Ein Chelatligand mit einer -NSSN-Kette: Bis(oxamido)trisulfan und sein Kupferkomplex

A Chelate Ligand with a -NSSN-Chain:

Bis(oxamido)trisulfane and its Copper(II) Complex

Karl Brunn, Helmut Endres* und Johannes Weiss**

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Z. Naturforsch. **43b**, 113–116 (1988); eingegangen am 9. Juli/18. August 1987

Chelate Ligand, Copper(II) Complex, Structure

Bis(oxamido)trisulfane was obtained first as a by-product in the synthesis of 3,4-dihydroxy-1,2,5-thiadiazole, later in direct syntheses from 3,4-diethoxy-1,2,5-thiadiazole. Reaction with anhydrous CuCl_2 gave bis(oxamido)trisulfane copper(II).

Bis(oxamido)trisulfane is monoclinic $P2_1/n$, $a = 8.975(2) \text{ \AA}$, $b = 8.875(1) \text{ \AA}$, $c = 12.781(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.40(2)^\circ$, $V = 1015.05(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $M_r = 270.31$, $D_x = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 7.0 \text{ cm}^{-1}$, $wR = 0.038$ for 1371 observed independent reflections.

Bis(oxamido)trisulfane copper(II) is triclinic $P1$, $a = 5.279(1) \text{ \AA}$, $b = 11.388(3) \text{ \AA}$, $c = 11.943(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.08(2)^\circ$, $\beta = 82.62(2)^\circ$, $\gamma = 86.44(2)^\circ$, $V = 710.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $M_r = 331.83$, $D_x = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 19.89 \text{ cm}^{-1}$, $wR = 0.039$ for 1974 observed independent reflections.

Bei der Darstellung von 3,4-Dihydroxy-1,2,5-thiadiazol [1] entstand in geringen Mengen das bisher unbekannte Bis(oxamido)trisulfan $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (**1**). Es zeigte sich, daß **1** auch in gezielter Synthese darstellbar ist:

Das Dianion von **1** kann als vierzähliger Chelatligand auftreten. Durch Umsetzung mit CuCl_2 konnte so ein Kupferkomplex $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3\text{Cu}$ (**2**) erhalten werden. Darstellung und Strukturbestimmung von **1** und **2** werden beschrieben.

Experimentelles

Zur Darstellung von **1** wurden 3,5 g (20 mmol) 3,4-Diethoxy-1,2,5-thiadiazol [2, 3] in 20 ml trockenem Benzol bei R.T. zu einer Suspension von 5,3 g

(40 mmol) AlCl_3 in 70 ml trockenem Benzol zuge tropft. Nach der Zugabe wurde 4 h unter Rückfluß gehalten und anschließend auf eine Eis/HCl-Mischung (150 g Eis, 50 ml konz. HCl) gegeben. Die entstandene Suspension (3,4-Dihydroxy-1,2,5-thia-

diazolmonohydrochlorid und Al-Salze) wurde abgesaugt und in Na_2S -haltigem Wasser wieder gelöst. Nach einiger Zeit kristallisierte **1** in Form farbloser Nadeln (Ausb. 1,2 g (68%), Schmp. 215°C).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (270,3)

Ber.	C 17,77	H 2,24	N 20,73	S 35,59,
Gef.	C 17,82	H 2,45	N 20,82	S 35,37.

2 kristallisierte nach Zusammengeben von **1** und CuCl_2 in trockenem DMF in Form grüner, rechteckiger Säulen, die Kristall-DMF enthalten. Von beiden Verbindungen wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt. Kristallographische Daten sind in Tab. I zusammengefaßt. Gitterkonstanten wurden in beiden Fällen aus den Einstellwinkeln von je 25 Reflexen ermittelt, Intensitäten auf einem Syntex-R3-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\theta-2\theta$ -scan). Die Korrektur der Intensitäten wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Bei **2**

* Derzeitige Anschrift: Henkel KGaA, TFC – Anorganische Chemie, Henkelstraße, D-4000 Düsseldorf.

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Weiss.

Tab. I. Kristallographische Daten von Bis(oxamido)trisulfan und Bis(oxamido)trisulfankupfer(II).

	Bis(oxamido)- trisulfan	Bis(oxamido)- trisulfankupfer(II)
Kristallgröße (mm)	0,1×0,1×0,2	0,14×0,11×0,23
<i>a</i> (Å)	8,975(2)	5,279(1)
<i>b</i> (Å)	8,875(2)	11,388(3)
<i>c</i> (Å)	12,781(3)	11,943(4)
α (°)	90	89,08(2)
β (°)	94,4(2)	82,62(2)
γ (°)	90	86,44(2)
<i>V</i> (Å ³)	1015	711
<i>Z</i>	4	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>D_r</i> (g cm ⁻³)	1,76	1,56
μ (cm ⁻¹)	7,0	19,89
min., max. 2 θ (°)	3, 60	3, 60
mögliche unabh. Reflexe	2963	4146
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2,5 σ (<i>I</i>)]	2068	1974
<i>R</i> (<i>R_w</i>)	0,038 (0,040)	0,039 (0,039)
Parameterzahl	160	216

wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen (ψ -scans).

Die Struktur von **1** konnte mit direkten Methoden, die von **2** durch Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt werden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden aus Differenzfouriersynthesen ermittelt. In beiden Fällen erfolgte die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome, außer den H-Atomen.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des Bis(oxamido)trisulfan.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
S(1)	2275(1)	8113(1)	9543(1)	38(1)
S(2)	1001(1)	9819(1)	8882(1)	38(1)
S(3)	1749(1)	10123(1)	7425(1)	34(1)
O(1)	2064(2)	6385(2)	7524(1)	40(1)
O(2)	– 207(2)	3920(2)	8819(1)	43(1)
O(3)	– 1065(2)	10859(2)	6113(1)	38(1)
O(4)	– 1073(2)	7006(2)	5525(2)	44(1)
N(1)	1335(2)	6517(2)	9191(2)	34(1)
N(2)	619(3)	3762(3)	7190(2)	45(1)
N(3)	606(2)	9031(2)	6639(2)	30(1)
N(4)	– 2708(2)	8817(2)	4927(2)	37(1)
C(1)	1400(3)	5879(3)	8238(2)	30(1)
C(2)	519(3)	4398(3)	8120(2)	32(1)
C(3)	– 643(2)	9553(2)	6120(2)	26(1)
C(4)	– 1506(2)	8314(3)	5485(2)	29(1)

Die Rechnungen wurden auf einer NOVA 3 mit dem SHELXTL-Programm [4] durchgeführt. Die Tabn. II und III enthalten die Atomkoordinaten. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52587, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des Bis(oxamido)trisulfankupfer(II).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cu	2975(1)	3402(1)	2422(1)	32(1)
S(1)	6824(2)	1211(1)	3186(1)	44(1)
S(2)	3237(3)	787(1)	3835(1)	45(1)
S(3)	1902(3)	2120(1)	4890(1)	47(1)
N(1)	6032(7)	2315(4)	2279(3)	32(1)
N(2)	8369(7)	3907(4)	– 156(3)	33(1)
N(3)	1142(7)	3155(4)	3922(3)	35(1)
N(4)	– 3199(8)	5503(4)	3366(4)	39(2)
O(1)	10152(6)	2196(3)	1317(3)	39(1)
O(2)	4707(6)	4077(3)	1043(3)	38(1)
O(3)	– 2265(6)	3970(3)	5128(3)	44(1)
O(4)	354(6)	4694(3)	2367(3)	35(1)
C(1)	7911(9)	2620(4)	1489(4)	31(2)
C(2)	6926(8)	3608(4)	759(4)	27(2)
C(3)	– 850(9)	3902(4)	4225(4)	31(2)
C(4)	– 1232(9)	4762(4)	3256(4)	30(2)
O(5)	6940(6)	7064(3)	1409(3)	49(1)
N(5)	3520(7)	8378(4)	1518(3)	37(1)
C(5)	5680(9)	7876(5)	1013(4)	38(2)
C(6)	2415(12)	7942(6)	2608(5)	60(2)
C(7)	2107(11)	9302(5)	989(5)	58(2)
H(N4a)	– 3471(83)	6013(40)	2798(38)	29(14)
H(N2a)	7726	4542	– 587	40
H(N2b)	9701	3559	– 291	38
H(N4b)	– 4129	5524	3954	84

$U_{eq} = 1/3$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Abbn. 1 und 2 zeigen die Numerierungsschemata von **1** und **2**. Die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabn. IV und V aufgelistet.

Bei **1**, dem Bis(oxamido)trisulfan, handelt es sich, wie die Umsetzung mit CuCl₂ zeigt, um einen vierzähligen Chelatliganden. Die Koordination erfolgt über die Amid-Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome, wodurch der in freier Form stark verdrehte Ligand (Abb. 3) in die Ebene gezwungen wird. Nur das mittlere Schwefelatom der S₃-Kette liegt nach der Komplexierung außerhalb dieser Ebene (Abb. 4). Inter-

Abb. 1. Bis(oxamido)trisulfan mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

Abb. 2. Bis(oxamido)trisulfankupfer(II) mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

Abb. 3. Räumliche Darstellung des Liganden, um die Verdrehung zu veranschaulichen.

Abb. 4. Intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Kupferkomplexen. Symmetriecode: $i) x+1, y, z$. Der Abstand Cu(i)–O1 beträgt 2,582 Å.

Tab. IV. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für Bis(oxamido)trisulfan.

S(1)–S(2)	2,040(1)	S(1)–N(1)	1,693(2)
S(2)–S(3)	2,045(1)	S(3)–N(3)	1,687(2)
O(1)–C(1)	1,214(3)	O(2)–C(2)	1,221(3)
O(3)–C(3)	1,219(3)	O(4)–C(4)	1,224(3)
N(1)–C(1)	1,348(3)	N(2)–C(2)	1,325(3)
N(3)–C(3)	1,341(3)	N(4)–C(4)	1,324(3)
C(1)–C(2)	1,535(3)	C(3)–C(4)	1,540(3)
S(2)–S(1)–N(1)	105,0(1)	S(1)–S(2)–S(3)	105,2(2)
S(2)–S(3)–N(3)	103,8(1)	S(1)–N(1)–C(1)	122,5(2)
S(3)–N(3)–C(3)	122,9(2)	O(1)–C(1)–N(1)	125,5(2)
O(1)–C(1)–C(2)	121,5(2)	N(1)–C(1)–C(2)	113,0(2)
O(2)–C(2)–N(2)	125,8(2)	O(2)–C(2)–C(1)	121,7(2)
N(2)–C(2)–C(1)	112,5(2)	O(3)–C(3)–N(3)	125,4(2)
O(3)–C(3)–C(4)	122,2(2)	N(3)–C(3)–C(4)	112,4(2)
O(4)–C(4)–N(4)	125,8(2)	O(4)–C(4)–C(3)	120,7(2)
N(4)–C(4)–C(3)	113,5(2)		

molekulare Cu–O-Wechselwirkungen führen zu einer Stapelung der Komplexe entlang der x-Achse. Das Kupferatom erhält dadurch die Koordinationszahl 5, wie man sie von dimeren Kupferkomplexen kennt [5] (Abb. 4).

Die Bindungsabstände Cu–N und Cu–O (äquatorial 1,949 Å bis 1,963 Å; axial 2,582 Å) entsprechen denen anderer Kupferkomplexe vergleichbarer Koordination [6].

Tab. V. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für Bis(oxamido)trisulfankupfer(II).

Cu–N(1)	1,963(4)	Cu–N(3)	1,949(4)
Cu–O(2)	1,949(3)	Cu–O(4)	1,962(3)
S(1)–S(2)	2,036(2)	S(1)–N(1)	1,715(4)
S(2)–S(3)	2,022(2)	S(3)–N(3)	1,704(4)
N(1)–C(1)	1,337(6)	N(2)–C(2)	1,303(6)
N(3)–C(3)	1,327(6)	N(4)–C(4)	1,292(6)
O(1)–C(1)	1,243(5)	O(2)–C(2)	1,264(5)
O(3)–C(3)	1,231(5)	O(4)–C(4)	1,266(5)
C(1)–C(2)	1,520(7)	C(3)–C(4)	1,529(7)
N(1)–Cu–N(3)	107,0(2)	N(1)–Cu–O(2)	82,7(1)
N(3)–Cu–O(2)	165,0(2)	N(1)–Cu–O(4)	168,5(1)
N(3)–Cu–O(4)	82,9(1)	O(2)–Cu–O(4)	86,5(1)
S(2)–S(1)–N(1)	99,0(1)	S(1)–S(2)–S(3)	104,9(1)
S(2)–S(3)–N(3)	99,4(2)	Cu–N(1)–S(1)	128,3(2)
Cu–N(1)–C(1)	114,6(3)	S(1)–N(1)–C(1)	115,9(3)
Cu–N(3)–C(3)	115,9(3)	Cu–N(3)–S(3)	126,8(2)
Cu–O(4)–C(4)	112,8(3)	S(3)–N(3)–C(3)	117,3(3)
N(1)–C(1)–C(2)	109,7(4)	Cu–O(2)–C(2)	113,2(3)
N(1)–C(1)–O(1)	128,4(4)	O(1)–C(1)–C(2)	121,8(4)
N(2)–C(2)–O(2)	122,8(4)	N(2)–C(2)–C(1)	118,5(4)
O(2)–C(2)–C(1)	118,6(4)	N(3)–C(3)–O(3)	129,2(5)
N(3)–C(3)–C(4)	109,4(4)	O(3)–C(3)–C(4)	121,0(4)
N(4)–C(4)–O(4)	122,7(4)	N(4)–C(4)–C(3)	118,7(4)
O(4)–C(4)–C(3)	118,5(4)		

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

- [1] R. Y. Wen, Diss. Abs **23**, 4121 (1963).
- [2] M. Carmack, I. W. Stapleton und R. Y. Wen, Org. Prep. and Proc. **1**, 4, 256 (1969).
- [3] A. P. Komin, R. W. Street und M. Carmack, J. Org. Chem. **40**, 2749 (1975).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXTL. An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures

from diffraction data. Universität Göttingen (FRG) (1983).

- [5] A. Vaciago und L. Zambonelli, J. Chem. Soc. A **1970**, 806.
- [6] W. E. Hatfield und R. Whyman, Trans. Met. Chem. **5**, 47 (1969).