S₄N₄ und seine Derivate:

Isolierung und Struktur von Pd₂(S₃N)₂(S₃N₂)

S₄N₄ and its Derivatives: Isolation and Structure of Pd₂(S₃N)₂(S₃N₂)

Ulf Thewalt

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **37b**, 276–280 (1982); eingegangen am 19. Oktober 1981

Palladium(II) Complex, Molecular Structure

The reaction of S₄N₄ with PdCl₂ in methanol yields among other products the dinuclear complex Pd₂(S₃N)₂(S₃N₂) (**D**): dark red needles, space group R $\bar{3}$ with $a = 32.759(15)$, $c = 6.516(4)$ Å and $Z = 18$. The structure of **D** was determined by an X-ray analysis. Each palladium atom is part of an almost planar PdS₃N metallocycle. The SNSNS group acts as a bridge whereby each of its terminal S atoms is bonded to both Pd atoms. The Pd atoms possess a square planar coordination by four S atoms. The coordination planes form an angle of 114.9°. The Pd–Pd distance of 2.921(2) Å is rather short.

S₄N₄ bildet mit vielen Haupt- und Nebengruppenmetallhalogenverbindungen Addukte [1], wobei die S₄N₄-Einheit als Neutralligand vorliegt, der über ein N-Atom am Metallzentrum gebunden ist und der das Koordinationstetraeder oder -oktaeder des Zentralatoms vervollständigt [2–5]. Ob S₄N₄ auch mit den Dihalogeniden von Ni, Pd und Pt Addukte zu bilden vermag, ist noch nicht geklärt. Jedenfalls keine Addukte, sondern Komplexe des Typs M(S₂N₂H)₂ (**A**), M(S₂N₂H)(S₃N) (**B**) und M(S₃N)₂ (**C**) entstehen nebeneinander, wenn man NiCl₂ oder NiCl₂ · 6 H₂O [6–11] bzw. PdCl₂ in Methanol [6, 9, 13] oder H₂PtCl₄ in Dimethylformamid [13–16] mit S₄N₄ in der Hitze umsetzt.

Bei diesen Umsetzungen erfolgt eine reduktive Spaltung des S₄N₄-Käfigs und die Bildung der als Chelatliganden fungierenden Fragmente S₂N₂H[–] und S₃N[–]. Die intensiv farbigen, erstaunlich stabilen, eben gebauten Komplexe lassen sich mittels Dünnschicht- und Säulenchromatographie trennen. Bei der Umsetzung von PdCl₂ mit S₄N₄ entsteht zusätzlich ein orangefarbener Komplex der Zusammensetzung Pd₂S₉N₄ (**D**) [17]. Erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche gelang die Darstellung von Kristallen, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse

eigneten. Im Verlauf der im folgenden beschriebenen Untersuchung ergab sich, daß die Verbindung zwei NS₃[–]-Chelatliganden sowie die bisher als Komplexligand noch nicht beobachtete S₃N₂^{2–}-Gruppe enthält.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung von Pd₂(S₃N)₂(S₃N₂), **D**. S₄N₄ wird mit PdCl₂ in wasserhaltigem Methanol umgesetzt. Diese Umsetzung, das Aufarbeiten des Reaktionsgemisches und das Abtrennen des mitentstandenen Pd(S₃N)₂ erfolgt entsprechend den Angaben in [9]. Das zurückbleibende Produktgemisch wird sechsmal mit je 400 ml Benzol aufgeköcht. Die vereinigten filtrierten Benzolauszüge werden auf ein Volumen von ca. 100 ml eingengt. Dabei ausgefallenes **D** wird abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Zur Reinigung werden die vorausgehenden Schritte, d.h. Lösen in siedendem Benzol, Filtrieren, Einengen, Absaugen und Waschen wiederholt. **D** liegt nun in Form eines kupferroten, feinkristallinen Pulvers vor (Schmp. 221 °C).

Ausbeute 760 mg aus 17,0 g PdCl₂ (2,8%).

N₄Pd₂S₉ (557,4)

Ber.	N 10,05	Pd 38,18	S 51,77,
Gef.	N 9,92	Pd 38,01	S 51,62.

IR-Spektrum: Perkin Elmer 325; Aufnahme in Nujol. Banden (cm^{–1}): 320, 358, 381, 507, 625, 690, 720, 925, 975.

Magnetische Suszeptibilität: SQUID VTS 50 Susceptometer der Firma S. H. E. Corporation. Messungen im Bereich von 10–300 K. Mit diamagnetischen Korrekturwerten, die den Oxidationsstufen +2 für Palladium, +1 für Schwefel und –3 für Stickstoff entsprechen ($\chi_{\text{mol, dia}} = -111,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Pd-Atom), ergibt sich ein schwacher temperaturabhängiger Paramagnetismus. Er läßt sich durch

eine Curie-Weiss-Beziehung $\chi_{\text{mol}} = C/(T - \theta)$ mit $C = 0,0161$ und $\theta = -26$ K beschreiben. Daraus ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu = 0,36 \mu_B$ pro Pd-Atom.

Kristalle von Pd(S₃N)₂(S₃N₂), die sich zu den Röntgenmessungen eignen, erhält man durch sehr langsames (über ca. 2 Wochen hin) Eindunstenlassen einer Lösung der Verbindung in CS₂ bei Zimmertemperatur. Die einzelnen dunkelroten nähnadelartig spitz zulaufenden Nadeln der igelartigen Kristallaggregate sind dann mehrere mm lang. Sie besitzen sechseckigen Querschnitt und glänzende Flächen. Orientierende Weissenberg-Aufnahmen erfolgten mit Cu-Strahlung, die nachfolgenden Röntgenmessungen mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å); Graphitmonochromator, Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer. Der benutzte Kristall (Nadelfragment): mittlerer Durchmesser 0,07 mm, Länge 0,35 mm. Kristalldaten: Raumgruppe R $\bar{3}$ mit $a = 32,759(15)$, $c = 6,516(4)$ Å (hexagonale Aufstellung); gemessene Dichte: $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (in CHBr₃/CCl₄); berechnete Dichte: $2,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $Z = 18$. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb, komplette Halbkugel mit $l \geq 0$ von $\theta = 2^\circ$ bis $\theta = 23^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 37,3 \text{ cm}^{-1}$); 1803 unabhängige Reflexe. Struktur mittels der direkten Methode (MULTAN-Programm [18]) gelöst; Verfeinerung, Formfaktorwerte und benutzte Rechenprogramme wie bei [4]. Abschließender R-Index: 0,074 (alle 1803 Reflexe). Atomparameter s. Tab. I.

Ergebnisse und Diskussion

Der Weg, auf dem Pd₂(S₃N)₂(S₃N₂) **D** aus PdCl₂ und S₄N₄ in Methanol entsteht, ist nicht klar. Die Ausbeute ist mit ca. 3% gering. **D** ist bei Raumtemperatur an der Luft stabil, zersetzt sich jedoch teilweise in der Hitze: Proben, an denen der Schmelzpunkt (221 °C) bestimmt worden war, enthalten

neben unzersetztem **D** ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt sowie beträchtliche Mengen Pd(S₃N)₂. **D** zeigt einen schwachen Paramagnetismus (s. experimenteller Teil). Im Festkörper-ESR-Spektrum lassen sich jedoch (bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs hinunter) keine Anzeichen für das Vorliegen ungepaarter Elektronen finden. Das IR-Spektrum (Bandenlagen s. experimenteller Teil) weist Ähnlichkeit mit dem kürzlich diskutierten IR-Spektrum von Pd(S₃N)₂ (**C**) auf [19].

Bau des Moleküls

Ein einzelnes Molekül von Pd(S₃N)₂(S₃N₂) samt seinen Bindungsabständen ist in Abb. 1 dargestellt. Die Bindungswinkel sind in Tab. II aufgeführt. Abb. 2 ist eine Stereoezeichnung. Der Zweikernkomplex besitzt die (nicht-kristallographische) Punktsymmetrie 2. An jedem der beiden Pd-Atome

Abb. 1. Ein einzelnes Pd(S₃N)₂(S₃N₂)-Molekül mit Bindungsabständen in Å. S5–N3 = 1,478(15) Å.

Tab. I. Orts- und Temperaturparameter der Atome.

Die Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp \{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Pd(1)	0,40715(4)	0,22985(4)	0,4708(2)	0,039(1)	0,037(1)	0,040(1)	−0,002(1)	−0,001(1)	0,018(1)
Pd(2)	0,48006(4)	0,32095(4)	0,3137(2)	0,038(1)	0,034(1)	0,043(1)	−0,001(1)	−0,006(1)	0,015(1)
S(1)	0,4077(2)	0,2672(1)	0,1636(7)	0,047(3)	0,032(2)	0,044(3)	−0,007(2)	−0,013(2)	0,012(2)
S(2)	0,3677(2)	0,3147(2)	0,3915(9)	0,050(3)	0,056(3)	0,089(4)	−0,022(3)	−0,020(3)	0,031(3)
S(3)	0,4381(2)	0,3049(2)	0,6207(7)	0,048(3)	0,047(3)	0,045(3)	−0,010(2)	−0,008(2)	0,018(2)
S(4)	0,4106(2)	0,1987(2)	0,7791(7)	0,082(4)	0,061(3)	0,037(3)	0,001(2)	0,003(2)	0,044(3)
S(5)	0,3876(2)	0,1324(2)	0,7125(10)	0,093(5)	0,069(4)	0,076(4)	0,016(3)	−0,002(3)	0,042(4)
S(6)	0,3782(2)	0,1592(1)	0,3078(7)	0,057(3)	0,035(2)	0,047(3)	−0,005(2)	−0,004(2)	0,019(2)
S(7)	0,5164(2)	0,3299(2)	0,0037(8)	0,059(3)	0,065(3)	0,043(3)	0,006(2)	0,002(2)	0,025(3)
S(8)	0,5833(2)	0,3761(3)	0,0714(12)	0,074(4)	0,095(5)	0,096(5)	0,006(4)	0,014(4)	0,030(4)
S(9)	0,5485(2)	0,3730(2)	0,4737(8)	0,044(3)	0,050(3)	0,066(3)	−0,009(2)	−0,006(2)	0,011(2)
N(1)	0,3724(5)	0,2893(6)	0,1957(25)	0,049(9)	0,057(10)	0,071(11)	−0,021(8)	−0,021(8)	0,027(8)
N(2)	0,3994(5)	0,3212(5)	0,5882(24)	0,050(10)	0,050(10)	0,054(10)	−0,019(8)	0,005(8)	0,020(9)
N(3)	0,3721(5)	0,1181(4)	0,4987(23)	0,043(8)	0,024(7)	0,069(10)	−0,026(6)	−0,021(7)	0,017(6)
N(4)	0,5925(5)	0,3898(5)	0,2884(23)	0,029(7)	0,033(8)	0,060(10)	−0,006(7)	−0,021(7)	−0,003(6)

Atome		Atome		Tab. II. Bindungswinkel.
S(1) -Pd(1)-S(3)	85,6(2)	S(1) -Pd(2)-S(3)	85,9(2)	
S(1) -Pd(1)-S(6)	91,2(2)	S(3) -Pd(2)-S(9)	91,4(2)	
S(3) -Pd(1)-S(4)	90,6(2)	S(1) -Pd(2)-S(7)	89,6(2)	
S(4) -Pd(1)-S(6)	92,6(2)	S(7) -Pd(2)-S(9)	93,1(2)	
Pd(1)-S(4) -S(5)	102,9(3)	Pd(2)-S(7) -S(8)	101,8(3)	
S(4) -S(5) -N(3)	116,3(6)	S(7) -S(8) -N(4)	115,2(7)	
S(5) -N(3) -S(6)	122,0(8)	S(8) -N(4) -S(9)	123,9(8)	
N(3) -S(6) -Pd(1)	106,1(4)	N(4) -S(9) -Pd(2)	105,5(5)	
Pd(1)-S(1) -Pd(2)	77,1(1)	Pd(1)-S(3) -Pd(2)	77,1(1)	
Pd(1)-S(1) -N(1)	107,2(6)	Pd(1)-S(3) -N(2)	107,0(6)	
Pd(2)-S(1) -N(1)	106,5(5)	Pd(2)-S(3) -N(2)	106,5(6)	
S(1) -N(1) -S(2)	127,4(10)	S(3) -N(2) -S(2)	128,8(9)	
N(1) -S(2) -N(2)	119,7(8)

Abb. 2. Stereozeichnung eines Pd(N₃S)₂(S₃N₂)-Moleküls.

ist ein S₃N-Chelatligand gebunden. Die beiden resultierenden PdS₃N-Ringe sind durch eine S₃N₂-Baugruppe über Pd-S-Bindungen verbrückt. Für beide Pd-Atome resultiert eine quadratisch-planare Koordination durch vier S-Atome. Hieraus kann auf eine Oxidationsstufe von +2 für jedes der Pd-Zentren geschlossen werden. Die einzelnen Atome der beiden (S₃N)Pd₂S₃-Bereiche weichen nur geringfügig von den zugehörigen besten Ebenen ab (Ebene I und Ebene II; Abweichungen s. Tab. III).

Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 114,9°. Die Atome der S₃N₂-Einheit sind coplanar; die zugehörige beste Ebene (Ebene III) halbiert nahezu den Winkel, den die Ebenen I und II einschließen: Winkel I/III: 123,0°, Winkel II/III: 122,1°.

Der kurze Pd-Pd-Abstand von 2,921(2) Å in **D** (verglichen mit 2,751 Å in metallischem Palladium [20]) sowie die beiden auffallend kleinen Pd-S-Pd-Winkel von 77,1(1)° sind sicherlich als Indizien für das Vorliegen einer Pd-Pd-Wechselwirkung zu wer-

Tab. III. Abweichungen der Atome von den zugehörigen besten Ebenen. Mit einem * versehene Atome wurden bei der Aufstellung der Gleichungen nicht berücksichtigt.

Ebene I: $31,47x - 10,19y - 1,28z - 9,886 = 0$,Ebene II: $20,72x - 31,53y + 1,35z - 0,273 = 0$,Ebene III: $10,30x + 19,81y - 2,32z - 9,115 = 0$.

x, y, z sind Punktkoordinaten, die sich auf das kristallographische Achsensystem beziehen.

Atome	Abweichung von Ebene I	Atome	Abweichung von Ebene II	Atome	Abweichung von Ebene III
Pd(1)	-0,019	Pd(2)	-0,018	S(1)	} ≤ 0,001
S(1)	0,012	S(1)	-0,025	S(2)	
S(3)	-0,003	S(3)	0,034	S(3)	
S(4)	0,012	S(7)	0,033	N(1)	
S(5)*	0,049	S(8)*	0,054	N(2)	
S(6)	-0,002	S(9)	-0,024	Pd(1)*	-1,458
N(3)*	-0,018	N(4)*	0,108	Pd(2)*	1,463

ten. Pd-Orbitale, die dabei eine Rolle spielen könnten, sind besetzte $4d_{z^2}$ - und leere $5p$ -Orbitale.

Die S_3N -Gruppen

Die beiden PdS_3N -Ringe stimmen bezüglich ihrer Bindungsabstände und -winkel in engen Grenzen miteinander überein [21]. Die beiden am weitesten von den Pd-Atomen abgelegenen Bindungen (N(3)–S(5) und N(4)–S(8)) sind mit 1,478(15) und 1,470(16) Å überraschend kurz. Ein ähnlich kurzer S–N-Abstand (1,464(3) Å) wird im Dithionitroniumkation, S_2N^+ , angetroffen [22]. Die entsprechenden Bindungen in den Ni- und Pd-Komplexen des Typs A [8, 10], in Derivaten des Ni-Komplexes A [23] sowie in dem Kobaltkomplex $Co(NO)_2(S_3N)$ [24] sind mit ca. 1,55 Å deutlich länger.

Die beiden anderen S–N-Bindungen (S(6)–N(3) und S(9)–N(4)) sind entsprechend ihren Längen (1,772(15) und 1,747(16) Å) als Einfachbindungen

anzusehen (zum Vergleich: S–N-Einfachbindungsabstand in Sulfamidsäure: 1,77 Å [25]). Die S–S-Abstände sind mit 1,959(8) und 1,993(9) Å kürzer als der S–S-Einfachbindungsabstand (beispielsweise 2,05 Å in S_8 [26]). Die bei **D** angetroffene Verteilung der Bindungsabstände in den PdS_3N -Ringen läßt sich durch eine Überlagerung der beiden folgenden Valenzstrichformeln darstellen:

Die S_3N_2 -Gruppe

Für Verbindungen mit der kettenförmigen $S_3N_2^{2-}$ -Gruppe – sei es als Ion, sei es als Komplexligand – kennt man bisher keine Beispiele. Bekannt dagegen sind kovalent gebaute organische Derivate des Typs R–SNSNS–R. Die S_3N_2 -Gruppen in der Ver-

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Pd(N_3S)_2S_3N_2$; Projektion entlang der z -Achse.

bindung mit R = C₆H₅ [27] (E), der Verbindung mit R = C₆H₄Cl-*p* [28] (F) und im Palladiumkomplex **D** weisen eine ähnliche Struktur auf. Dies betrifft die Planarität des S₃N₂-Bereichs, die Bindungsabstände und die Bindungswinkel. In den genannten Verbindungen sind die vom zentralen S-Atom ausgehenden S-N-Bindungen (Mittelwert in **D**: 1,58 Å; Mittelwert in **E**: 1,53 Å; Mittelwert in **F**: 1,55 Å) kürzer als die von den endständigen S-Atomen ausgehenden S-N-Bindungen (Mittelwert in **D**: 1,64 Å; Mittelwert in **E** und in **F**: 1,66 Å), und in allen drei Verbindungen liegen die endständigen S-Atome so weit auseinander, daß man das Vorliegen einer S-S-Bindung ausschließen kann (in **D**: 3,19 Å; in **E**: 3,23 Å; in **F**: 3,29 Å).

Kristallstruktur

Abb. 3 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der relativ kurzen hexagonalen Achse. Die kürzesten intermolekularen Abstände, die zu den verschiedenen Atomkombinationen gehören, sind:

Ein Teil dieser Abstände entspricht den Erwartungen, wenn man die bei Bondi [29] angegebenen Werte für die van-der-Waals-Radien zugrundelegt, ein Teil ist größer. Lediglich der aufgeführte S...S-Kontakt ist etwas kürzer als der übliche S...S-van-der-Waals-Abstand von *ca.* 3,6 Å.

Die vorliegende Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. A. Ruoff (Univ. Ulm) danke ich für die Aufnahme des IR-Spektrums, Herrn Dr. W. J. Westerhaus (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Durchführung der magnetischen Messungen und Herrn Prof. Dr. D. Fenske (Univ. Münster) für die Durchführung einer ESR-Messung.

- [1] G. G. Alange und A. J. Banister, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 203 (1978) und dort angegebene Literatur.
- [2] D. Neubauer und J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 28 (1960).
- [3] M. G. B. Drew, D. H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **6**, 1906 (1967).
- [4] U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* **35b**, 855 (1980).
- [5] R. J. Gillespie, J. P. Kent und J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 655 (1980).
- [6] M. Goehring, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Scientia Chimica, Akademie-Verlag, Berlin 1957, Band 9 und dort angegebene Literatur.
- [7] T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 30 (1958).
- [8] J. Weiss und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 159 (1968).
- [9] J. Weiss und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 234 (1966).
- [10] K. F. Mayer und J. Weiss, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 1999 (1978).
- [11] D. T. Haworth, J. D. Brown und Y. Chen, *Inorg. Synth.* **18**, 124 (1978).
- [12] J. Weiss und H.-S. Neubert, *Z. Naturforsch.* **21b**, 286 (1966).
- [13] E. Fluck, M. Goehring und J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **287**, 51 (1956).
- [14] D. T. Haworth und G. Y. Lin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1838 (1977).
- [15] D. T. Haworth, G.-Y. Lin, J. D. Brown und J. Chen, *Spectrochim. Acta A* **34**, 371 (1978).
- [16] I. Lindqvist und J. Weiss, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 184 (1958).
- [17] In einer früheren Veröffentlichung hatten wir **D** unter der Annahme eines monomeren Baus die Formel PdS₄N₂ zugeordnet [9]. Wegen der geringen Löslichkeit von **D** konnten wir keine Molegewichtsbestimmung durchführen.
- [18] G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.* **A 27**, 368 (1971).
- [19] D. T. Haworth und G. Lin, *Spectrosc. Lett.* **12**, 451 (1979).
- [20] *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham 1968, Band 3, S. 282.
- [21] Auch die Übereinstimmung mit den Werten für den Pd-Komplex **C** [12] ist im großen und ganzen gut. Die damalige Strukturbestimmung war jedoch nicht sehr genau; darauf sind möglicherweise die für einige chemisch äquivalente Abstände bei **C** gefundenen Diskrepanzen zurückzuführen.
- [22] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock und J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **17**, 2975 (1978).
- [23] U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 123 (1979).
- [24] M. Herberhold, L. Haumaier und U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **49**, 21 (1981).
- [25] J. W. Bats, P. Coppens und T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 37 (1977).
- [26] A. S. Cooper, W. L. Bond und S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **14**, 1008 (1961).
- [27] J. Leitch, S. C. Nyburg, D. A. Armitage und M. J. Clark, *J. Cryst. Mol. Struct.* **3**, 337 (1973).
- [28] F. P. Olsen und J. C. Barrick, *Inorg. Chem.* **12**, 1353 (1973).
- [29] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).