

Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen Ti^{IV}-, V^{IV}-, Cu^I-, Au^I-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von S₃N[⊖] aus NH₃ und S_x^{2⊖}

Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Andreas Sprafke, Norbert H. Schladerbeck und Hartmut Bögge

Abstract: The preparation of the coordination compounds [Au₂S(PPh₃)₂]·MeCN, [Cp₃V₂S₂Cl], (Ph₄P)[CpTi^{IV}(S₂)(S₃)], (Ph₄P)[Cu^I(S₃N)₂] and their structural characterization is reported. The S₃N[⊖] ion is formed by a simple reaction of NH₃ with S_x^{2⊖}.

Die Chemie von Übergangsmetall-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden, speziell auch mit Sulfido- und Polysulfido-Liganden, hat sich im letzten Jahrzehnt sozusagen explosionsartig entwickelt^[1]. Neben strukturchemischen Aspekten standen auch Elektronentransfer- und katalytische Eigenschaften im Vordergrund des Interesses.

Wir berichten über die Synthese und Strukturanalyse von vier neuen Beispielen dieser Verbindungsklasse, nämlich [Au₂S(PPh₃)₂]·MeCN (**1**), [Cp₃V₂S₂Cl] (**2**), (Ph₄P)[CpTi^{IV}(S₂)(S₃)] (**3**) und (Ph₄P)[Cu^I(S₃N)₂] (**4**) (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1–4).

Die zentrale Au₂S-Einheit in **1** hat die gleiche Zusammensetzung wie das gasförmige Au₂S-Molekül (aber auch sogenanntes Gold(I)-sulfid^[2]).

Der Komplex **2** mit zentraler {V₂S₂}^{4⊖}-Einheit gehört zu den wenigen bekannten

diskreten mehrkernigen Vanadium-Schwefel-Verbindungen. Bemerkenswert ist auch die unsymmetrische Struktur nach «Abgang» eines Cyclopentadienyl-Liganden.

Verbindung **3** ist wegen der Anwesenheit von zwei Polysulfido-Liganden mit unterschiedlichen Kettenlängen interessant, wobei das Molekül formal eine sandwichartige Struktur hat.

Es zeigt sich wiederum, dass sowohl ein- als auch mehrkernige Komplexe oft einfach mit S_x^{2⊖}-haltigen Lösungen (x = 1, 2...) erzeugt werden können. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich sogar reine Metall-Schwefel-Cluster wie z. B. [Cu₃(S₄)₃]^{3⊖} einfach aus Metallsalzen und H₂S bilden^[3].

Tabelle 1. Kristalldaten, Mess-^{a)} und Verfeinerungsparameter^{c)}.

Verbindung	1	2	3	4
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.15 × 0.1	0.2 × 0.15 × 0.1	0.5 × 0.3 × 0.25	0.5 × 0.25 × 0.05
Raumgruppe	Pnma	P2 ₁ /c	P1	P1
a [pm]	1807.8(3)	778.6(3)	1106.3(3)	708.4(1)
b [pm]	2203.6(4)	1412.1(5)	1165.0(2)	1164.5(2)
c [pm]	883.4(2)	1398.9(6)	1274.5(3)	1630.7(3)
α [°]			101.19(2)	91.11(1)
β [°]		104.35(3)	108.85(2)	98.94(1)
γ [°]			90.52(2)	91.44(1)
V [10 ⁶ pm ³]	3519.2	1490.1	1520.4	1328.0
Z	4	4	2	2
ρ _{ber} [g·cm ⁻³]	1.87	1.77	1.48	1.56
μ(Mo-Kα) [cm ⁻¹]	84.87	16.51	8.11	13.54
Strahlung	Mo-Kα (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator)			
Art der Messung	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan
Messbereich (2θ) [°]	4.0–52.0	4.0–48.0	4.0–52.0	4.0–50.0
Reflexmessung	1° in ω symmetrisch um Kα _{1,2} -Maximum			
Messgeschwindigkeit [° min ⁻¹]	3.5–29.3	2.9–29.3	3.5–29.3	2.9–29.3
Messzeitverhältnis Untergrund/Reflex	0.66	0.6	0.6	0.6
Referenzreflexe	1 Reflex alle 40 Reflexe	3 Reflexe alle 100 Reflexe	1 Reflex alle 40 Reflexe	3 Reflexe alle 100 Reflexe
Zahl der unabhängigen Reflexe (F _o > 3.92σ(F _o))	2079	1346	4407	2999
Zahl der Variablen	160	154	175	139
R/R _w ^{b)}	0.060/0.046	0.068/0.058	0.064/0.080	0.065/0.058

^{a)}Syntax P2₁-Diffraktometer; empirische Absorptionskorrektur für alle Verbindungen ausser **2**.

^{b)}R_w = (Σw(|F_o| - |F_c|)²/Σw|F_o|²)^{1/2}, 1/w = σ²(F) + gF², g = 0.0–0.0002.

^{c)}Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller
Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

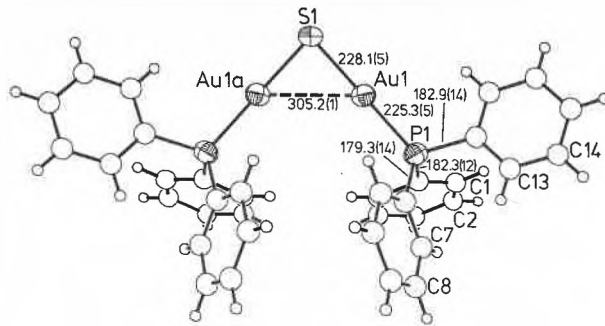


Fig. 1. Struktur des $Au_2S(PPh_3)_7$ -Moleküls in Kristallen von **1** mit ausgewählten Bindungslängen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Au1-P1 179.0(2), Au1-S1-Au1a 84.0(2), Au1-P1-C 113.9(4)–114.5(4), C-P1-C 103.9(5)–105.1(5).

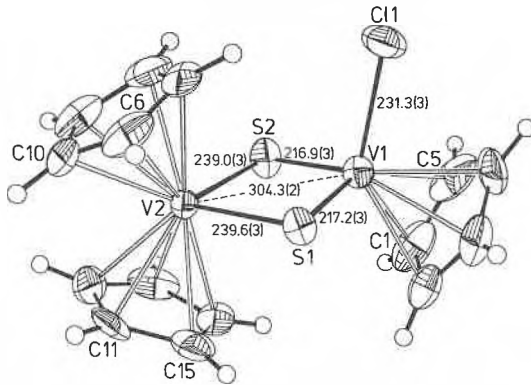


Fig. 2. Struktur von **2** im Kristallverband mit ausgewählten Bindungslängen [pm]. Weitere Bindungslängen [pm]: V-C 228.9(9)–234.9(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-V1-S2 102.6(1), S-V1-C11 102.0(1), 103.1(1), S1-V2-S2 90.1(1), V-S-V 83.4(1), 83.6(1), C11-V1-C 80.9(3)–138.7(2), S-V1-C 88.8(2)–147.8(2), S-V2-C 75.2(2)–138.2(3).

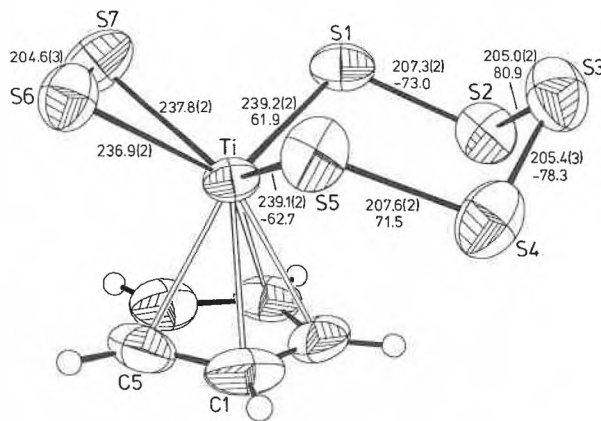


Fig. 3. Struktur des Anions $[CpTi(S_2)(S_3)]^\ominus$ in Kristallen von **3** mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Torsionswinkeln [°]. Weitere Bindungslängen [pm]: Ti-C 236.5(7)–237.8(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Ti-S5 99.2(1), S1-Ti-S6 118.8(1), S1-Ti-S7 83.2(1), S5-Ti-S6 78.8(1), S5-Ti-S7 120.7(1), S6-Ti-S7 51.1(1), S-Ti-C 85.6(1)–144.2(2), C-Ti-C 34.0(2)–57.1(2), Ti-S-S bzw. S-S-S (TiS₃-Ring) 103.7(1)–106.3(1).

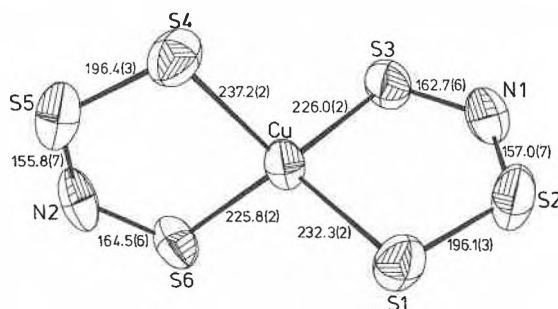


Fig. 4. Struktur des Anions $[Cu(S_3N_2)_2]^\ominus$ in Kristallen von **4** mit Bindungslängen [pm]. Torsionswinkel in den $CuSNS_2$ -Ring [°]: -4.4 bis 4.6. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Cu-S3 93.2(1), S1-Cu-S4 122.8(1), S1-Cu-S6 112.4(1), S3-Cu-S4 108.4(1), S3-Cu-S6 130.1(1), S4-Cu-S6 93.0(1), Cu-S1-S2 100.4(1), S1-S2-N1 114.4(2), S2-N1-S3 124.4(4), N1-S3-Cu 107.3(2).

Überraschend war, dass wir auch den Liganden S_3N^\ominus in **4** (formal ein substituiertes Polysulfid-Ion) sehr einfach aus NH_3 und einer S_2^{2-} -Lösung erhalten konnten; über das $(Ph_4As)^\ominus$ -Salz dieses Anions wurde kürzlich von Weiss berichtet [4].

Herstellung der Verbindungen:

1: Eine Lösung von 100 mg $(Ph_3P)AuCl$ in 30 mL Acetonitril (p. a.) wird nach Zugabe von 20 mg Li_2S im geschlossenen Gefäß unter Argon-Schutzgas 5 h bei 20°C gerührt und anschliessend noch 5 d stehengelassen. Nach Filtration wird das Filtrat bei 60°C (Ölbad) im Argon-Strom auf 10 mL eingengt und unter Argon bei -20°C zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle von **1** werden abdekantiert und im Argon-Strom getrocknet (die in der Reaktionslösung noch durchsichtigen Kristalle werden beim Trocknen trübe). Ausbeute: 25 mg (26%).

2: In eine Lösung von 300 mg $(\eta^5-C_5H_5)_2VCl_2$ in 30 mL Dimethylformamid (p. a.) und 10 mL Methanol (p. a.) wird unter Rühren 10 min ein H_2S -Strom (Strömungsgeschwindigkeit: 10 L/h) eingeleitet. Nach Filtration wird das grünschwarte Filtrat mit 30 mL eines Diethylether/n-Pentan-Gemisches (1:1) versetzt und in einem verschlossenen 100mL-Rundkolben bei 20–25°C stehengelassen. Nach 1 d werden weitere 20 mL des Diethylether/n-Pentan-Gemisches zugegeben und nach insgesamt 3–4 d die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 110 mg (47%).

3: In einem 100mL-Erlenmeyerkolben (Weithals) werden 0.25 g $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ und 1 g $(C_6H_5)_4PCl$ in 75 mL Acetonitril (p. a.) bei 50°C gelöst. Nach Zugabe von 5 mL methanolischer Ammoniumpolysulfid-Lösung (Farbwechsel von gelb nach olivgrün) wird noch 1 min bei 50°C (Innentemperatur) gerührt, dann schnell filtriert und das Filtrat im geschlossenen Gefäß bei 20–25°C stehengelassen. Die ausgefallenen olivgrünen Kristalle von **3** werden nach 3–4 h abfiltriert, mit H_2O , 2-Propanol, CS_2 und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 350 mg (45%).

Bereitung der methanolischen Ammoniumpolysulfid-Lösung: In 200 mL Methanol (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) wird 1 h ein über KOH getrockneter NH_3 -Strom eingeleitet. Nach Zugabe von 20 g Schwefelpulver (S_8) wird sofort danach 1 h (die ersten 15 min unter Rühren) ein über $CaCl_2$ getrockneter H_2S -Strom eingeleitet, wobei sich der Schwefel vollständig auflöst.

4: 1 g $CuCl_2$ (wasserfrei) und 5 g $(C_6H_5)_4PCl$ werden in einer Mischung aus 100 mL Methanol (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) und 100 mL Acetonitril (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) gelöst. Dann wird 10 min ein NH_3 -Strom in die hellgrüne Lösung eingeleitet (Bildung eines blauen Niederschlags). Nach Zugabe von 2 g Schwefelpulver (S_8) und 25 mg Li_2S wird 24 h (im geschlossenen Gefäß unter Argon-Atmosphäre) bei 20°C gerührt und anschliessend filtriert. Aus dem grünbraunen Filtrat fallen nach Zugabe von 50 mL eines Diethylether/n-Pentan-Gemisches (1:1) in 2–3 d bei -10°C schwarze Kristalle (Strichfarbe: blaugrün) von **4** aus, die abfiltriert, mit H_2O , 2-Propanol, CS_2 und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 600 mg (13%).

Eingegangen am 4. Januar 1988 [FC 126]

[1] Vgl. z. B. A. Müller, E. Diemann, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. II, Chapter 16.1–3, Pergamon Press (1987); A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 89.
[2] R. J. Puddephatt: *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam (1978); vgl. hier auch Angaben zur Existenz von $[Au_2S(PEt_3)_2]$ ohne Strukturbestimmung.
[3] A. Müller, N. H. Schladerbeck, E. Krickemeyer, H. Bögge, K. Schmitz, E. Bill, A. X. Trautwein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[4] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985) 44.