

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 monomeres 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: δ 5.81 ppm; ^{13}C -NMR: δ 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; $\beta = 105.41(8)^\circ$; $V = 740 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{röntg.}} = 1.94$ cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 28.1$ cm⁻¹.

Ein Kristall der Grösse $(0.1 \times 0.1 \times 0.3)$ mm³ wurde auf einem Syntex P2₁ Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 30^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo-K _{α} -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.

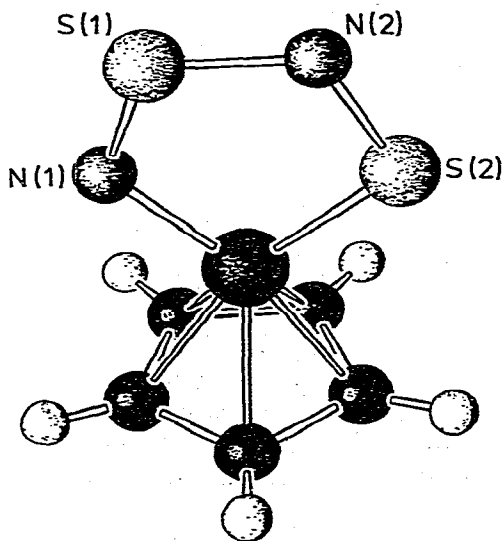


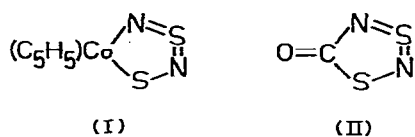
Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von $(C_5H_5)CoS_2N_2$. Wichtige Bindungslängen und Winkel: Co—N(1) 181.6(3); N(1)—S(1) 154.8(3); S(1)—N(2) 157.9(4); N(2)—S(2) 165.0(4); S(2)—Co 206.6(1) pm; N(1)—Co—S(2) $90.9(1)^\circ$. Die Co—C-Abstände liegen zwischen 201.9(4) und 206.4(4) pm (Abstand Co—Cyclopentadienylring: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