

# Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Rhenium(VII)-chloronitrid Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_4\text{As}^+]_2[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})^{2-}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Reaction of Tetrasulfurtetranitride with Rhenium(VII)-chloronitride  
The Crystal Structure of  $[\text{Ph}_4\text{As}^+]_2[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})^{2-}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Jens Anhaus, Zafar A. Siddiqi und Herbert W. Roesky\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen/FRG

Jan W. Bats und Yalcin Elerman

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität,  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 11/FRG

Z. Naturforsch. **40b**, 740–744 (1985); eingegangen am 6. Februar 1985

Thionitrosyl Complexes, Rhenium(VII), Crystal Structure

The synthesis of  $[\text{Ph}_4\text{As}^+]_2[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})^{2-}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**) from the reaction of  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Cl}_4\text{ReN}$ , and  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  is reported.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is used as solvent. The reaction of  $\text{S}_4\text{N}_4$  with  $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$  similarly leads to the salt  $[\text{Ph}_4\text{As}^+][\text{Cl}_5\text{ReNS}^-]$  (**5**) in a smaller yield. **4** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ ,  $a = 10.434(2)$ ,  $b = 12.1454(6)$ ,  $c = 21.125(2)$  Å,  $\alpha = 81.210(6)$ ,  $\beta = 86.70(1)$ ,  $\gamma = 76.624(8)^\circ$ .

Seit einiger Zeit haben wir Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen, in denen Metalle hoher formaler Oxidationsstufen vorliegen, mit Schwefel-Stickstoff-Verbindungen intensiv untersucht [1]. Wir entdeckten hierbei die sechsgliedrigen Metall-Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen  $[(\text{Cl}_2\text{VS}_2\text{N}_3)_2]_x$  (**1**),  $[\text{Cl}_3\text{MoS}_2\text{N}_3]_2$  (**2**) und  $[\text{Cl}_3\text{WS}_2\text{N}_3]_2$  (**3**), welche sich formal vom  $\text{S}_3\text{N}_3^-$ -Ion ableiten. Die Strukturen dieser Verbindungen oder einiger ihrer Derivate sind kürzlich bestimmt worden [2]. Gemeinsames Strukturmerkmal ist die beinahe völlige Planarität der Ringe, durch die sie sich von den Phospho-dithiazinen unterscheiden [3]. Auch Dehnicke *et al.* haben kürzlich einige dieser Systeme dargestellt und kristallographisch untersucht [4].

In Fortführung dieser Arbeiten war es unser Ziel, ähnliche Verbindungen des Rheniums zu synthetisieren. Aussichtsreich hierzu erschienen Umsetzungen von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}$ . Wir mußten jedoch feststellen, daß hierbei nicht cyclische, sondern acyclische Rhenium(VII)-Verbindungen entstehen.

## Experimenteller Teil

Rheniumpentachlorid und Dirheniumheptoxid (Ventron GmbH, Karlsruhe, FRG) wurden wie erhalten eingesetzt.  $\text{Cl}_4\text{ReN}$  [5],  $\text{S}_4\text{N}_4$  [6] und  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  [7] haben wir nach Literaturangaben dargestellt. Tetraphenylarsoniumchlorid (Fluka AG, Buchs,

Schweiz) wurde vor dem Einsatz für 12 h auf  $140^\circ\text{C}$  im Vakuum erhitzt. Methylenchlorid und Hexan sind über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bzw. Na unter Rückfluß erhitzt und vor dem Einsatz destilliert worden. Alle Reaktionen und Operationen haben wir unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, d. h. in einer  $\text{N}_2$ -Trockenbox oder an einem Schutzgas-Arbeitsteil durchgeführt. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 180 Grating Infrared Spektrophotometer aufgenommen. Chemische Analysen wurden von Beller Mikroanalytisches Laboratorium mbH durchgeführt.

## Darstellung von

$[\text{Ph}_4\text{As}^+]_2[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})^{2-}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**)

2,56 g (7,48 mmol)  $\text{Cl}_4\text{ReN}$  und 1,38 g (7,48 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4$  wurden nacheinander in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingetragen und die Reaktionsmischung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein braunes Produkt bildete sich aus der tiefroten Lösung. Anschließend gibt man 3,13 g (7,48 mmol)  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$  zu und rührt weitere 12 h. Nach Filtration der rotbraunen Lösung wurde mit 70 ml Hexan überschichtet und 15 d bei  $-5^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es bildeten sich dunkelbraune Kristalle, die zur weiteren Reinigung noch zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert wurden. Ausbeute 2,6 g, Schmp.  $194^\circ\text{C}$ .

## Analyse

Ber. C 44,1 H 3,2 N 2,1 S 4,9 Cl 19,0,  
Gef. C 43,7 H 3,0 N 2,1 S 5,1 Cl 18,6.

Das IR-Spektrum zeigt für das Anion Banden bei 1270 s, 1222 s, 768 s, 351 sst,  $310\text{ cm}^{-1}$  st. Für Röntgenbeugungsmessungen haben wir Kristalle der Verbindung in Lindemann-Kapillaren fixiert und sie mit Wachs verschlossen.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0340–5087/85/0600–0740/\$ 01.00/0

*Darstellung von [Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>][Cl<sub>5</sub>ReNS<sup>-</sup>] (5)*

6,9 g (9,5 mmol) Re<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> und 3,5 g (19 mmol) S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> wurden in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Fällung wurde abfiltriert, mit 2×40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und für 10 h im Vak. getrocknet (Zers. 210 °C), Ausbeute 6,3 g. Massenspektrometrisch ließen sich die Ionen NS<sup>+</sup>, SCl<sup>+</sup>, NSCl<sup>+</sup>, S<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, SCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> und ReCl<sub>5</sub><sup>+</sup> registrieren. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1264 s, 1048 st, 942 m, 930 st, 740 m, 701 st, 633 s, 570 m, 536 m, 500 st, 457 sst, 410 m, 385 sst, 345 sst, 314 st, 301 cm<sup>-1</sup> st. Aus der Reaktionslösung konnte durch Einengen 1,4 g S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zurückisoliert werden. Das braune Produkt wurde mit 4 g (9,5 mmol) Ph<sub>4</sub>AsCl in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration der grünroten Lösung überschichtet man mit 150 ml Hexan und läßt die Mischung bei -5 °C 20 d stehen. Es scheiden sich rotorange, hexagonale Plättchen von **5** ab, die durch Abdekantieren der Mutterlauge, Waschen mit Hexan und Trocknen im Vak. isoliert werden; Schmp. 258 °C, Ausbeute 2,2 g. Das IR-Spektrum des Anions zeigte Banden bei 1268 m, 1212 m, 1199 m, 361 m, 298 cm<sup>-1</sup> vs.

*Analyse*

Ber. C 36,3 H 2,5 N 1,8 S 4,0 Cl 22,4,  
Gef. C 36,8 H 2,5 N 1,6 S 4,1 Cl 21,8.

Die Reaktion zwischen Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> oder S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt in unvollständigem Stoffumsatz zu dunkelbraunen Produkten, deren Extraktion mit Ph<sub>4</sub>AsCl-Lösung nach Überschichten nur ölige Produkte ergab, die sich auch durch wiederholtes Umfällen nicht ausreichend reinigen ließen. Die Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

*Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse von 4*

Ein dunkelbrauner Kristall mit den Abmessungen 0,13×0,25×0,52 mm wurde für die Messung verwendet. Die Gitterparameter ergaben sich aus den Winkelpositionen von 25 Reflexen und sind  $a = 10,434(2)$ ,  $b = 12,1454(6)$ ,  $c = 21,125(2)$  Å,  $\alpha = 81,210(6)$ ,  $\beta = 86,70(1)$ ,  $\gamma = 76,624(8)^\circ$ ,  $V = 2573,1(7)$  Å<sup>3</sup>. Die Struktur entspricht der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und  $D_c = 1,687$  g/cm<sup>3</sup>.

5143 Reflexe, davon 4784 unabhängige, wurden bis zu einem Grenzwinkel von  $2\theta = 40^\circ$  mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer gemessen. Drei wiederholt gemessene Standardreflexe ergaben eine Intensitätsabnahme von 6%. Die Daten wurden entsprechend normiert. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, die auf  $\psi$ -scans von 4 Reflexen basiert. Der maximale Korrekturfaktor

war 1,59. 4417 Reflexe mit  $I > 1\sigma(I)$  wurden für die Strukturbestimmung und -verfeinerung verwendet.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson und Fouriersynthesen.

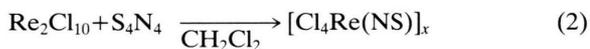
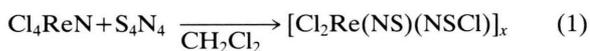
Eine Differenzsynthese zeigte fast alle H-Atome. Aus praktischen Gründen wurden die Positionen der H-Atome berechnet unter Annahme eines C-H-Abstandes von 0,98 Å und nicht verfeinert.

Die Kleinst-Quadrate-Verfeinerung auf F unter Verwendung einer Wichtung:  $w(F) = 1/[\sigma^2(F) + (0,015 F)^2]$  führte zu  $R = 0,028$  und  $wR = 0,028$ . Eine abschließende Differenzsynthese ergab keine signifikante Restdichte.

Atomare Streufaktoren und Korrekturfaktoren für anomale Dispersion sind Ref. [17] entnommen. Die Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem [18] durchgeführt\*.

**Ergebnisse und Diskussion**

Die Erwartung, daß durch die Umsetzung von Re<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> oder Cl<sub>4</sub>ReN mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Metalla-dithiatriazene gebildet werden, wie dies für ähnliche Reaktionen mit Vanadium, Molybdän und Wolfram gefunden worden war [1, 2], bestätigte sich nicht. Vielmehr entstanden entsprechende Chlorosulfonylnitren- und Thionitrosylkomplexe,



deren Reinigung von Nebenprodukten erst durch Umsetzen mit Ph<sub>4</sub>AsCl gelang. Wie sich im einzelnen die Verbindungen aus den Edukten gebildet haben, können wir zur Zeit noch nicht zweifelsfrei erklären. Es ist jedoch erwähnenswert, daß erstmals Thionitrosylkomplexe aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> gebildet worden sind. Derartige Komplexe sind bisher aus dem entsprechenden Metallnitrid und Schwefel (oder S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [8] oder durch Reaktion eines Übergangsmetallhalogenids mit S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> [9] synthetisiert worden.

Die Frage, warum Rhenium in seiner höchsten formalen Oxidationsstufe acyclische gegenüber cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen bevorzugt, läßt sich folgendermaßen beantworten. Die Metalla-dithiatriazene des Vanadiums, Molybdäns und Wolframs sind die stabilsten Produkte, die aus diesen Re-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51227, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

aktionen hervorgehen. Im Gegensatz dazu ist durch Arbeiten über Rhenium von Dehnicke [10] und Schrock [11] bekannt, daß dieses Element in seiner höchsten Oxidationsstufe bevorzugt acyclische Mehrfach-nitren-Bindungen ausbildet. Das Nachbar-element Osmium zeigt ein ähnliches Verhalten [12]. Für die Produktbildung zwischen  $S_4N_4$  und Rhenium(VII)-Verbindungen sollte wie für andere Übergangsmetalle entscheidend sein, wie das Metall die Koordinationszahl 6 und die 18-Elektronenkonfiguration erreicht. Hier scheinen acyclische Verbindungen begünstigt zu sein.

#### Die Kristallstruktur von 4

Die Struktur des  $[Cl_4Re(NS)(NSCl)]^{2-}$ -Ions ist in Abb. 1 gezeigt; Atomkoordinaten, Bindungswinkel und -längen sind in den Tabellen I und II zusammen-

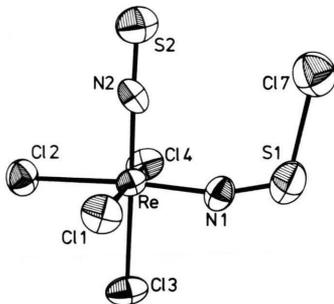


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des  $[Cl_4Re(NS)(NSCl)]^{2-}$ -Anions.

Tab. I. Parameter der Atomlagen und Mittelwert der anisotropen Temperaturfaktoren.

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
Re	0,39866(2)	0,36305(2)	0,26069(1)	3,012(5)
As1	0,15747(5)	0,09621(4)	0,59437(3)	3,51(1)
As2	0,22229(5)	0,15512(4)	0,00484(3)	2,98(1)
Cl1	0,4563(1)	0,1586(1)	0,26826(7)	4,08(4)
Cl2	0,2476(1)	0,3624(1)	0,17727(7)	4,54(4)
Cl3	0,5710(2)	0,3638(1)	0,17809(8)	4,96(4)
Cl4	0,3393(2)	0,5673(1)	0,23984(8)	4,87(4)
Cl5	0,0352(2)	0,2798(2)	0,7836(1)	8,03(6)
Cl6	0,1465(2)	0,4770(2)	0,7791(1)	11,04(8)
S1	0,5930(2)	0,3672(1)	0,37794(9)	5,76(5)
Cl7	0,4562(2)	0,3716(2)	0,46465(9)	6,66(5)
S2	0,1623(2)	0,3664(1)	0,37098(9)	5,50(5)
N1	0,5274(4)	0,3640(3)	0,3202(2)	3,8(1)
N2	0,2668(4)	0,3616(3)	0,3221(2)	3,2(1)
C1	0,2598(6)	0,0369(5)	0,5237(3)	3,4(1)
C2	0,3265(6)	0,1075(5)	0,4834(3)	4,3(2)
C3	0,3926(6)	0,0681(6)	0,4303(3)	4,9(2)

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
C4	0,3943(7)	-0,0387(6)	0,4175(3)	5,1(2)
C5	0,3300(7)	-0,1105(5)	0,4579(3)	4,9(2)
C6	0,2625(6)	-0,0720(5)	0,5116(3)	4,1(2)
C7	0,0113(6)	0,2127(5)	0,5607(3)	3,9(2)
C8	-0,0721(7)	0,2749(6)	0,6026(4)	5,6(2)
C9	-0,1783(7)	0,3631(6)	0,5778(4)	6,7(2)
C10	-0,1960(7)	0,3859(6)	0,5124(4)	7,0(2)
C11	-0,1128(7)	0,3245(6)	0,4719(4)	5,8(2)
C12	-0,0071(6)	0,2357(5)	0,4959(3)	4,7(2)
C13	0,2577(6)	0,1690(5)	0,6414(3)	3,8(2)
C14	0,3116(6)	0,1169(5)	0,6989(3)	4,2(2)
C15	0,3893(6)	0,1715(6)	0,7296(4)	5,4(2)
C16	0,4131(7)	0,2724(6)	0,7012(4)	6,4(2)
C17	0,3612(8)	0,3234(6)	0,6433(4)	7,3(2)
C18	0,2824(8)	0,2714(6)	0,6131(4)	6,5(2)
C19	0,0962(6)	-0,0250(5)	0,6457(3)	3,5(2)
C20	0,1848(6)	-0,1171(5)	0,6777(3)	3,8(2)
C21	0,1409(6)	-0,2070(5)	0,7128(3)	4,5(2)
C22	0,0056(7)	-0,2044(5)	0,7153(3)	5,1(2)
C23	-0,0816(6)	-0,1148(6)	0,6829(4)	5,1(2)
C24	-0,0378(6)	-0,0238(5)	0,6482(3)	4,7(2)
C25	0,2164(5)	0,0723(4)	-0,0633(3)	3,3(1)
C26	0,3336(6)	0,0105(5)	-0,0874(3)	4,4(2)
C27	0,3320(6)	-0,0588(5)	-0,1327(3)	5,1(2)
C28	0,2130(7)	-0,0675(5)	-0,1543(3)	5,5(2)
C29	0,0957(6)	-0,0051(5)	-0,1317(3)	5,3(2)
C30	0,0977(6)	0,0641(5)	-0,0856(3)	4,3(2)
C31	0,3556(5)	0,2402(4)	-0,0183(3)	3,2(1)
C32	0,4294(5)	0,2659(4)	0,0272(3)	3,9(1)
C33	0,5178(6)	0,3351(5)	0,0068(3)	4,9(2)
C34	0,5280(6)	0,3775(5)	-0,0564(3)	4,7(2)
C35	0,4523(6)	0,3534(5)	-0,1011(3)	4,6(2)
C36	0,3664(5)	0,2830(5)	-0,0821(3)	4,1(1)
C37	0,2557(5)	0,0443(4)	0,0801(3)	3,1(1)
C38	0,2515(5)	-0,0686(4)	0,0751(3)	3,6(1)
C39	0,2647(6)	-0,1494(4)	0,1290(3)	4,4(2)
C40	0,2837(6)	-0,1207(5)	0,1873(3)	4,8(2)
C41	0,2921(6)	-0,0102(5)	0,1924(3)	4,6(2)
C42	0,2758(5)	0,0723(4)	0,1389(3)	3,8(1)
C43	0,0577(5)	0,2631(4)	0,0135(3)	3,3(1)
C44	0,0093(6)	0,3375(5)	-0,0395(3)	4,7(2)
C45	-0,1072(6)	0,4194(5)	-0,0343(3)	5,5(2)
C46	-0,1693(6)	0,4255(5)	0,0238(4)	5,6(2)
C47	-0,1211(6)	0,3519(6)	0,0771(3)	5,9(2)
C48	-0,0057(6)	0,2699(5)	0,0721(3)	4,9(2)
C49	0,0147(8)	0,4241(6)	0,7582(4)	7,6(2)

gefaßt. Die Koordinationsgeometrie um das Zentralatom läßt sich als verzerrt oktaedrisch bezeichnen. Das Ion weist einige auffällige Strukturmerkmale auf. Vier Chloratome, eine NS- sowie eine NSCl-Gruppe, letztere in *cis*-Anordnung, sind an das Rheniumatom gebunden. Die Metall-Chlor-Abstände, welche in *trans*-Stellung zu den NS- und NSCl-Liganden größer sind (2,43 Å) als in *cis*-Stellung zu diesen (2,39 Å), äußern sich in einem merklichen *trans*-Effekt beider Schwefel-Stickstoff-Liganden. Die Me-

Tab. II. Abstände (Å) und Winkel (°) des Anions.

Re–Cl(1)	2,398(1)	Re–N(2)	1,837(4)
Re–Cl(2)	2,433(1)	S(1)–N(1)	1,443(4)
Re–Cl(3)	2,433(1)	S(1)–Cl(7)	2,256(2)
Re–Cl(4)	2,391(1)	S(2)–N(2)	1,456(4)
Re–N(1)	1,894(4)		
Cl(1)–Re–Cl(2)	87,20(5)	Cl(3)–Re–Cl(4)	89,39(5)
Cl(1)–Re–Cl(3)	86,38(5)	Cl(3)–Re–N(1)	87,21(13)
Cl(1)–Re–Cl(4)	173,24(5)	Cl(3)–Re–N(2)	178,97(12)
Cl(1)–Re–N(1)	92,66(12)	Cl(4)–Re–N(1)	92,40(12)
Cl(1)–Re–N(2)	93,24(11)	Cl(4)–Re–N(2)	90,89(11)
Cl(2)–Re–Cl(3)	87,96(5)	N(1)–Re–N(2)	93,77(17)
Cl(2)–Re–Cl(4)	87,38(5)	N(1)–S(1)–Cl(7)	112,57(19)
Cl(2)–Re–N(1)	175,17(13)	Re–N(1)–S(1)	163,46(29)
Cl(2)–Re–N(2)	91,06(12)	Re–N(2)–S(2)	177,09(25)

tall-Chlor-Abstände sind verhältnismäßig groß; vergleichbare Daten sind lediglich für das mit **4** verwandte Ion  $[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NSCl})_2]^-$  bekannt [13].

Das wichtigste Strukturmerkmal ist die ungewöhnliche Bindungssituation, die insbesondere in den Abständen Re–N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>–S<sub>1</sub> und S<sub>1</sub>–Cl<sub>7</sub> zum Ausdruck kommt. Der Chlorosulfonylnitren-Ligand =N<sub>1</sub>–S<sub>1</sub>–Cl<sub>7</sub> weist mit 1,894 Å einen etwas geringeren Bindungsgrad zum Metall auf als der  $\equiv\text{N}^+-\bar{\text{S}}^-$ -Ligand (Re–N<sub>2</sub> = 1,837 Å). Beide Abstände lassen auf eine Doppelbindung schließen [13]. Die Schwefel-Stickstoff-Abstände N<sub>1</sub>–S<sub>1</sub> und N<sub>2</sub>–S<sub>2</sub> sind mit 1,443 bzw. 1,456 Å nur wenig größer als im Thiazylkation NS<sup>+</sup> [14], in dem formal eine Dreifachbindung vorliegt. Aus diesen Daten läßt sich interpretieren, daß ein beträchtlicher Teil der bindenden  $\pi$ -

Elektronendichte vom Metall zu beiden Schwefel-Atomen verschoben wird. Damit verbunden ist eine Lockerung der S–Cl-Einfachbindung, deren Abstand mit 2,256 Å um *ca.* 0,16 Å länger ist, als er für „normale“ Chlorosulfonylnitrenkomplexe bisher gefunden worden ist [13, 15].

Zum Vergleich kann man den isoelektronischen Osmium(VIII)-Komplex  $[\text{Cl}_4\text{Os}(\text{NS})(\text{NSCl})^-]$  [16] heranziehen. Die Verbindung besitzt ebenfalls zwei Os–N-Abstände von 1,83 und 1,84 Å, kurze S–N-Abstände von 1,46 Å und eine lange S–Cl-Einfachbindung ( $d(\text{S}–\text{Cl}) = 2,27$  bzw. 2,28 Å). Noch deutlicher als für das Ion  $[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})_2]^{2-}$  wird für das Osmium-Anion ersichtlich, daß die =NSCl und  $\equiv\text{N}^+-\bar{\text{S}}^-$ -Liganden strukturell fast völlig angeglichen werden, so daß man eine  $\pi$ -Elektronenumordnung zwischen den Liganden über das Zentralatom annehmen muß.

Der S<sub>2</sub>–Cl<sub>7</sub>-Abstand von 3,761 Å schließt eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen aus. Die Kristallpackung zeigt schwache Wechselwirkungen der Cl-Atome des Anions mit H-Atomen der Kationen und des Lösungsmittels (Cl···H-Abstände 2,7–2,9 Å).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise. Die Herren Z. A. S. und Y. E. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Stipendien.

- [1] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1207; H. W. Roesky, J. Anhaus und W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **23**, 75 (1984); J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak, H. W. Roesky und H. Lueken, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1722 (1984).
- [2] J. Anhaus, P. G. Jones, M. Noltemeyer, W. Pinkert, H. W. Roesky und G. M. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta Lett.*, im Druck.
- [3] J. Weiss, *Acta Crystallogr.* **B33**, 2272 (1977); N. Burford, T. Chivers, A. W. Cordes, W. G. Laidlaw, M. C. Noble, R. T. Oakley und P. N. Swepston, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1282 (1982).
- [4] A. Berg, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Chemiker-Ztg.* **108**, 292 (1984); J. Hanich, M. Krestel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1686 (1984).
- [5] W. Liese, K. Dehnicke, J. Walker und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **34b**, 693 (1979).
- [6] M. Villena-Blanco und W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **9**, 98 (1967).
- [7] W. L. Jolly und K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **9**, 102 (1967).
- [8] J. Chatt und J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 508; M. J. Wright und W. Griffith, *Trans. Met. Chem.* **7**, 53 (1982); M. W. Bishop, J. Chatt und J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1; M. W. Bishop, J. Chatt und J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 780.
- [9] K. K. Pandey und U. C. Agarwala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 231 (1980); K. K. Pandey, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **39b**, 590 (1984); J. W. Bats, K. K. Pandey und H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2081; B. W. S. Kolthammer und P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2247 (1978); H. W. Roesky und K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **26**, 337 (1983).
- [10] W. Hiller, J. Mohyla, J. Strähle, H. G. Hauck und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 72 (1984).
- [11] D. S. Edwards, L. V. Biondi, J. W. Ziller, M. R. Churchill und R. R. Schrock, *Organometallics* **2**, 1505 (1983).

- [12] A. O. Chong, K. Oshima und K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3420 (1977).
- [13] U. Müller, W. Kafitz und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **501**, 69 (1983).
- [14] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **37B**, 548 (1981).
- [15] U. Kynast, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 26 (1984).
- [16] R. Weber, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **504**, 13 (1983).
- [17] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV (1974).
- [18] SDP: Structure Determination Package. Enraf-Nonius, Delft (1982).