

**Preliminary communication**

**ÜBERGANGSMETALL—SCHWEFEL—STICKSTOFF-KOMPLEXE**

**I. SYNTHESE UND STRUKTUR VON  $(C_5H_5)CoS_2N_2$ , EINEM METALLORGANISCHEN DERIVAT DES DISCHWEFELDINITRIDES**

FRANK EDELMANN

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Dezember 1981)

**Summary**

$S_4N_4$  reacts with  $(C_5H_5)Co(CO)_2$  to give  $(C_5H_5)CoS_2N_2$ , which contains a planar, open chain disulfur dinitride ligand as shown by X-ray diffraction.

Schwefel-Stickstoff-Liganden haben bisher kaum Eingang in die metallorganische Chemie der Übergangsmetalle gefunden. Beispielsweise lieferten alle bisher beschriebenen Reaktionen von  $S_4N_4$  mit Metallcarbonylen unlösliche, polymere Produkte wie  $Mo(CO)S_2N_2$  [1],  $Fe(CO)S_4N_4$  [2],  $NiS_4N_4$  [3],  $CoS_4N_4$  [4] oder  $Co_2(CO)S_4N_4$  [2], über deren Struktur wenig bekannt ist [5].

*Präparative und spektroskopische Ergebnisse*

Durch Umsetzung von  $S_4N_4$  mit  $(C_5H_5)Co(CO)_2$  konnte nun erstmals ein monomerer metallorganischer Schwefel-Stickstoff-Komplex der Zusammensetzung  $(C_5H_5)CoS_2N_2$  (I) isoliert werden. Die schwarzrote, kristalline Verbindung löst sich in organischen Solventien und ist thermisch sowie gegenüber Luft-sauerstoff relativ stabil.

Das Massenspektrum von I zeigt den Molekülpeak der monomeren Verbindung und deutet auf eine leichte Abspaltung des  $S_2N_2$ -Liganden hin:  $m/e = 216$  (48%,  $M^+$ ), 170 (72%,  $M^+ - SN$ ), 124 (100%,  $M^+ - S_2N_2$ ), 105 (22%,  $CoNS^+$ ). Im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erscheint jeweils nur ein Singulett, das vom Cyclopentadienylliganden herrührt ( $^1H$ -NMR:  $\delta$  5.81 ppm;  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  82.2 ppm).

Im IR-Spektrum fehlt die für eine  $S_2N_2H$ -Gruppierung charakteristische  $\nu(N-H)$ -Absorption, wie sie bei den bekannten Bis(chelat)-Komplexen des

Typs  $M(S_2N_2H)_2$  bzw.  $M(S_2N_2H)(S_3N)$  beobachtet wird [6]. Erwartungsgemäss reagiert I daher auch nicht mit Phenylisocyanat.

### Röntgenstrukturanalyse

Zur endgültigen strukturellen Charakterisierung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Einkristalle der Verbindung I wurden aus Toluol/Hexan (1/1) erhalten.

Kristalldaten:  $C_5H_5CoS_2N_2$ , Mol.-Gew.: 216.17, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 538.5(9)$ ,  $b = 1790.5(17)$ ,  $c = 735.2(11)$  pm;  $\beta = 105.41(8)^\circ$ ;  $V = 740 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{röntg.}} = 1.94$  cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 28.1$  cm<sup>-1</sup>.

Ein Kristall der Grösse  $(0.1 \times 0.1 \times 0.3)$  mm<sup>3</sup> wurde auf einem Syntex P2<sub>1</sub> Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $\theta = 30^\circ$  vermessen (monochromatisierte Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung). Insgesamt wurden 1833 unabhängige, signifikante Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ) erhalten. Die Struktur wurde durch Direktmethoden gelöst und anisotrop (Wasserstofflagen berechnet) ungewichtet bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von  $R = 0.042$  verfeinert.

Die Fig. 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung [7] des Moleküls; in der Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten von I aufgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen eines neuartigen Komplexes, in dem ein offenkettiges Isomeres des Dischwefeldinitrids als Chelatligand fungiert. Unkomplexiertes  $S_2N_2$  ist ein cyclisches Molekül, das nach der Röntgenstrukturbestimmung quadratisch planar gebaut ist [8]. Auch der polymere Komplex  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{N}_2$  [9] enthält quadratisch planare  $S_2N_2$ -Einheiten als Brückenliganden.

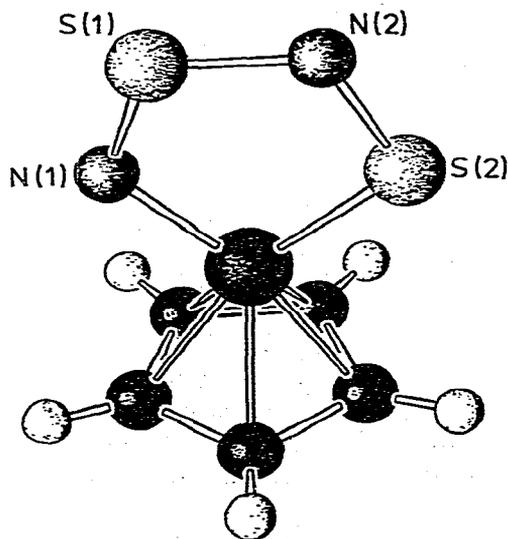


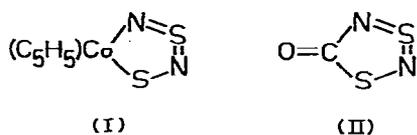
Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von  $(C_5H_5)CoS_2N_2$ . Wichtige Bindungslängen und Winkel: Co—N(1) 181.6(3); N(1)—S(1) 154.8(3); S(1)—N(2) 157.9(4); N(2)—S(2) 165.0(4); S(2)—Co 206.6(1) pm; N(1)—Co—S(2)  $90.9(1)^\circ$ . Die Co—C-Abstände liegen zwischen 201.9(4) und 206.4(4) pm (Abstand Co—Cyclopentadienylring: 166.3 pm).

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN VON  $(C_5H_5)CoS_2N_2$ 

Atom	x/a	y/b	z/c
Co	0.69038(8)	0.36939(3)	0.62212(6)
S(1)	0.70009(21)	0.43380(7)	0.39115(15)
S(2)	0.29541(18)	0.35681(7)	0.29047(15)
N(1)	0.4061(6)	0.3299(2)	0.4952(5)
N(2)	0.4553(6)	0.4163(2)	0.2233(5)
C(1)	0.7097(7)	0.3351(2)	0.8937(5)
C(2)	0.7804(9)	0.4086(2)	0.8918(6)
C(3)	0.9763(10)	0.4105(3)	0.8150(7)
C(4)	1.0229(7)	0.3354(4)	0.7675(6)
C(5)	0.8531(7)	0.2905(2)	0.8189(6)

Der aus dem Cobaltatom und dem  $S_2N_2$ -Liganden gebildete Fünfring in I ist eben und steht senkrecht zum Cyclopentadienylring. Auch röntgenographisch lässt sich im Ligandensystem kein zusätzliches Wasserstoffatom nachweisen. Relativ kurze Abstände zwischen N(1) und S(1) sowie zwischen S(1) und N(2) weisen auf das Vorliegen einer  $-N=S=N$ -Gruppierung im Chelatring hin. I bildet somit ein metallorganisches Analogon zu Roesky's Keton (II) und verwandten Systemen [10].



## Experimenteller Teil

IR-Spektrum: Gitterspektrometer PE 352 der Firma Perkin-Elmer. NMR-Spektren: Bruker WH-90 ( $^1H$ -NMR: 90 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ;  $^{13}C$ -NMR: 22.63 MHz,  $CDCl_3$ ).  $S_4N_4$  wurde nach Lit. [11] dargestellt. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $N_2$ ) mit getrockneten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

*(Cyclopentadienyl)dischwefeldinitrid-cobalt*

2.8 g (15.3 mmol)  $S_4N_4$  und 2 ml (15.3 mmol)  $(C_5H_5)Co(CO)_2$  in 100 ml Benzol werden 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren eines schwarzen Niederschlags wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (Säule:  $l = 20$  cm,  $\phi = 2.5$  cm) chromatographiert. Mit Toluol wird zunächst ein violetter Vorlauf sowie etwas unumgesetztes  $S_4N_4$  von der Säule gewaschen. Das rote Hauptprodukt wird anschliessend mit Aceton eluiert und aus 20 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält 820 mg (25%) glänzende, schwarze Nadeln vom Fp.  $139^\circ C$ . Molmasse 216 (MS) Gef.: C, 27.89; H, 2.38; N, 12.94.  $C_5H_5CoN_2S_2$  (216.17) ber.: C, 27.78; H, 2.33; N, 12.96%.

**Dank.** Herrn Dr. U. Behrens danke ich für hilfreiche Diskussionen und Herrn Prof. Dr. E. Weiss für Messzeit auf dem von der DFG bereitgestellten Einkristalldiffraktometer.

### Literatur

- 1 K.J. Wynne und W.L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (1968) 2851.
- 2 D.A. Brown und F. Frimmel, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 579.
- 3 M. Goehring und A. Debo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **273** (1953) 319.
- 4 K.-W. Daum, M. Goehring und J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **278** (1955) 260.
- 5 J. Weiss, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **5** (1966) 635.
- 6 J.D. Woolins, R. Grinter, M.K. Johnson und A.J. Thomson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 1910.
- 7 E. Keller, **SCHAKAL**: Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.
- 8 C.M. Mikulski, P.J. Russo, M.S. Saran, A.G. Mac Diarmid, A.F. Garito und A.J. Heeger, *J.Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6358.
- 9 U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462** (1980) 214.
- 10 H.W. Roesky, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 91.
- 11 M. Villena-Blanco und W.L. Jolly, *Inorg. Synth.*, **9** (1967) 98.