

Addukt eines fünfgliedrigen Trischwefeldistickstoffdioxid-Rings an Titanatetrachlorid

Herbert W. Roesky*, Jürgen Schimkowiak, Hans-Georg Schmidt, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 9. Februar 1990

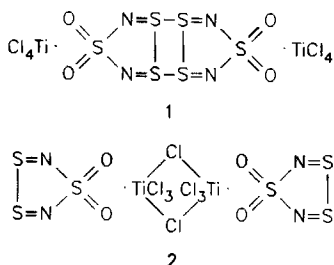
Key Words: Sulphur–nitrogen ring / Titanium

Adduct of a Five-Membered Trisulfur dinitrogen Dioxide Ring with Titanium Tetrachloride

Reaction of $S_6N_4O_4$ with $TiCl_4$ leads to $[(S_3N_2O_2)TiCl_4]_2$ (**2**). Single crystals of **2** were obtained by recrystallization from liquid SO_2 . **2** forms chains of five-membered $S_3N_2O_2$ rings con-

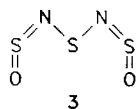
nected by Ti_2Cl_8 units. The S_2N_2 part of the five-membered ring may be described as a 6- π electron system.

Die fünfgliedrigen Ringsysteme $S_3N_2^{\oplus}$ ¹⁾, $S_3N_2Cl^2)$ oder $S_3N_2O^3)$ sind seit langem bekannt und durch Strukturanalysen eindeutig gesichert. So beobachtet man beim 7- π - $S_3N_2^{\oplus}$ -Gerüst¹⁾ eine Dimerisierung über Schwefel–Schwefel-Kontakte. 1984 hatten wir über die Reaktion von $O_2S[N(SiMe_3)_2]_2$ mit SCl_2 zum $S_6N_4O_4$ und dessen Umsetzung mit $TiCl_4$ berichtet⁴⁾. Aufgrund von massenspektrometrischen Untersuchungen und in Analogie zur $S_3N_2^{\oplus}$ -Struktur wurde ein Dimeres **1**, das über Schwefel–Schwefel-Bindungen verknüpft ist, formuliert.



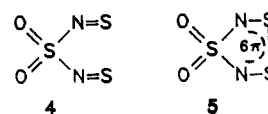
Wir haben die Untersuchungen erneut aufgenommen, um die Ergebnisse durch Strukturuntersuchungen abzusichern. Einkristalle des $TiCl_4$ -Adduktes von **1** erhält man durch Umkristallisieren aus flüssigem Schwefeldioxid. Die Einkristallstrukturanalyse liefert ein Dimeres **2** der angegebenen Zusammensetzung $[(S_3N_2O_2)TiCl_4]_2$, aber Schwefel–Schwefel-Kontakte treten nicht auf.

In **2** bildet das $S_3N_2O_2$ einen fünfgliedrigen Ring mit exocyclisch angeordneten Sauerstoff-Atomen. Eine Verbindung der Zusammensetzung $S_3N_2O_2$ wurde bereits 1953 von Goehring und Heinke⁵⁾ beschrieben und von Weiss⁶⁾ strukturell aufgeklärt, dabei handelt es sich um das acyclische $S(NSO)_2$ (**3**).



Verschiedene Arbeiten zeigen, daß **3** als Edukt für cyclische^{7,8)} oder acyclische⁹⁾ Schwefel–Stickstoff-Verbindungen oder als Ligand für Übergangsmetalle¹⁰⁾ eingesetzt werden kann. Eine Isomerisierung von **2** nach **3** haben wir nicht beobachtet. Die fünfgliedrigen Ringe in **2** lassen sich nicht einfach durch eine Beschrei-

bung nach Lewis deuten, vielmehr würde man eine acyclische Struktur **4** formulieren.



Die treibende Kraft für die Cyclisierung könnte die Ausbildung des 6- π - N_2S_2 -Gerüsts in **5** sein, das durch die elektronenziehende Wirkung der SO_2 -Gruppe und der Lewis-Säure $TiCl_4$ stabilisiert wird. Alle theoretischen Berechnungen an Schwefel–Stickstoff-Heterocyclen zeigen, daß die π -MO-Energiezustände im Vergleich zu den Kohlenwasserstoff-Analogen niedrigere Energie haben, so daß die π^* -Molekülorbitale zusätzliche Elektronen aufnehmen können. Im Falle des S_2N_2 -Systems sind 3 der 4 π -Orbitale besetzt¹²⁾. Die S–S-Bindungslänge [$S(2)$ – $S(3)$ 203.4(1) pm] (Tab. 1) entspricht einer Einfachbindung wie sie vergleichsweise im S_2 -Molekül¹²⁾ beobachtet wird. Im Vergleich zu den $[S_3N_2]^{\oplus}$ -Derivaten ist in **2** der S–S-Abstand merklich kürzer¹⁾. Die S–N-Abstände sind ähnlich denen im $[Ag(S_4N_4O_2)_4]^{\oplus}[AsF_6]^{-}$ ¹³⁾. Lediglich intermolekulare Wechselwirkungen findet man zwischen $S(2) \cdots O(2a)$ (286.6 pm)

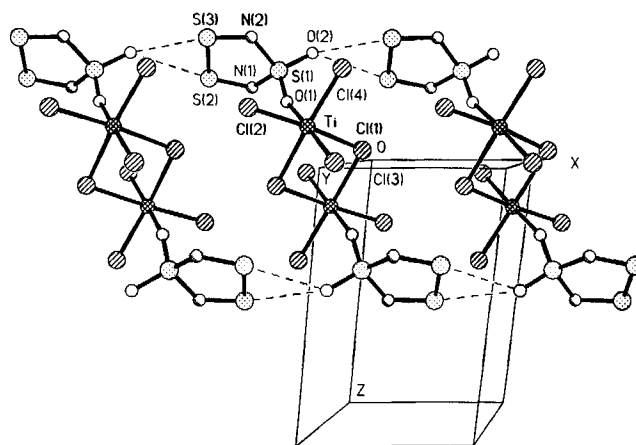


Abb. 1. Struktur von $[(S_3N_2O_2)TiCl_4]_2$ (**2**) im Kristall; es werden drei Moleküle abgebildet, um die intermolekularen Wechselwirkungen zu zeigen

und S(3)···O(2a) (292.0 pm), die zu Kettenbildung entlang x führen (Abb. 1). Der N₂S₂-Teil des fünfgliedrigen S₃N₂O₂-Rings ist innerhalb ±0.5 pm planar, während S(1) um 22.7 pm davon abweicht. Atomkoordinaten werden in Tab. 2 mitgeteilt.

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [(S₃N₂O₂)TiCl₄]₂ (2)

| | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Ti-Cl(1) | 250.4 (1) | Ti-Cl(2) | 220.6 (1) |
| Ti-Cl(3) | 219.0 (1) | Cl(1)-Ti-Cl(4) | 223.4 (1) |
| Ti-O(1) | 214.4 (2) | Ti-Cl(1A) | 244.4 (1) |
| Cl(1)-TiA | 244.4 (1) | S(1)-N(1) | 161.8 (2) |
| S(1)-N(2) | 163.1 (2) | S(1)-O(1) | 143.9 (2) |
| S(1)-O(2) | 142.0 (2) | S(2)-S(3) | 203.4 (1) |
| S(2)-N(1) | 156.7 (2) | S(3)-N(2) | 156.2 (2) |
| Cl(1)-Ti-Cl(2) | 168.0(1) | Cl(1)-Ti-Cl(3) | 90.7(1) |
| Cl(2)-Ti-Cl(3) | 98.4(1) | Cl(1)-Ti-Cl(4) | 89.0(1) |
| Cl(2)-Ti-Cl(4) | 97.5(1) | Cl(3)-Ti-Cl(4) | 97.2(1) |
| Cl(1)-Ti-O(1) | 81.3(1) | Cl(2)-Ti-O(1) | 88.9(1) |
| Cl(3)-Ti-O(1) | 170.6(1) | Cl(4)-Ti-O(1) | 87.7(1) |
| Cl(1)-Ti-Cl(1A) | 80.1(1) | Cl(2)-Ti-Cl(1A) | 91.5(1) |
| Cl(3)-Ti-Cl(1A) | 93.0(1) | Cl(4)-Ti-Cl(1A) | 165.2(1) |
| O(1)-Ti-Cl(1A) | 80.8(1) | Ti-Cl(1)-TiA | 99.9(1) |
| N(1)-S(1)-N(2) | 103.9(1) | N(1)-S(1)-O(1) | 107.6(1) |
| N(2)-S(1)-O(1) | 108.6(1) | N(1)-S(1)-O(2) | 111.2(1) |
| N(2)-S(1)-O(2) | 110.9(1) | O(1)-S(1)-O(2) | 114.2(1) |
| S(3)-S(2)-N(1) | 99.5(1) | S(2)-S(3)-N(2) | 99.8(1) |
| S(1)-N(1)-S(2) | 117.5(1) | S(1)-N(2)-S(3) | 117.2(1) |
| Ti-O(1)-S(1) | 153.6(1) | | |

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm²]; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Ti | -387(1) | 11277(1) | -1407(1) | 24(1) |
| Cl(1) | 2062(1) | 9547(1) | -602(1) | 29(1) |
| Cl(2) | -3110(1) | 12333(1) | -2037(1) | 42(1) |
| Cl(3) | 1908(1) | 13717(1) | -302(1) | 40(1) |
| Cl(4) | 1157(1) | 11310(1) | -3321(1) | 36(1) |
| S(1) | -3506(1) | 7279(1) | -3314(1) | 24(1) |
| S(2) | -7872(1) | 5943(1) | -3045(1) | 36(1) |
| S(3) | -7402(1) | 7649(1) | -4396(1) | 36(1) |
| N(1) | -5435(3) | 5874(3) | -2736(2) | 38(1) |
| N(2) | -4849(3) | 8040(3) | -4421(2) | 36(1) |
| O(1) | -2456(3) | 8686(2) | -2228(2) | 39(1) |
| O(2) | -2031(3) | 6455(3) | -3924(2) | 46(1) |

Ein Protonen-haltiges Produkt können wir aufgrund von IR-Daten und Differenz-Fourier-Synthesen ausschließen. Eine Verfeinerung mit vertauschten Streufaktoren für O und N lieferte nicht akzeptable Temperaturparameter und bestätigte so die Zuordnung dieser Atome.

Eine vergleichbare Dimerisierung des Titan-tetrachlorids über Chloro-Brücken und eine trans-Koordination des Liganden über Sauerstoff-Atome findet man im [TiCl₄OPCl₃]₂¹⁴⁾.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß durch die Koordination der Lewis-Säure nicht das acyclische Isomer 4 sondern die cyclische Form begünstigt ist. Diese Tatsache wirft für weitere Un-

tersuchungen die Frage auf, ob auch andere Elementgruppierungen wie >C=S-Einheiten unter Ausbildung einer Schwefel-Schwefel-Bindung cyclisieren.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die VW-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Über die Darstellung und Charakterisierung von [(S₃N₂O₂)TiCl₄]₂ haben wir berichtet⁴⁾. Einkristalle von 2 erhielten wir durch Umkristallisieren aus flüssigem SO₂ in einer modifizierten Schlenk-Apparatur.

Einkristall-Strukturanalyse von 2¹⁵⁾: Raumgruppe P $\bar{1}$; a = 633.1(1), b = 801.3(1), c = 1010.6(2) pm; α = 97.35(1), β = 94.49(1), γ = 106.07(1)°; V = 0.4851 nm³; Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.37 Mg m⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 2.57 mm⁻¹. 2200 Reflexe wurden mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer bis $2\Theta_{\text{max}}$ = 45° gemessen. Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.7 mm; 1250 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. R = 0.019, R_w = 0.033, w⁻¹ = $\sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2$; verwendete Programme: SHELXS-86 und SHELX-76¹⁶⁾.

¹⁾ A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Lett.* **10** (1974) 647; H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **94** (1982) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 538; R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3784; B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **113** (1980) 226.

²⁾ R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1377.

³⁾ H. W. Roesky, M. Kuhn, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3025; H. W. Roesky, M. Thomas, J. W. Bats, H. Fuess, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1891; H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 790.

⁴⁾ H. W. Roesky, R. Emmert, T. Gries, *Chem. Ber.* **117** (1984) 404.

⁵⁾ M. Goehring, J. Heinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **272** (1953) 297.

⁶⁾ J. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **16** (1961) 477.

⁷⁾ D. Schläfer, M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362** (1968) 1.

⁸⁾ J. Weiss, R. Mews, O. Glemser, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 213.

⁹⁾ H. W. Roesky, W. Schaper, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3451.

¹⁰⁾ H. W. Roesky, M. Thomas, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1211.

¹¹⁾ T. Chivers, *Chem. Rev.* **85** (1985) 341.

¹²⁾ Y. Watanabe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 1396; D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1395.

¹³⁾ H. W. Roesky, M. Thomas, H.-G. Schmidt, W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 405.

¹⁴⁾ C. I. Brändén, I. Lindqvist, *Acta. Chem. Scand.* **14** (1960) 726.

¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54418, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁶⁾ ^{16a)} G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge 1976. — ^{16b)} G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen, 1986.