

**Trithiooxalat als variabler Brückenligand – Kristall- und Molekülstruktur von  $\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphan)kupfer(I)]****P. Strauch\* und L. Golič**Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Ljubljana/Slowenien, Fakultät für Chemie und Chemische Technologie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1995.

*Professor Eberhard Hoyer zum 65. Geburtstag gewidmet***Inhaltsübersicht.** Trithiooxalat (trto) bietet als vielzähliger, chalcogenreicher Ligand aufgrund seiner Struktur und seines Donoratomsatzes vielfältige Koordinationsmöglichkeiten. Im Gegensatz zum entsprechenden Silber-Zweikernkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]_2(\text{trto})$ , der simultan side-on(S,S')/end-on(S',S'') koordiniert, liegt im Titelkomplex ausschließlich side-on(S,S' bzw. S'',O) Koordination unter Einbeziehung des SauerstoffDonoratoms vor.  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 (No. 2) mit  $a = 10,195(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,090(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,450(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116,10(2)^\circ$ ,  $\beta = 90,10(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101,49(2)^\circ$  und  $Z = 1$ . Der bezüglich seines Donoratomsatzes unsymmetrische Brückenligand ist um das Symmetriezentrum (Inversionszentrum) fehlgeordnet.**Trithiooxalate as Varying Bridging Ligand – Crystal and Molecular Structure of  $\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphane)copper(I)]****Abstract.** Due to its design, trithiooxalat (trto) as a multidentate, chalcogen-rich ligand allows different coordination possibilities. In contrast to the corresponding dinuclear silver complex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]_2(\text{trto})$ , which is side-on(S,S')/end-on(S',S'') coordinated, the title complex is exclusively side-on (S,S' and S'',O) coordinated involving the oxygen donor atom.  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  crystallizes in the triclinic space group P1 (No. 2) with $a = 10.195(2)$ ,  $b = 13.090(3)$ ,  $c = 13.450(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116.10(2)^\circ$ ,  $\beta = 90.10(2)^\circ$ ,  $\gamma = 101.49(2)^\circ$ , and  $Z = 1$ . The bridging ligand with its nonsymmetrical donor atom set is disordered around the centre of symmetry (inversion centre).**Keywords:** Trithiooxalate; Dinuclear Complex; Copper(I); Crystal Structure**Einleitung**

Aufgrund ihrer Topologie sind Thiooxalate als kleine vierzählige Liganden befähigt, verschiedenartige Koordinationsformen mit Metallzentren auszubilden [1]. Während, ähnlich wie beim schwefelfreien Oxalat [2], auch bei den Thiooxalaten die monodentate Koordination (bzw. bisonodentat als Brückenligand) die Ausnahme darstellt [3], sind in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt unterschiedliche Chelate denkbar. Offenbar aus Gründen der unterschiedlichen Ringspannung (Vierring/Fünfring) und infolge unterschiedlicher Bruttoüberlappung der an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale [4, 5] ist die side-on Koordination des Liganden unter Ausbildung von Chelatfünfringen gegenüber der end-on Koordination

unter Ausbildung von Chelatvierringen eindeutig bevorzugt. Die Tendenz zu Brückenchelaten und damit auch die Ausbildung von Koordinationspolymeren ist besonders bei den schwefelreichen Thiooxalaten 1,1-Dithiooxalat (i-dto), Trithiooxalat (trto) und Tetrathiooxalat (tto) zunehmend die Regel. Kürzlich konnten wir mit der Kristall- und Molekülstruktur von  $\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphan)silber(I)] erstmals simultane side-on/end-on (S, S'/S', S'') Koordination eines Thiooxalat-Liganden eindeutig belegen [5]. Der bezüglich seiner Bruttozusammensetzung entsprechende Kupfer(I)-Zweikernkomplex,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  **2**, über dessen Struktur wir hier berichten, weist demgegenüber wiederum ausschließlich side-on (S, S'/S'', O) Koordination auf.

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die prinzipiellen Koordinationsmöglichkeiten von Trithiooxalat (trto) als Chelatligand. Es ist zu erwarten, daß die Art des jeweils gebildeten Chelates maßgeblich von der Thiophilie des beteiligten Metallzentrums entsprechend dem HSAB-Konzept von Pearson [6] neben Ringspannungseffekten (Vierring/Fünfring) abhängen sollte.

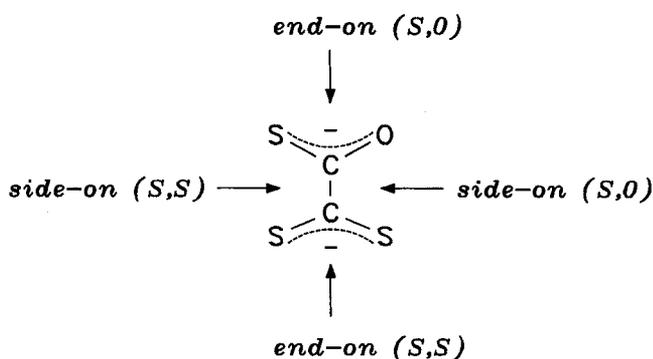


Abb. 1 Prinzipielle Koordinationsmöglichkeiten von Trithiooxalat als Chelatligand

Wie aus quantenchemischen Berechnungen [4] hervorgeht, ist bei derartigen Liganden die Bruttoüberlappung der für die Bindungsbildung verantwortlichen Molekülorbitale mit den entsprechenden Metallorbitalen für side-on Koordination geringfügig größer als für end-on Koordination. Demgegenüber zeigen ab-initio SCF Rechnungen [5], daß beim Trithiooxalat das Donorvermögen der drei hauptsächlich an den Schwefelatomen lokalisierten Donororbitale qualitativ über dem des entsprechenden, am Sauerstoff lokalisierten Donororbitals liegt. Dementsprechend ist die simultane side-on/end-on Koordination unter ausschließlicher Schwefelkoordination im Silber(I)-Zweikernkomplex **1** zwar ein Novum für Thiooxalate, aber aufgrund der Thiophilie von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Zentren nicht völlig überraschend. Im vorliegenden Kupfer(I)-Zweikernkomplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  **2** ist demgegenüber, wie schon früher vermutet [7, 8], erneut side-on/side-on Koordination unter Einbeziehung des Sauerstoffs zu beobachten.

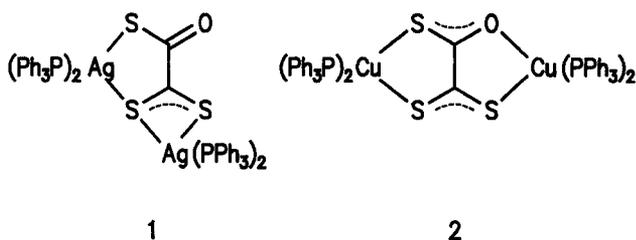


Abb. 2 Koordinationstypen side-on/end-on (S, S'/S', S'') im Silber(I)-Zweikernkomplex (1) und side-on/side-on (S, S'/S', O) im analogen Kupfer(I)-Komplex (2)

In Abbildung 2 sind die beiden auftretenden Koordinationstypen gegenübergestellt. Eine Unterscheidung des jeweils vorliegenden Koordinationstyps ist auch anhand der IR-Spektren möglich. Ein Vergleich der charakteristischen IR-Absorptionen des freien Liganden mit denen der beiden Zweikernkomplexe **1** und **2** (siehe Tabelle 1) zeigt für den side-on/end-on koordinierten Silberkomplex eine Verschiebung der C—S Valenzschwingungen gegenüber dem freien Liganden, was auf die Komplexbildung über die Schwefel-Donoratome des Brückenliganden hindeutet. Im Unterschied dazu bleibt die typische C—O Valenzschwingung des freien Liganden im Komplex **1** nahezu unverändert, was gegen die Einbeziehung des Sauerstoffatoms in die Koordination spricht. Für den Titelkomplex findet man im IR-Spektrum bathochrome Verschiebungen für die C—S und die C—O Valenzschwingungen aufgrund der Einbeziehung aller vier Donoratome des Liganden in die Koordination.

Tabelle 1 Schwingungsspektren von Kaliumtrithiooxalat,  $\text{K}_2(\text{trto})$ , und der Komplexe **1** und **2** [in KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ]

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]_2 \cdot (\text{trto})$ <b>1</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2 \cdot (\text{trto})$ <b>2</b>	$\text{K}_2(\text{trto})$ [9]	Zuordnung
3020	3020		$\nu\text{CH}(\text{Phenyl})$
1560	1540	1555	$\nu\text{CO}$
1465	1460		( $\text{Ph}_3\text{P}$ )
1425	1420		( $\text{Ph}_3\text{P}$ )
1170	1165		$\nu\text{CC}(\text{Phenyl})$
1140	1135	1126	$\nu\text{CC}$
1010	1010	1023	$\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$
810	820	836	$\nu\text{CS}$
730	730		$\text{CH}(\text{Phenyl})$
680	680		$\text{CH}(\text{Phenyl})$
		600	$\gamma\text{CCS}$
		550	$\nu\text{CS}$
		438	

## Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphan)kupfer(I)] **2** entspricht erwartungsgemäß den Strukturen der anderen side-on/side-on verbrückten Thiooxalat-Zweikernkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{tto})$  [10],  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{dto})$  [11],  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{i-dto})$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]_2(\text{i-dto})$  [5], bei denen jeweils zwei  $d^{10}$ -Metallzentren mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie durch den Thiooxalat-Brückenliganden symmetrisch verbunden werden.

Die Molekülstruktur ist „pseudoinversionssymmetrisch“ mit dem Inversionszentrum im Mittelpunkt der C—C-Bindungsachse des Brückenliganden, was durch die unsymmetrische Donoratomverteilung (S<sub>3</sub>O) im Trithiooxalat hervorgerufen wird, aber keinen signifikanten Einfluß auf die inversionssymmetrische Anordnung der Atome außerhalb der zentralen Brückeneinheit hat. Der im Symmetriezentrum liegende Brückenligand ist im vor-

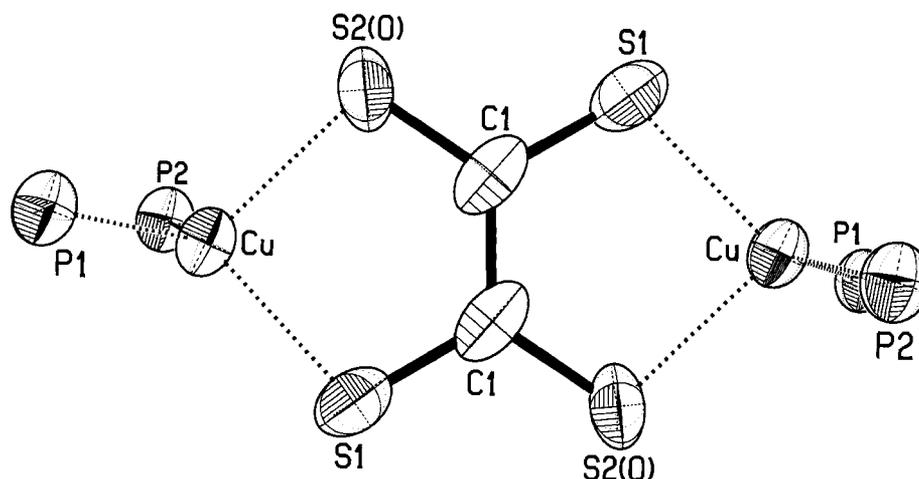


Abb. 3 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphan)kupfer(I)],  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  (2)

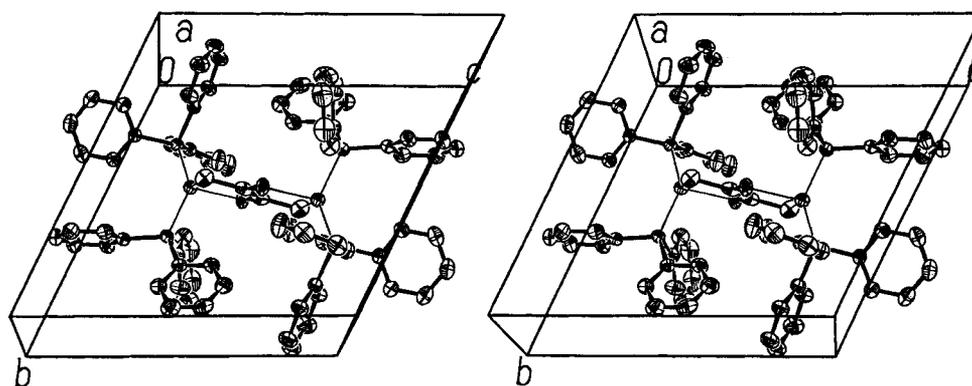


Abb. 4 Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von (2)

liegenden Komplex 2 um das Inversionszentrum fehlgeordnet. Die scheinbare Verzerrung der Struktur, wie sie auch aus der Richtung der Schwingungsellipsoide ersichtlich ist, und die mittlere Bindungslänge C1—S1 von 1,591 Å sind Ausdruck dieser Fehlordnung. Ebenso ist die scheinbar relativ lange C1—C1\* Einfachbindung (1,547 Å) vorrangig auf die Fehlordnung des Brückenliganden zurückzuführen. Auch ohne die Möglichkeit der direkten positionellen Zuordnung der Sauerstoff- und Schwefel-Donoratome ist die Identität der Verbindung unumstritten.

Bei der Diskussion der strukturellen Verhältnisse drängt sich ein Vergleich zu den im Donoratomset übereinstimmenden Trithiomolybdat-Mehrkernkomplexen auf. Während Trithiooxalat als Brückenligand bezüglich seiner Konformation flexibel ist (Drehung der C—C-Bindung), sind die Tetrachalkogenomolybdate strukturell auf eine tetraedrische Anordnung um das Molybdänzentrum fixiert. Dies führt offenbar zu veränderten Verhältnissen der unmittelbar an der koordinativen Bindung beteiligten Molekülorbitale des Brückenliganden Trithiomolybdat gegenüber dem entsprechenden Trithiooxalat, da sowohl im  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{MoS}_3\text{O})]$  [14] als auch im  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{MoS}_3\text{O})]$  [15] die Koordi-

nation ausschließlich über drei Schwefel ohne Einbeziehung des Sauerstoff-Donors erfolgt.

### Experimenteller Teil

**Kaliumtrithiooxalat,  $\text{K}_2(\text{trto})$** , wurde entsprechend der von *Meschede* und *Mattes* [9] beschriebenen Vorschrift synthetisiert. Das Ligandensalz kristallisiert zusammen mit KCl als stabiles Doppelsalz und ist problemlos zur Komplexsynthese einsetzbar.

**Chlorotris(triphenylphosphan)kupfer(I),  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}]$** . Zu einer Lösung von 50 mmol (13,1 g) Triphenylphosphan in 100 ml Methanol wird unter Rühren rasch eine Lösung von 10 mmol (1,75 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Methanol gegeben. Nach kurzzeitiger Braunfärbung der Lösung beginnt sich der Komplex als farbloses Kristallpulver in fast quantitativer Ausbeute abzuscheiden. Nach etwa einer Stunde werden die farblosen Kristalle abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex ist auf diesem Weg sicherer mit großer Reinheit herzustellen als auf dem alternativen Syntheseweg über Kupfer(I)-chlorid [8].

**$\mu$ -Trithiooxalato-bis[bis(triphenylphosphan)kupfer(I),  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})$  2**. Zu einer Lösung von 0,25 mmol (53 mg)  $\text{K}_2(\text{trto}) \times \text{KCl}$  in 50 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 0,5 mmol (430 mg)  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$  in 20 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Nach etwa 30 min wird die farbige orga-

**Tabelle 2** Röntgenographische Angaben zu  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})_2$ 

Kristallabmessungen (mm)	0,5 × 0,5 × 0,2
Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{OP}_4\text{S}_3$
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	1315,5
Raumgruppe	P1 (No. 2), triklin
Elementarzelle	a = 10,195(2) Å b = 13,090(3) Å c = 13,450(3) Å $\alpha = 116,10(2)^\circ$ $\beta = 90,10(2)^\circ$ $\gamma = 101,49(2)^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	1571(1)
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,404
verwendete Strahlung (λ)	MoKα (0,709300 Å)
Scan (Meßbereich)	ω-Scan (θ: 0–28°)
Zahl der gemessenen Reflexe	7533
Zahl der unabhängigen Reflexe	5832
mit I > 2,5σ (I)	
Temperatur [K]	293(1)
Strukturlösung	Pattersonmethode
Zahl der verfeinerten Parameter	387
R <sub>1</sub>	0,045
wR	0,052
Die Atomlagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen.	
verwendete Programme	XRAY-76 [16]

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})_2$ 

Bindungslängen [Å]			
Cu—P(1)	2.2688(7)	P(1)—C(11)	1.833(3)
Cu—P(2)	2.299(1)	P(1)—C(21)	1.832(4)
S(1)—Cu	2.2827(9)	P(1)—C(31)	1.828(3)
S(2)—Cu	2.339(2)	P(2)—C(41)	1.822(3)
O—C(1)	1.591(3)	P(2)—C(51)	1.828(3)
S(1)—C(1)	1.687(4)	P(2)—C(61)	1.830(2)
S(2)—C(1)	1.591(3)		
C(1)—C(1*)	1.547(4)		
Bindungswinkel [°]			
P(1)—Cu—S(1)	116.52(4)		
P(1)—Cu—P(2)	123.73(3)		
P(1)—Cu—S(2)	106.97(4)		
S(1)—Cu—P(2)	111.07(3)		
S(1)—Cu—S(2)	90.59(5)		
P(2)—Cu—S(2)	100.63(5)		
S(2)—C(1)—S(1)	115.9(2)		

nische Phase abgetrennt und filtriert. Die rotviolette Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wird mit dem gleichen Volumen Isopropanol versetzt und im Vakuum das Dichlormethan abgezogen. Der in Isopropanol unlösliche Komplex fällt dabei kristallin aus. Schmelzpunkt: 206–208 °C, rotviolette Kristalle; UV/vis,  $\lambda_{\text{max}}$  [ $\mu\text{m}^{-1}$ ](lg ε<sub>0</sub>): 1,35(3,94) bzw. 2,20(3,33). Die Elementaranalysenwerte stimmen mit der Zusammensetzung des angenommenen Komplexes überein.

Kristalle von Diffraktometerqualität wurden durch vorsichtiges Übersichten einer konzentrierten Lösung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Diisopropylether und mehrtägiges Stehenlassen unter Lichtausschluß erhalten.

**Tabelle 4** Atomkoordinaten und äquivalente anisotrope thermische Auslenkungsfaktoren der Nichtwasserstoffatome für  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\text{trto})_2$ 

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
S(1)	0.55977(7)	0.45778(8)	0.33354(7)	0.0478(4)
S(2)	0.7097(1)	0.5177(1)	0.5317(1)	0.043(2)
O	0.7097(1)	0.5177(1)	0.5317(1)	0.11(1)
Cu	0.34005(3)	0.44724(3)	0.28792(3)	0.0318(1)
P(1)	0.21566(6)	0.26805(5)	0.17088(5)	0.0301(2)
P(2)	0.31372(7)	0.61725(6)	0.28708(6)	0.0324(2)
C(1)	0.5655(3)	0.4960(2)	0.4710(3)	0.040(1)
C(11)	0.1991(3)	0.2296(2)	0.0222(2)	0.0328(9)
C(12)	0.1861(3)	0.3158(3)	−0.0082(3)	0.045(1)
C(13)	0.1709(4)	0.2914(4)	−0.1195(3)	0.056(2)
C(14)	0.1703(4)	0.1803(4)	−0.2013(3)	0.059(2)
C(15)	0.1828(5)	0.0933(4)	−0.1725(3)	0.062(2)
C(16)	0.1971(4)	0.1175(3)	−0.0612(3)	0.049(1)
C(21)	0.2682(3)	0.1414(2)	0.1692(2)	0.035(1)
C(22)	0.4001(3)	0.1313(3)	0.1501(3)	0.047(1)
C(23)	0.4416(4)	0.0315(3)	0.1395(3)	0.058(2)
C(24)	0.3525(4)	−0.0562(3)	0.1510(3)	0.058(1)
C(25)	0.2219(4)	−0.0461(3)	0.1717(3)	0.055(1)
C(26)	0.1790(3)	0.0520(3)	0.1807(3)	0.045(1)
C(31)	0.0414(3)	0.2484(2)	0.2039(2)	0.034(1)
C(32)	−0.0682(3)	0.2042(3)	0.1247(2)	0.041(1)
C(33)	−0.1985(3)	0.1978(3)	0.1569(3)	0.051(1)
C(34)	−0.2199(3)	0.2350(4)	0.2667(3)	0.055(2)
C(35)	−0.1123(4)	0.2773(4)	0.3461(3)	0.066(2)
C(36)	0.0184(3)	0.2848(4)	0.3147(3)	0.057(2)
C(41)	0.1586(3)	0.6589(3)	0.3406(2)	0.038(1)
C(42)	0.0455(3)	0.5720(3)	0.3218(3)	0.052(1)
C(43)	−0.0759(4)	0.5999(5)	0.3566(4)	0.067(2)
C(44)	−0.0862(4)	0.7129(5)	0.4114(4)	0.073(2)
C(45)	0.0255(5)	0.8008(4)	0.4320(5)	0.077(2)
C(46)	0.1482(4)	0.7747(3)	0.3967(4)	0.060(2)
C(51)	0.3101(3)	0.6264(2)	0.1553(2)	0.035(1)
C(52)	0.4253(3)	0.6203(3)	0.0987(3)	0.047(1)
C(53)	0.4224(4)	0.6183(3)	−0.0059(3)	0.055(1)
C(54)	0.3042(5)	0.6183(3)	−0.0560(3)	0.058(2)
C(55)	0.1895(4)	0.6232(3)	−0.0015(3)	0.056(2)
C(56)	0.1922(3)	0.6284(3)	0.1040(3)	0.044(1)
C(61)	0.4457(3)	0.7425(2)	0.3782(2)	0.036(1)
C(62)	0.4804(4)	0.7484(3)	0.4809(3)	0.053(1)
C(63)	0.5853(5)	0.8367(3)	0.5535(3)	0.063(2)
C(64)	0.6547(4)	0.9193(3)	0.5242(3)	0.058(1)
C(65)	0.6185(4)	0.9165(3)	0.4247(3)	0.059(1)
C(66)	0.5141(4)	0.8278(3)	0.3509(3)	0.049(1)

## Literatur

- [1] W. Dietzsch, P. Strauch, E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.* **121** (1992) 43
- [2] G. J. Kruger, *Inorg. Chim. Acta* **19** (1976) 151
- [3] H. Weber, R. Mattes, *Chem. Ber.* **112** (1979) 95
- [4] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6253
- [5] P. Strauch, W. Dietzsch, L. Golič, J. Sieler, A. Franke, I. Münzberg, K. Trübenbach, R. Kirmse, J. Reinhold, E. Hoyer, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 763
- [6] J. R. Pearson, *J. Chem. Am. Soc.* **107** (1985) 6253

- [7] *W. Dietzsch, A. Mewes, E. Hoyer*, Z. Chem. **28** (1988) 341  
[8] *S. J. Lippard, D. A. Ucko*, Inorg. Chem. **7** (1968) 1051  
[9] *R. Mattes, W. Stork, J. Kahlenberg*, Spectrochim. Acta. **33A** (1977) 643  
[10] *L. K. Hansen, J. Sieler, P. Strauch, W. Dietzsch, E. Hoyer*, Acta Chem. Scand. **A39** (1985) 571  
[11] *L. Golič, N. Bulc, W. Dietzsch*, Polyhedron **2** (1983) 1201  
[12] *A. Mewes*, Diplomarbeit, Universität Leipzig 1988  
[13] *W. Meschede, R. Mattes*, Chem. Ber. **109** (1976) 2510  
[14] *J. M. Charnock, S. Bristow, J. R. Nicholson, C. D. Garner, W. Clegg*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1987**, 303  
[15] *A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski*, Inorg. Chim. Acta **76** (1983) L245  
[16] *J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck*, The XRAY76 system, Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland USA (1990)

Anschr. d. Verf.:

Dr. P. Strauch  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Leipzig  
Talstraße 35  
D-04103 Leipzig

Prof. Dr. L. Golič  
Fakultät für Chemie und Chemische Technologie  
Universität Ljubljana  
Aškerčeva 5  
SI-61001 Ljubljana/Slovenien