Tetrakis-difluorooxoschwefelimidato-metallate(II), $[M(NSOF_2)_4]^{2-}$, (M = Hg, Co, Pd)

Tetrakis-difluorooxosulfurimidato-metallates(II), $[M(NSOF_2)_4]^{2-}$, (M = Hg, Co, Pd)

Rainer Eisenbarth und Wolfgang Sundermeyer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Z. Naturforsch. **33b**, 1194–1195 (1978); eingegangen am 17. Juli 1978

Tetrakis-difluorooxosulfurimidato-metallates(II)

Tetrakis-difluorooxosulfurimidato-metallates (II), $[M(NSOF_2)_4]^{2-}$, (M = Hg, Co, Pd) are prepared from $Hg(NSOF_2)_2$, $CoCl_2$ and $Pd(CH_3COO)_2$, respectively, by reaction with $(C_6H_5)_4PNSOF_2$ or $(C_6H_5)_4AsNSOF_2$.

Nachdem uns – als weiteren Hinweis auf die pseudohalogenidanaloge Reaktionsweise des $NSOF_2$-Anions – die Synthese des Tetrakis-difluorooxoschwefelimidato-borat-Ions, $[B(NSOF_2)_4]^-$ gelang [1], konnten wir nunmehr auch die ersten Anionenkomplexe von Übergangsmetallen darstellen, die ausschließlich mit $NSOF_2$-Gruppen koordiniert sind.

Bei der Umsetzung von $Hg(NSOF_2)_2$ [2] mit Tetraphenylphosphonium-difluorooxoschwefelimidat (**1**) [3] entsteht mit 60-proz. Ausbeute Bis-tetraphenylphosphonium-tetrakis-(difluorooxoschwefelimidato)-merkurat (**2**), das aus alkoholischer Lösung in nadelförmigen weißen Kristallen ausfällt. **2** wird

$$\underset{\mathbf{1}}{2(C_6H_5)_4PNSOF_2} + Hg(NSOF_2)_2 \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{[(C_6H_5)_4P]_2[Hg(NSOF_2)_4]}$$

insbesondere durch die exakte Analyse [4] als auch durch die Spektren belegt.

Tetraphenylarsonium-difluorooxoschwefelimidat (**3**) [3] reagiert mit Kobaltchlorid in wasserfreiem Methanol zu Bis-tetraphenyl-arsonium-tetrakis(difluoroschwefelimidato)-cobaltat (**4**). Dieses fällt in kornblumenblauen, nadelförmigen Kristallen mit 82%

$$\underset{\mathbf{3}}{4(C_6H_5)_4AsNSOF_2} + CoCl_2 \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{[(C_6H_5)_4As]_2[Co(NSOF_2)_4]} + 2(C_6H_5)_4AsCl$$

Ausbeute an. Aus Palladium(II)-acetat und **3** erhielten wir Bis-tetraphenylarsonium-tetrakis(difluorooxoschwefelimidato)-palladat (**5**) in Form von gelben, nadelförmigen Kristallen. Auch in den Fällen von **4** und **5** sind neben Spektren die Analysen ein Beleg für das Vorliegen der Verbindungen.

$$\underset{\mathbf{3}}{4(C_6H_5)_4AsNSOF_2} + PdOAc_2 \rightarrow \underset{\mathbf{5}}{[(C_6H_5)_4As]_2[Pd(NSOF_2)_4]} + 2(C_6H_5)_4AsOAc$$

Für **2** und **4** sind tetraedrische Strukturen zu erwarten. Röntgenstrukturanalysen, über die nach Abschluß gesondert berichtet wird [5], bestätigen für **4** die tetraedrische Anordnung, bei der die $NSOF_2$-Gruppen als Zweielektronendonatoren über den Stickstoff koordiniert sind. Der N–S-Abstand ist in **4** extrem kurz und nähert sich einer Bindungsordnung von drei. Die für **5** zu erwartende planare Struktur wird zur Zeit bestimmt [5].

Die beschriebenen und weitere reine Anionkomplexe bieten sich zur Kombination mit herkömmlichen Liganden der Komplexchemie der Übergangsmetalle an. Über einzelne Vertreter von Fe-, Mn- und Re-Carbonylen mit nur einem $NSOF_2$-Substituenten wurde bereits berichtet [6].

Experimentelles

a) Aus 1 g (2,5 mmol) $Hg(NSOF_2)_2$ in 5 ml trockenem Ethanol und 2,2 g (5 mmol) **1** fallen nach einigen Minuten nadelförmige Kristalle aus, die nach 24-stündiger Rekristallisation abgenutscht und am Hochvakuum getrocknet werden.

$[(C_6H_5)_4P]_2[Hg(NSOF_2)_4]$ (1279.66)

Ber. C 45,05 H 3,15 F 11,88 Hg 15,68 N 4,38,
Gef. C 44,94 H 3,16 F 11,9 Hg 15,31 N 4,31.
Ber. P 4,84 S 10,02,
Gef. P 4,81 S 9,72.

IR (KBr-Pressling):

3040 w, 1584 m, 1482 s, 1470 sh, 1438 vs, 1420 vs, 1340 w, 1317 w, 1180 s, 1112 vs, 1030 w, 1001 s, 762 s, 728 vs, 693 vs, 555 w, 530 vs, 488 w und 453 w, cm^{-1}.

^1H–NMR: Multiplett bei $\delta = 8$ ppm (CH_2Cl_2-Lsg.).

^{19}F–NMR: $\delta = -67{,}1$ ppm ($CFCl_3$ ext. Standard).

b) 0,13 g (1 mmol) $CoCl_2$ in 10 ml wasserfreiem Methanol werden bei Raumtemperatur mit 1,94 g (4 mmol) **3** in 20 ml Methanol umgesetzt und die ausfallenden Kristalle wie oben beschrieben isoliert.

$[(C_6H_5)_4As]_2[Co(NSOF_2)_4]$ (1225,9)

Ber. C 47,03 H 3,29 As 12,22 Co 4,81 F 12,4,
Gef. C 47,45 H 3,24 As 12,39 Co 4,80 F 12,2.
Ber. N 4,57 S 10,46,
Gef. N 4,57 S 10,44.

IR (KBr-Pressling):

3035 w, 1580 w, 1482 vs, 1440 vs, 1340 w, 1318 w, 1194 s, 1170 sh, 1088 s, 1029 w, 1002 s, 748 vs, 720 vs, 694 vs, 568 w, 490 w, 480 m, 468 s und 353 m, cm^{-1}.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Sundermeyer, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, *D-6900 Heidelberg*.

^{1}H–NMR: = 5,7 ppm (breit, in Aceton), Aceton-Signal ist nach 0 ppm verschoben.

^{19}F–NMR: = —24,5 ppm (breit, CF_3COOH ext. Standard). Durch den paramagnetischen Charakter der Verbindung ist die Aufnahme der NMR-Spektren schwierig [7], und es tritt eine erhebliche Linienverbreiterung und -verschiebung auf.

c) 0,1 g (0,45 mmol) $Pd(CH_3COO)_2$, gelöst in 10 ml wasserfreiem Methanol, werden mit in einer ebensolchen Menge Methanol gelösten 0,9 g (1,8 mmol) **3** umgesetzt und die Kristalle isoliert.

$[(C_6H_5)_4As]_2[Pd(NSOF_2)_4]$ (1273,36)

Ber. C 45,28 H 3,17 As 11,77 F 11,94 N 4,4,
Gef. C 45,34 H 3,18 As 11,80 F 11,8 N 4,41.
Ber. Pd 8,36 S 10,07,
Gef. Pd 8,40 S 10,08.

IR (KBr-Pressling):

3030 w, 1575 w, 1480 s, 1435 vs, 1400 vs, 1338 m, 1310 m, 1190 s, 1080 s, 1023 w, 999 s, 850 w, 740 vs, 687 vs, 540 w, 522 m, 477 s, 467 s, 400 w und 350 m, cm^{-1}.

^{1}H–NMR: Multiplett bei = 8,5 ppm (CH_2Cl_2-Lsg.).

^{19}F–NMR: = —69,9 ppm (in CH_2Cl_2, $CFCl_3$ ext. Standard).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Siebert, Heidelberg, danken wir für richtungsweisende Diskussionen.

[1] R. Eisenbarth u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. **90,** 226 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17,** 212 (1978).
[2] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. **82,** 931 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9,** 905 (1970).
[3] H. W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff u. W. Koch, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3,** 39 (1967).
[4] Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.
[5] H. Pritzkow, Heidelberg, pers. Mitteilung: 5600 unabhängige Diffraktometerdaten, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis R = 6,7%; Raumgruppe $P2_1/c$; a = 20,376; b = 14,329; c = 17,945; β = 92,26°; Z = 4.
[6] R. Mews u. O. Glemser, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973,** 823; M. Feser, Dissertation, Universität Göttingen 1974.
[7] G. Heckmann, Stuttgart, pers. Mitteilung.