propellerartige Verdrillung. Die Röntgenstrukturanalyse des Palladium-Komplexes **10** weist darauf hin, daß diese Verdrillung variabel ist und der Ligand so auch größere Metallionen koordinieren kann.

Der im Hinblick auf Modellverbindungen für CO-Dehydrogenasen wichtige Methylkomplex [Li(12-Krone-4)$_2$][Ni(CH_3)('S_2C')] (**5**) ist eines der raren Beispiele für die Koordination von CH_3-Gruppen an Ni-Zentren, die zusätzlich Schwefelliganden tragen [22]. **5** ist bei Normalbedingungen stabil, aber gegenüber Brönsted und Lewissäuren hochreaktiv. Die Reaktionen von **5** mit HCl oder CH_3I ergeben neben dem Stammkomplex [Ni('S_2C')]$_2$$CH_4$ bzw. C_2H_6 und modellieren die durch CO-Dehydrogenasen katalysierte Methan bzw. Ethan-Bildung. Die Reaktion von **5** mit CO ergibt den Acetyl-Komplex [Li(12-Krone-4)$_2$][Ni($COCH_3$)('S_2C')] (**12**), der mit dem Thiol PhSH zu CH_3COSPh sowie molekularem Wasserstoff, CH_3CHO und dem Thiolatkomplex [Li(12-Krone-4)][Ni(SPh)('S_2C')] abreagiert. Die Bildung des Thioesters CH_3CO–SPh ist als Modellreaktion für die CO-Dehydrogenasenkatalysierte Acetyl–CoA-Bildung aus CH_3^--, CO- und Thiolat-Gruppen zu betrachten. Die hier beobachtete Thioester-Bildung zeigt, daß eine Thioester-Bildung an Ni^{II}-Zentren auch erfolgen kann, ohne daß die Ni^{II} zu Ni^0-Zentren reduziert werden. Sie weicht in dieser Hinsicht von früher beschriebenen Modellsystemen ab [22].

Dank

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten danken wir herzlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literaturverzeichnis

[1] D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. Heinemann, F. Knoch, Chem. Ber., eingereicht.
[2] G.W. Parshall, Homogeneous Catalysis, Wiley, New York, 2nd ed., 1992.
[3] J. Reedijk, Bioinorganic Catalysis, Marcel Dekker, New York, 1993.
[4] H.L. Drake, Acetogenesis, Chapman and Hall, New York, 1994.
[5] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, Organometallics 11 (1992) 2346.
[6] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, Inorg. Chem. 32 (1993) 546.
[7] H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74 (1962) 129; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1 (1962) 75.
[8] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, Angew. Chem. 80 (1968) 154; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 141.
[9] K. Öfele, J. Organomet. Chem. 12 (1968) P42.
[10] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 361; A.J. Arduengo III, H.V. Rasika Dias, R.L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5530; A.J. Arduengo III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 11027.
[11] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, Ch. Köcher, G.R.J. Artus, Chem. Eur. J. 2 (1996) 772; Angew. Chem. 107 (1995) 2602; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34 (1995) 2371; H. Kücükbay, B. Cetinkaya, S. Guesmi, P.H. Dixneuf, Organometallics 15 (1996) 2434; R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, Angew. Chem. 108 (1996) 1211; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1121; N. Kuhn, Th. Kratz, D. Bläser, R. Boese, Inorg. Chim. Acta 238 (1995) 179; Ch.-Y. Liu, D.-Yi Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Organometallics 15 (1996) 1055; M.F. Lappert, P.L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978) 837; vergl. dazu auch E. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasmi, M.F. Lappert, K. Styropoulos, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1992) 561.
[12] M. Regitz, Angew. Chem. 108 (1996) 791; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 725.
[13] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, Chem. Ber. 94 (1961) 2389.
[14] G. Wilke, Angew. Chem. 100 (1988) 189; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 27 (1988) 185.
[15] M. Schmidt, G.G. Hofmann, R. Hollar, Inorg. Chim. Acta 32 (1979) L19.
[16] F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chem. 91 (1979) 813; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18 (1979) 753.
[17] M.K. Eidsness, R.J. Sullivan, R.A. Scott, in J.R. Lancaster (Hrsg.), The Bioinorganic Chemistry of Nickel, VCH, New York, 1988, S. 83; M.A. Halcrow, G. Christou, Chem. Rev. 94 (1994) 2421; A.F. Kolodziej, Progr. Inorg. Chem. 41 (1994) 493.
[18] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry, Bd. 5, Pergamon Press, 1987, S. 166.
[19] M. Sato, F. Sato, N. Takemoto, K. Iida, J. Organomet. Chem. 34 (1972) 205.
[20] M.Y. Darensbourg, M. Ludwig, C.R. Riordan, Inorg. Chem. 28 (1989) 1630.
[21] M. DiVaira, S. Midollini, L. Sacconi, Inorg. Chem. 16 (1977) 1518; C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, Inorg. Chem. 17 (1978) 632.
[22] P. Stavropoulos, M.C. Muetterties, M. Carrié, R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 8485; G.C. Tucci, R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6489; D. Sellmann, H. Schillinger, F. Knoch, M. Moll, Inorg. Chim. Acta 198 (1992) 351; G.L. Hillhouse, P.T. Matsunaga, Angew. Chem. 106 (1994) 1841; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 33 (1994) 1748; D. Sellmann, D. Häußinger, F. Knoch, M. Moll, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 5368.