

## KATIONISCHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON THIAZYL-BIS-TRIFLUORMETHYLNITROXID \*

G. HARTMANN, R. MEWS\* und G.M. SHELDRICK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Februar 1983)

### Summary

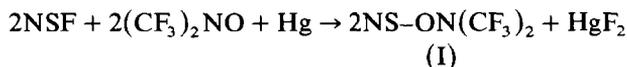
Thiazylbis-trifluoromethyl nitroxide ( $L = (CF_3)_2NOSN$ ) acts as a  $\sigma$ -donor ligand towards cationic organometallic and simple transition metal centers to give the stable complexes  $[M(CO)_5L]^+$  ( $M = Mn, Re$ ),  $ML_6^{2+}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) and  $ML_4^{2+}$  ( $M = Cu$ ). The structure of  $[NiL_6](AsF_6)_2$  has been determined and some of the properties of the ligand are discussed.

### Zusammenfassung

Thiazylbis-trifluormethylnitroxid ( $L = (CF_3)_2NOSN$ ) wirkt als  $\sigma$ -Donorligand gegenüber kationischen metallorganischen und einfachen Übergangsmetallzentren und ergibt die stabilen Komplexe  $[M(CO)_5L]^+$  ( $M = Mn, Re$ ),  $ML_6^{2+}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) und  $ML_4^{2+}$  ( $M = Cu$ ). Die Struktur von  $[NiL_6](AsF_6)_2$  wurde bestimmt, einige Eigenschaften des Liganden werden diskutiert.

### Einführung

Bisher konnten nur wenige Thiazene RSN nachgewiesen werden, in reiner Form isoliert wurden nur  $N\equiv SF$  [1,2] und  $(CF_3)_2NOSN$  [3]. Die Synthese des letzteren gelang Emeléus und Poulet durch Umsetzung von Thiazylfluorid mit  $(CF_3)_2NO$  in Gegenwart von Quecksilber



Diese Reaktion ist eines der vielen Beispiele für Reaktionen, bei denen "mercurials" eine entscheidende Rolle als Zwischen- oder Ausgangsprodukte spielen. Die "mercurial-Chemie" ihrerseits ist eine der vielen neuen Synthesemethoden, die von

\* Prof. H.J. Emeléus zum 80. Geburtstag gewidmet.

Emeléus in die präparative Chemie eingebracht wurden.

Reines I ist bei Raumtemperatur relativ stabil, erst nach Wochen tritt langsam Zersetzung und Oligomerisierung zu  $[(CF_3)_2NO-SN]_3$  [3] ein. I verhält sich also analog dem NSF. Auch die Strukturen der Folgeprodukte ähneln sich weitgehend. So liegt in  $[NSON(CF_3)_2]_4$  [4] ein gewellter Achtring mit alternierenden Bindungslängen vor (156 und 162 pm), die Liganden in 1,5-Stellung sind *trans* zu denen in 3,7-Position angeordnet. Eine analoge Struktur besitzt das  $S_4N_4F_4$  [5]. In  $[(CF_3)_2NOSN]_3$  stehen alle Liganden in *cis*-Position zueinander [6], so wie es auch für das  $(NSF)_3$  gefunden worden ist [7].

Dass Thiazene als Komplexligenanden eingesetzt werden können, haben wir am Beispiel des NSF gezeigt [8–10]. Mit I steht jedoch ein Derivat dieser Verbindungsklasse zur Verfügung, für das wegen der geringeren Reaktivität der S–O Bindung bessere Ligandeneigenschaften erwartet werden.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen fanden unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit statt, alle Manipulationen mit Festkörpern wurden in einer Trockenbox durchgeführt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325- Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. Die Ausgangsverbindung I [3], und die entsprechenden Hexafluorarsenate [11–13] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt, das als Lösungsmittel verwendete  $SO_2$  durch Aufbewahren über  $P_4O_{10}$  bei Raumtemperatur getrocknet.

### *Darstellung der Salze II (a–c) und III (a,b)*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Zu 3 (II) bzw. 5 (III) mmol des entsprechenden Hexafluorarsenats werden bei  $-196^\circ C$  I im  berschuss sowie etwa 10 ml  $SO_2$  kondensiert. Die Reaktionsmischung wird unter R hren vorsichtig auf  $-40^\circ C$  erwärmt (klare Lösung). Danach entfernt man Lösungsmittel und  berschussigen Liganden bei der Reaktionstemperatur im Ölpumpenvakuum. Es verbleibt analysenreines Produkt in quantitativer Ausbeute.

*Darstellung von IId.* IId wird entsprechend obiger Vorschrift dargestellt. Die klare grüne Lösung kühlt man sofort auf  $-60^\circ C$  ab, dekantiert vom ausgefallenen Kupfersalz und entfernt im Ölpumpenvakuum Lösungsmittel und  berschussigen Liganden. Das Produkt ist analysenrein.

$\{Fe[NSON(CF_3)_2]_6\}(AsF_6)_2$  (IIa). Rostroter Festkörper, Zers.  $212^\circ C$ . Analysen: Gef.: F, 52.70; S, 11.36.  $As_2C_{12}F_{48}FeN_{12}S_6O_6$  (1718.209) ber.: F, 53.07; S, 11.20%.

IR (Nujol): 1340w, 1310w, 1258m, 1203m, 1018st, 995w, 970sst, 803m, 740sh, 710sst, 700sst, 680sh, 610st, 555m, 400sst.

$\{Co[NSON(CF_3)_2]_6\}(AsF_6)_2$  (IIb). Ockerfarbiger Festkörper, Zers.  $120^\circ C$ . Analysen: Gef.: F, 52.57; S, 11.10.  $As_2C_{12}CoF_{48}N_{12}S_6O_6$  (1721.295) ber.: F, 52.99; S, 11.18%.

IR (Nujol): 1345w, 1315m, 1260st, 1208st, 1018m, 995w, 970sst, 800m, 740sh, 710sst, 700sst, 610m, 555m, 400sst.

$\{Ni[NSON(CF_3)_2]_6\}(AsF_6)_2$  (IIc). Hellgr ner Festkörper, Zers.  $110^\circ C$ . Analysen: Gef.: C, 8.16; F, 52.40; N, 9.84; S, 11.37.  $As_2C_{12}F_{48}N_{12}NiO_6S_6$  (1721.072) ber.: C, 8.37; F, 52.99; N, 9.77; S, 11.18%.

IR (Nujol): 1340sh, 1310m, 1260m, 1205m, 1045sw, 1020m, 995w, 972st, 800w, 845sh, 713sst, 700sst, 610m, 555w, 395sst.

$\{Cu[NSON(CF_3)_2]_4\}(AsF_6)_2$  (II*d*). Grüner Festkörper, Zers. 130°C. Analysen: Gef.: F, 52.26; N, 8.76.  $As_2C_8CuF_{36}N_8S_4O_4$  (1297.723) ber.: F, 52.70; N, 8.63%.

IR (Nujol): 1328m, 1300sh, 1250st, 1202st, 1022m, 975st, 805w, 715sst, 700sst, 605sw, 555m, 400sst.

$[Mn(CO)_5NSON(CF_3)_2]AsF_6$  (III*a*). Hellbrauner Festkörper, Zers. 165°C. Analysen: Gef.: S, 5.30.  $AsC_7F_{12}N_2O_6MnS$  (597.993) ber.: S, 5.36%.

IR (Nujol): 2165st, 2075sst, 1338sh, 1322st, 1250st, 1200st, 1015m, 965st, 740sh, 713sst, 700sst, 630sh, 620st, 595m, 565w, 400sst.

$[Re(CO)_5NSON(CF_3)_2]AsF_6$  (III*b*). Hellroter Festkörper, Zers. 135°C. Analysen: Gef.: As, 10.60; C, 11.53; F, 30.90; N, 3.89; S, 4.54.  $AsC_7F_{12}N_2O_6ReS$  (729.255) ber.: As, 10.27; C, 11.53; F, 31.26; N, 3.84; S, 4.40%.

IR (Nujol): 2155st, 2078sst, 1325sh, 1315st, 1245st, 1200st, 1010m, 968st, 750sh, 710sh, 705sst, 630sh, 582sst, 542m, 522m, 400sst.

### Röntgenstrukturanalyse von II*c*

Kristalle von II*c* konnten aus flüssigem  $SO_2$  durch Einengen der Lösung bei  $-20^\circ C$  erhalten werden.

Ein Plättchen (montiert in einem Mark-Röhrchen) mit den Dimensionen  $0.08 \times 0.77 \times 0.46$  mm wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ , Steuerprogramm W. Clegg [14],  $7^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ) vermessen. 2444 gemessene Reflexe ergaben nach Anwendung von Lp- und empirischen Absorptionskorrekturen 1820 unabhängige Reflexe mit  $F > 2\sigma(F)$ , die für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Zellkonstanten wurden mit 22 starken Reflexen im Bereich  $20^\circ < 2\theta < 24^\circ$  verfeinert.

### Kristalldaten

Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  1447.7(1.6),  $b$  1670.6(1.4),  $c$  1118.9(2.1) pm,  $\beta$  103.3 (2)°,  $V$  2633  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $D_x$  2.17 Mg m<sup>-3</sup>,  $Z$  = 2,  $\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) 2.05 mm<sup>-1</sup>.

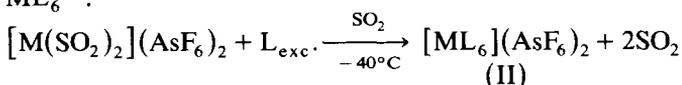
Die Struktur konnte durch direkte Methoden gelöst werden. Die abschliessende Verfeinerung (alle Atome ausser S und N anisotrop) führte zu  $R = 0.12$  und  $R_w = 0.09$  mit einem Gewichtsschema von  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ .

Die Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel für das Kation sind in Tabelle 1 aufgeführt. Strukturfaktortabellen, Temperaturfaktoren, Atomkoordinaten und Dimensionen des  $AsF_6^-$ -ions können bei den Autoren angefordert werden.

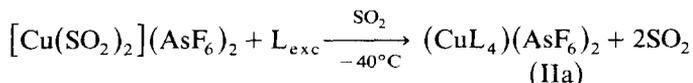
Alle Berechnungen erfolgten auf einem Data-General Eclipse S 250 Minirechner mit dem SHELXTL-System von G.M.S., das auch den Plot erzeugte.

### Ergebnisse und Diskussion

Thiazyl-bis-trifluormethyl-nitroxid I (= L) reagiert mit den  $SO_2$ -Komplexen des Fe, Co und Ni nahezu quantitativ zu Salzen mit den hexakoordinierten Kationen  $ML_6^{2+}$ .



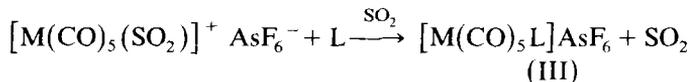
(IIa–IIc M = Fe, Co, Ni; L =  $(CF_3)_2NOSN$ )



Im Falle des Kupfers werden auch bei grossem Überschuss des Liganden nur vier Thiazene am Zentralatom fixiert. Ob im Festkörper das Cu tetra- oder hexakoordiniert vorliegt, lässt sich aufgrund der IR-Spektren nicht eindeutig aussagen.

Die im Bereich der AsF-Valenzschwingungen liegenden Banden des Liganden könnten eine Aufspaltung der  $\nu_3$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) (hervorgerufen durch eine Verzerrung des  $\text{AsF}_6^-$  bei oktaedrischer Koordination des Kupfers) vortäuschen.

Auch in den Pentacarbonyl-Schwefeldioxid-Komplex-Kationen des Mn und Re lässt sich der  $\text{SO}_2$  Ligand durch das Thiazen verdrängen



(IIIa, b: M = Mn, Re; L =  $(\text{CF}_3)_2\text{NOSN}$ )

Auch diese Umsetzungen werden bei  $-40^\circ\text{C}$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel durchgeführt. Die Darstellung des Re-Salzes IIIb verläuft problemlos, die Verbindung ist recht stabil. Bei der Synthese des etwas empfindlicheren Mn-Derivates sind niedrige Temperaturen einzuhalten, andernfalls treten Nebenreaktionen auf, z.T. unter Spaltung der S-O-Bindung in I. Im festen Zustand sind die Salze II und III auch unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt haltbar. Das kationische Übergangsmetallzentrum wirkt weniger stabilisierend auf I als auf NSF.

Die vor kurzem von Ahlrichs und Zirz durchgeführten Rechnungen am NSF und  $\text{NSF}_3$  [15] zeigen, dass die Schwefel-Stickstoff-Bindung in diesen Derivaten sehr polar ist [16], dass dem Stickstoff eine stark negative, dem Schwefel eine positive Partialladung zukommt. Die Bindungsverhältnisse im Thiazylfluorid werden durch die beiden folgenden Grenzstrukturen gut wiedergegeben



Aufgrund der Bindungspolarität ist verständlich, dass Thiazene zur Polymerisation neigen. Begünstigt wird diese Reaktion durch die niedrige Koordination des Schwefels. Im  $(\text{CF}_3)_2\text{NOSN}$  I wird die Neigung zur Polymerisation durch sterische Effekte etwas herabgesetzt, die Nucleophilie des Stickstoffs sollte jedoch - verglichen mit dem NSF - erhöht sein. Die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften von I werden deshalb mit denen vom NSF vergleichbar sein. Die vorher beschriebenen Reaktionen zeigen, dass dieses zutrifft. Im Thiazylfluorid bewirkt die Koordination an das Übergangsmetallzentrum eine Stabilisierung des gesamten NSF-Bindungssystems. Mit I werden zwar auch einigermaßen stabile Komplexe erhalten, jedoch scheint im Liganden die Reaktivität des  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Restes erhöht und damit die Zersetzung begünstigt zu sein.

Eindeutige Auskunft über den stabilisierenden Einfluss der Übergangsmetallzentren in NSF-Komplexen geben IR-Spektren [8-10] und Strukturuntersuchungen [8,9]. In den IR-Spektren beobachtet man eine starke Verschiebung der NS- und

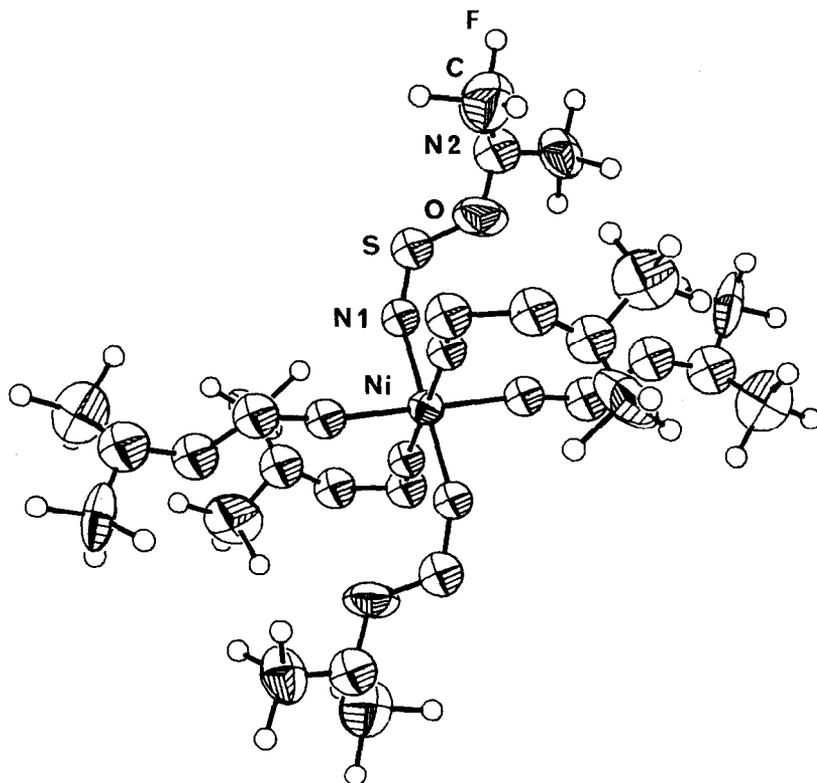


Fig. 1. Struktur von  $\{\text{Ni}[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]_6\}^{2+}$  im Kristall. Alle Atome (ausser F) sind als thermische Ellipsoide dargestellt (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

SF-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen, ein Hinweis auf die Verstärkung dieser beiden Bindungen. Die Strukturuntersuchungen am  $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{NSF})_6]^{2+}$  zeigen dass, verglichen mit dem freien Liganden, die NS-Bindung um 4–5 pm, die SF-Bindung sogar um 7 bzw. 6 pm verkürzt wird. Die IR-Spektren der  $(\text{CF}_3)_2\text{NOSN}$ -Komplexe sind nicht sehr aussagekräftig, da  $\nu(\text{SN})$  etwa im Bereich der CF-Valenzschwingungen liegt. Im freien Liganden könnte eine mittelstarke Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Gas-Spektrum) [3] dieser zugeordnet werden. In den Spektren der Salze II werden Banden bei  $1325\text{--}1345\text{ cm}^{-1}$  gefunden, ob sie der SN-Valenzschwingung zugeordnet werden können, ist nicht ganz zweifelsfrei.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE MITTLERE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ( $^\circ$ )

Ni–N(1)	204.7(2.2)	O–N(2)	144.6(5.0)
N(1)–S	144.1(1.8)	N(2)–C	140.4(4.9)
S–O	170.1(2.8)	C–F	128.0(3.4)
Ni–N(1)–S	161.7(8.5)	S–O–N(2)	109.1(3.3)
N(1)–S–O	112.9(4.4)	O–N(2)–C	108.0(2.6)
N(2)–C–F	111.1(5.7)		

Figur 1 zeigt die Struktur des Kations von IIc. In Tab. 1 sind die Mittelwerte ausgewählter Bindungsabstände und -winkel angegeben. Die relativ hohen Abweichungen von diesen Mittelwerten sind auf die Instabilität des Kristalls zurückzuführen.

Die Strukturbestimmung zeigt, dass das Ni-Zentralatom oktaedrisch umgeben ist, I koordiniert über Stickstoff.

Für den Liganden wurde ein recht kurzer NS-Abstand von 144.1(1.8) pm ermittelt, der zwar länger ist als in dem entsprechenden NSF Komplex [9], jedoch etwa dem Wert für das freie NSF entspricht. Auch hier scheint das kationische Zentrum verkürzend auf die NS-Bindung zu wirken. Strukturuntersuchungen am freien Liganden I liegen bisher nicht vor. Der Ni–N-Abstand in IIc (204.7(2.2) pm) entspricht etwa dem in  $\text{Ni(NSF)}_6^{2+}$  (205.4(0.5) pm). Der Winkel Ni–N–S in IIc ist mit  $161.7(8.5)^\circ$  etwas kleiner als in dem Thiazylfluoridkomplex ( $168.6(2.5)^\circ$ ).

Die deutliche Abweichung von der Linearität weist auf eine Zunahme des  $sp^2$ -Charakters des koordinierenden Stickstoffs hin.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler, Naturwiss., 42 (1955) 44; Z. Anorg. Allg. Chem., 279 (1955) 28.
- 2 Übersicht bei: O. Glemser und R. Mews, Angew. Chem., 92 (1980) 904; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 883.
- 3 H.J. Emeléus und R.J. Poulet, J. Fluor. Chem., 1 (1971/72) 13.
- 4 H.J. Emeléus, R.A. Forder, R.T. Poulet und G.M. Sheldrick, Chem. Comm., (1970) 1483; R.A. Forder und G.M. Sheldrick, J. Fluor. Chem., 1 (1971/72) 23.
- 5 G.A. Wieggers und A. Vos, Acta Cryst., 16 (1963) 152.
- 6 G. Hartmann, R. Anderskewitz, M. Niemeyer, R. Mews und G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht.
- 7 B. Krebs, S. Pohl und O. Glemser, Chem. Comm., (1972) 548; B. Krebs und S. Pohl, Chem. Ber., 106 (1973) 1069.
- 8 B. Buss, P.G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, Angew. Chem., 91 (1979) 253; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 235.
- 9 G. Hartmann, P.G. Jones, R. Mews und G.M. Sheldrick Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1191.
- 10 R. Mews und C.S. Liu, Angew. Chem., 95 (1983) 156; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 158.
- 11 C.D. Desjardins und J. Passmore, J. Fluor. Chem., 6 (1975) 379.
- 12 P.A.W. Dean, J. Fluor. Chem., 5 (1975) 499.
- 13 R. Mews, Angew. Chem., 87 (1975) 669; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 640.
- 14 W. Clegg, Acta. Cryst. A37 (1981) 22; W. Clegg, *ibid*, (1981) 437.
- 15 R. Ahlrichs und C. Zirz, Veröff. in Vorbereitung.
- 16 Die grosse Polarität der SN-Bindung geht auch aus den Rechnungen anderer Autoren hervor; z.B. R. Seeger, U. Seeger, R. Bartetzko und R. Gleiter, Inorg. Chem., 21 (1982) 3473.