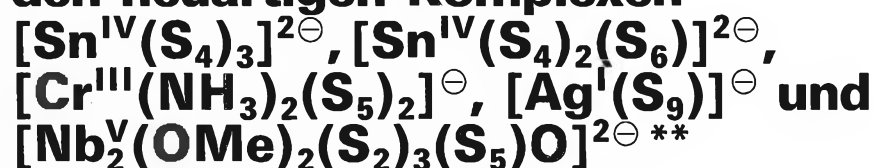


Vielseitige Polysulfido-Liganden in den neuartigen Komplexen



Achim Müller*, Jürgen Schimanski, Michael Römer, Hartmut Bögge, Friedrich-Wilhelm Baumann, Werner Eltzner, Erich Krickemeyer und Ulrich Billerbeck

Abstract: The preparation and X-ray structure analysis of the compounds $(\text{NEt}_4)_2[\text{Sn}(\text{S}_4)_3][\text{Sn}(\text{S}_4)_2(\text{S}_6)]_{0.6}$ **1** (is of analytical interest – solubility of SnS in S_x^{2-} solutions – and contains the first main group element complexes), $(\text{PPh}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_5)_2]$ **2** (paramagnetic; first chromium complex), $((\text{PPh}_3)_2\text{N})[\text{Ag}(\text{S}_9)] \cdot \text{S}_8$ **3** (with a novel symmetrical ten-membered metal sulfur ring system), and $(\text{PPh}_4)(\text{NH}_4)[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{O}]$ **4** (first niobium species and the complex with the metal atom in the highest oxidation state (+ 5); the $\{\text{Nb}_2\text{S}'\text{S}_5\}$ fragment has the conformation of S_8^{2-}) containing anionic polysulfido (S_x^{2-} ; $x > 2$) complexes with several interesting features are reported.

Erst in den letzten Jahren ist deutlich erkannt worden, dass die Komplexchemie

mit Polysulfido-Liganden mehrere interessante Aspekte bietet^[1].

Polysulfido-Liganden können unter anderem als «Kitt» den Zusammenhalt von Übergangsmetall-Kationen bewirken (vgl. z. B. die Aggregation von sechs Cu^{I} durch vier Liganden in $[\text{Cu}_6(\text{S}_5)(\text{S}_4)_3]^{2-}$ [1]). Wir berichten hier erstmals über Polysulfido-Komplexe (mit den Liganden S_x^{2-} , $x = 4, 5, 6, 9$) der Elemente Sn (erste Komplexe eines Hauptgruppenelements), Cr und Nb (Komplex mit dem höchstvalenten Zentralatom), über eine symmetrische Kon-

*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller, J. Schimanski, Dr. M. Römer, Dr. H. Bögge, F.-W. Baumann, Dr. W. Eltzner, E. Krickemeyer und U. Billerbeck
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

**Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung (Nordrhein-Westfalen) unterstützt.

formation eines zehngliedrigen Ringsystems (in $[\text{Ag}(\text{S}_9)]^\ominus$) sowie über einige neue allgemeine Aspekte der relevanten Chemie.

Die neuartigen Verbindungen $(\text{NEt}_4)_2[\text{Sn}(\text{S}_4)_3][\text{Sn}(\text{S}_4)_2(\text{S}_6)]_{0.6}$ **1**, $(\text{PPh}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_5)_2]$ **2**, $((\text{PPh}_3)_2\text{N})[\text{Ag}(\text{S}_9)] \cdot \text{S}_8$ **3**, $(\text{PPh}_4)(\text{NH}_4)[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{O}]$ **4** konnten durch Umsetzung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 bzw. $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ mit definierten Polysulfid-Lösungen erhalten und durch Elementaranalyse, spektroskopische (IR/Raman, UV/VIS) Befunde sowie durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse (vgl. Fig. 1) charakterisiert werden.

In **1** besetzen die Anionen $[\text{Sn}(\text{S}_4)_2(\text{S}_6)]^{2\ominus}$ und $[\text{Sn}(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ im Verhältnis 0.6: 0.4 fehlgeordnet die gleichen Gitterplätze. Das Sn-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei sich die zwei koordinierenden Atome eines Liganden $\text{S}_4^{2\ominus}$ oder $\text{S}_6^{2\ominus}$ jeweils in *cis*-Stellung zueinander befinden. Die Konformation des SnS_6 -Rings entspricht etwa der des S1-Hg-S6 -Rings in $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$ [2]. Die SnS_4 -Ringe weisen sowohl «Halbsessel»- als auch (annähernd) «Briefumschlag»-Konformation auf (vgl. Fig. 1; der nicht abgebildete SnS_4 -Ring von $[\text{Sn}(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ besitzt annähernd «Halbsessel»-Konformation).

Das Cr-Atom in **2** ist ebenfalls oktaedrisch von zwei NH_3 - und zwei zweizähligen $\text{S}_5^{2\ominus}$ -Liganden umgeben, wobei die beiden NH_3 -Liganden bzw. die koordinierenden Atome der $\text{S}_5^{2\ominus}$ -Liganden zueinander jeweils *cis*-Positionen einnehmen. Die CrS_5 -Ringe liegen in «Sessel»-Form vor.

Das Anion von **3** besteht aus einem AgS_9 -Zehnring, in dem das Ag-Atom ungefähr linear ($\text{S-Ag-S } 166.4(1)^\circ$) koordiniert ist. Das Anion hat im Kristallverband annähernd C_2 -Symmetrie (C_2 -Achse durch Ag und S5).

Die Liganden der Nb-Atome im Zweikernkomplex $[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{O}]^{2\ominus}$ **4a** (mit verbrückenden $\text{O}^{2\ominus}$ -, $\text{S}_2^{2\ominus}$ - und $\text{S}_5^{2\ominus}$ -Liganden) bilden eine pentagonale Bipyramide, in der die O-Atome der terminalen Methoxygruppe bzw. des verbrückenden Oxoliganden die axialen, die S-Atome der nicht äquivalenten Liganden $\text{S}_2^{2\ominus}$ und des Liganden $\text{S}_5^{2\ominus}$ die äquatorialen Positionen besetzen.

Aus der Existenz der hier vorgestellten Komplexe wird erstmals ersichtlich, dass $\text{S}_x^{2\ominus}$ -Ionen als Liganden an Zentralatomen in stark unterschiedlichen Oxidationsstufen fungieren können. Es gibt Komplexe mit sehr «harten» Metall-Kationen (Nb^V als bisher extremstes Beispiel), aber auch solche mit äusserst «weichen» (z. B. Ag^I).

Dies ist verständlich, da sowohl Elektrophilendichteverchiebungen innerhalb der $\text{S}_x^{2\ominus}$ -Liganden als auch von der Art $\text{S}_x^{2\ominus} \rightarrow \text{M}$ oder $\text{M} \rightarrow \text{S}_x^{2\ominus}$ infolge der hohen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle in den Liganden leicht möglich sind.

Von allgemeinem Interesse für die Strukturchemie anorganischer Ringsysteme ist darüber hinaus, dass man mit Polysulfido-Liganden neuartige Ring-Strukturen konstruieren kann^[1] (Beispiel der «symmetrische» $\text{Ag}(\text{S}_9)$ -Ring in **3** [3]), aber auch «Abkömmlinge» von bekannten Schwefel-Ringen erhalten kann. In den Komplexen $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)(\text{OH})]^{3\ominus}$ [4] und **4a** haben die Fragmente $\{\text{M}_2\text{S}'\text{S}_5\}$ (S' = Zentrum bzw. Atom der verbrückenden $\text{S}_5^{2\ominus}$ -Gruppe) die Konformation von S_8 (Kronenform) bzw. $\text{S}_8^{2\ominus}$ (*exo-endo*-Konformation)^[5]. Die Bildung der beiden ähnlichen Zweikernkomplexe unter chemisch völlig anderen Bedingungen ist ebenfalls bemerkenswert.

Die Zinnkomplexe sind auch von analytischem Interesse. In den Lehrbüchern der analytischen Chemie wird die Löslichkeit von SnS in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung nämlich nur auf die Bildung von $\text{SnS}_3^{2\ominus}$ (?) und $\text{SnS}_4^{4\ominus}$ zurückgeführt.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_5)_2]^\ominus$ gehört zu den sehr seltenen paramagnetischen $\text{S}_x^{2\ominus}$ -Komplexen ($\mu = 3.86 \mu_B$ bei 290 K).

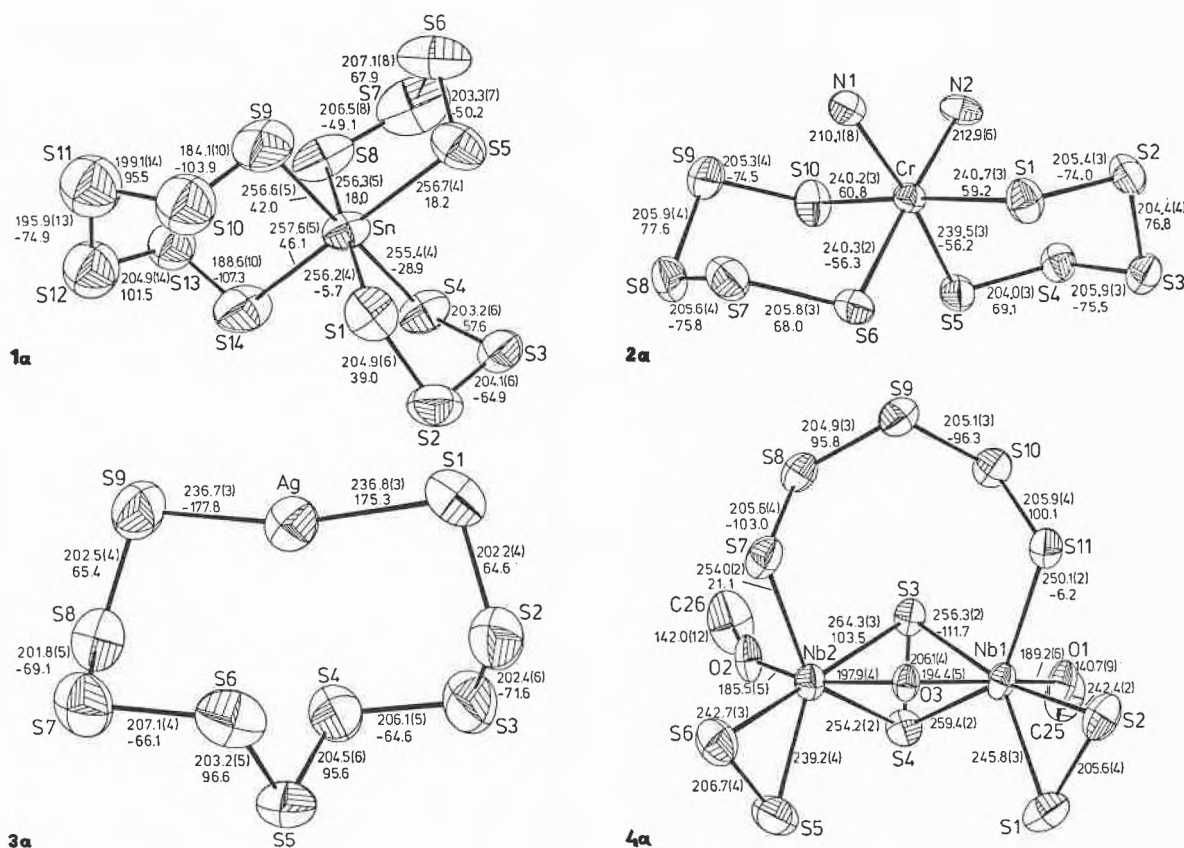


Fig. 1. Strukturen der Anionen $[\text{Sn}(\text{S}_4)_2(\text{S}_6)]^{2\ominus}$ **1a**, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_5)_2]^\ominus$ **2a**, $[\text{Ag}(\text{S}_9)]^\ominus$ **3a** und $[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{O}]^{2\ominus}$ **4a** mit ausgewählten Bindungslängen [pm, Standardabweichungen in Klammern; **4a**: Nb-Nb 331.4(1)] und Torsionswinkeln [$^\circ$, Werte unter den Bindungslängen] für die geschlossenen Metall-Schwefel-Ringe. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: **1a**: S-Sn-S 83.9(2)–95.8(2) und 174.4(2)–178.4(1), S-S-S 99.8(5)–106.5(6); **2a**: L-Cr-L (L = N, S) 80.0(1)–96.6(1) und 172.9(2)–176.3(1), S-S-S 103.3(2)–108.8(1); **3a**: S1-Ag-S9 166.4(1), S-S-S 102.7(2)–109.9(2); **4a**: O-Nb-O 160.1(3), 161.7(2), O-Nb-S 77.1(2)–103.7(2), S-S-S 108.6(2)–110.9(1).

Experimenteller Teil

Arbeitsvorschriften:

1: In 150 mL Aceton (p. a., über Molekularsieb getrocknet) wird 20 min NH_3 und nach Zugabe von 5.0 g S_8 unter Rühren 6 min H_2S (Strömungsgeschwindigkeit 100 mL/min) eingeleitet. Zur so bereiteten Polysulfid-Lösung werden unter Rühren 1.26 g $(\text{NET}_4)\text{Br}$ und danach eine Lösung von 0.9 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL Methanol (p. a.) gegeben (wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt). Es wird 5 min auf 50°C erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert. Das Filtrat wird 3–5 Tage im geschlossenen Gefäß stehengelassen. Die ausgefallenen roten Kristalle von 1 werden abfiltriert, mit Wasser, Methanol, Toluol und Methanol gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Ausbeute: 0.8 g.

2: In 150 mL Methanol (p. a., über Molekularsieb getrocknet) wird 20 min NH_3 und nach Zugabe von 7.5 g S_8 und 2.1 g $(\text{PPh}_4)\text{Br}$ unter Rühren 2 min H_2S (Strömungsgeschwindigkeit 300 mL/min) eingeleitet. Zur auf 45°C erwärmten Polysulfid-Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 0.41 g $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 40 mL Ethanol (p. a., über Molekularsieb getrocknet) gegeben. Die Reaktionslösung wird 5 min bei 45°C gerührt und filtriert. Das rotbraune Filtrat wird vorsichtig mit einem Gemisch von 50 mL Aceton und 25 mL *n*-Pentan überschichtet. Die nach 5 Tagen (bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ im geschlossenen Gefäß) ausgefallenen dunkelgrünen Kristalle werden abgetrennt und mit Isopropanol und Toluol gewaschen. Ausbeute: 0.4 g.

3: In 200 mL Acetonitril (p. a., über Molekularsieb getrocknet) wird 15 min NH_3 und nach Zugabe von 4.0 g $(\text{PPh}_3)_2\text{NCl}$ und 2.0 g S_8 unter Rühren 2 min H_2S (Strömungsgeschwindigkeit 100 mL/min) eingeleitet. Es wird vom Unlöslichen abfiltriert und eine Lösung von 2.0

g AgNO_3 in 50 mL Acetonitril zum Filtrat gegeben, ca. 0.5 min gerührt und vom schwarzen Niederschlag abfiltriert. In dem rotbraunen Filtrat bilden sich innerhalb von 10 Tagen bei ca. 5°C unter Argon orangefarbene Kristalle von 3, die abgetrennt und mit Isopropanol und Toluol gewaschen werden. Ausbeute: 0.6 g.

4: In 200 mL Methanol (zur Synthese, über CaO getrocknet und destilliert) wird unter Luftausschluss 60 min getrocknetes NH_3 und nach Zugabe von 20 g S_8 unter Rühren 45 min H_2S eingeleitet (S_8 löst sich nach einer Einleitdauer von ca. 15 min vollständig). In 60 mL Acetonitril (p. a., über Molekularsieb getrocknet) werden unter Argon 1.0 g $(\text{PPh}_4)\text{Br}$ und 1.0 mL $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ gelöst. Nach Zugabe von 20 mL der bereiteten Polysulfid-Lösung wird unter Rühren kurz auf 50°C erhitzt und schnell filtriert. Nach 2 Tagen werden aus dem rotbraunen Filtrat, das bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ unter Argon aufbewahrt wird, rote Kristalle von 4 neben Schwefel isoliert und mit Wasser, Isopropanol und Toluol gewaschen (Aufbewahrung unter Toluol). Ausbeute: 0.3 g.

Einige charakteristische Schwingungsbanden [cm^{-1}] in den IR- (CsI -Presslinge) und Raman-Spektren ($\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$; rel. Int. in Klammern):

1: IR: 493, 476, 452 (w) ($\nu(\text{S-S})$); 288, 276, 269 (m) ($\nu(\text{Sn-S})$); R: 267 ($\nu(\text{Sn-S})$).

2: IR: 1232 (s), 1212 (m), 1186 (m), ($\delta_s(\text{NH}_3)$); 487, 477, 472, 455, 405 (w) ($\nu(\text{S-S})$), $\nu(\text{Cr-N})$); 320 (m) ($\nu(\text{Cr-S})$).

3: IR: 454, 449 (w) ($\nu(\text{S-S})$); R: 486 (< 10), 471 (51) (S_8); 450 (11) ($\nu(\text{S-S})$); 217 (100) (S_8); 151 (86) (S_8).

4: IR: 602 (m) ($\nu(\text{Nb-OCH}_3)$); 487 (w) ($\nu(\text{S-S})$); 350, 340 (m) ($\nu(\text{Nb-S})$); R: 527 ($\nu(\text{S-S})$, $\text{S}_2^{2\ominus}$), 482; 458 ($\nu(\text{S-S})$, $\text{S}_5^{2\ominus}$) (Suspension in Toluol, alle Banden mittlere Intensität).

Strukturanalyse:

Die Strukturen wurden mit Einkristall-

Diffraktometerdaten (Syntex P2, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) bestimmt. (Empirische Absorptionskorrekturen für 1 und 4.) Ergebnisse: 1: $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 1022.0(3)$, $b = 1801.3(6)$, $c = 1844.4(6)$ pm, $\beta = 95.67(2)^\circ$, $V = 3378.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $R = 0.076$ für 2125 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). – 2: $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 1062.4(4)$, $b = 2481.1(8)$, $c = 1268.5(5)$ pm, $\beta = 104.80(3)^\circ$, $V = 3232.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $R = 0.076$ für 4107 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). – 3: P1 , $a = 1383.8(4)$, $b = 1429.5(4)$, $c = 1540.5(5)$ pm, $\alpha = 62.38(2)$, $\beta = 68.05(2)$, $\gamma = 65.86(2)^\circ$, $V = 2399.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $R = 0.077$ für 5433 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). – 4: $\text{P}\bar{1}$, $a = 1174.7(3)$, $b = 1316.2(3)$, $c = 1328.7(3)$ pm, $\alpha = 100.70(2)$, $\beta = 111.98(2)$, $\gamma = 93.76(2)^\circ$, $V = 1851.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $R = 0.055$ für 4976 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51163, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Received: November 20, 1984 [FC 2]

- [1] A. Müller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck.
- [2] A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 159.
- [3] In $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{S}_9)]^\ominus$ liegt ein anderes (unsymmetrisches) Ringsystem vor (vgl. die Abbildung in G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246).
- [4] A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 884.
- [5] C.G. Davis, R.J. Gillespie, J.J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.