

Synthese und Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$

Synthesis and Crystal Structure of $\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$

Stefan Vogler, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **44b**, 1509–1512 (1989); eingegangen am 4. August 1989

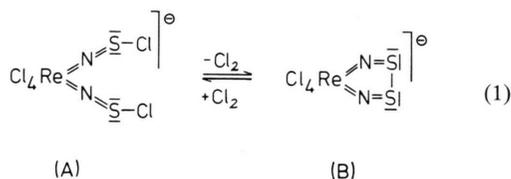
Cyclothiazeno Complex of Rhenium, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

$\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$ has been prepared by the reaction of $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{NSCl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ with sodium fluoride in acetonitrile suspension. The compound forms black crystals, which were characterized by IR spectroscopy as well as by an X-ray structure determination.

Space group $\text{P}2_1/c$, $Z = 4$, 2525 observed unique reflexions, $R = 0.053$. Lattice dimensions at 20°C : $a = 1277.4(3)$, $b = 713.2(3)$, $c = 2860.8(4)$ pm, $\beta = 97.20(3)^\circ$. The compound consists of PPh_4^+ and $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ ions, in which the rhenium atom is surrounded octahedrally by two fluorine atoms, two chlorine atoms, and by the nitrogen atoms of a ReN_2S_2 five-membered ring, the fluorine ligands being in *trans* position to the N atoms. The bond lengths ReN (172; 177 pm) and NS (155; 160 pm) are in the range of double bonds, the S–S bond is relatively long (243 pm).

1. Einleitung

Bis-chlorthionitreno-Komplexe des Rheniums (A) [1, 2] stehen über die Redox-Beziehung (1) mit den planare Fünfringe aufweisenden Cyclothiazenokomplexen (B) in Beziehung:



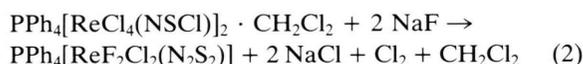
Strukturelle Kennzeichen der Verbindungen des Typs (B) sind Bindungsabstände ReN und SN , die etwa Doppelbindungen entsprechen, während die S–S-Bindungslänge mit etwa 260 pm auffallend lang ist. Aus MO-Rechnungen geht aber eindeutig hervor, daß es sich um heterocyclische Verbindungen und nicht um „offene“ Di-thionitrosyl-Derivate handelt [3]. Kristallographisch untersuchte Beispiele sind $\text{PPh}_3\text{Cl}[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ [4], $\text{AsPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$, $\text{PPh}_4[\text{ReBr}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ [5], $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ [6] und das ein Ionenpaar bildende $[\text{Na-15-Krone-5}][\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ [6]. Fluoroderivate waren dagegen bisher nicht bekannt. Wir berichten im folgenden über ein erstes Beispiel.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. Kurt Dehnicke.

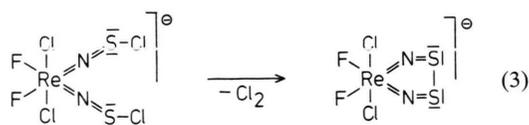
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1200–1509/\$ 01.00/0

2. Synthese und IR-Spektrum von $\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$

Wir erhielten diese Verbindung in Form schwarzer, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumfluorid auf den Chlorthionitrenokomplex $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{NSCl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [1] in siedendem Acetonitril:



Es gelingt selbst bei längerdauernder Reaktionsführung nicht, auch noch die restlichen beiden Chlorliganden am Rheniumatom gegen Fluoroliganden auszutauschen. Reaktion (2) liegt zugleich die zum ReN_2S_2 -Fünfring führende Chlorabspaltung von den beiden NSCl -Gruppen des Chlorthionitrenokomplexes zugrunde. Wir vermuten, daß Acetonitril als Reduktionsmittel fungiert. Versuche, durch direkte Einwirkung von Natriumfluorid auf den Cyclothiazenokomplex $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ in siedendem Acetonitril zu dem Fluoroderivat von Gl. (2) zu gelangen, schlugen fehl. Wir schließen daraus, daß Reaktion (2) eine Zweistufenreaktion ist, bei der zunächst die Fluorierungsreaktion in den *trans*-Positionen zu den Chlorthionitrenliganden erfolgt und erst dann die reduktive Ringschlußreaktion abläuft:



Im IR-Spektrum beobachten wir im Einklang mit der Erwartung für die kristallographisch für das $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion ermittelte lokale (angenäherete) C_{2v} -Symmetrie zwei ReF_2 -Valenzschwingungen bei 550 und 510 cm^{-1} , die den Rassen B_1 und A_1 zugeordnet werden können. In dem Rhenium-dinitrosyl-Komplex [Na-15-Krone-5][$\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{NO})_2$], in dem die beiden F-Atome in den *trans*-Positionen zu den Nitrosylliganden angeordnet sind, liegen die beiden ReF_2 -Valenzschwingungen mit 568 und 556 cm^{-1} in einem vergleichbaren Frequenzbereich [7]. Eine ReCl -Valenzschwingung tritt als starke Absorption bei 320 cm^{-1} auf, was etwa den Verhältnissen des IR-Spektrums von $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$ [5] entspricht. Dagegen werden die charakteristischen Banden des ReN_2S_2 -Fragmentes im wesentlichen durch Absorptionen des PPh_4^+ -Ions überdeckt; Einzelheiten hierüber siehe [8].

3. Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturklärung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54020, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

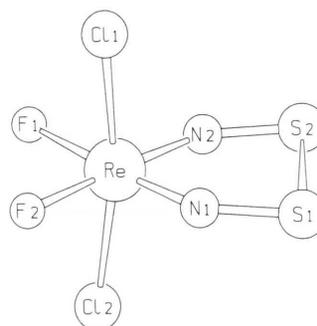


Abb. 1. Wiedergabe des $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ions.

Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1/\text{c}$
Meßtemperatur	20 °C
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1277,4(3) pm <i>b</i> 713,3(3) pm <i>c</i> 2860,8(4) pm β 97,20(3)°
Zellvolumen	<i>V</i> 2585,9 · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	<i>Z</i> 4
Dichte	ρ_x 1,866 g/cm ³
Meßgerät	CAD4, ENRAF-NONIUS
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Meßbereich	θ 3–24°
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	2525
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	C isotrop, Rest anisotrop
H-Atomlagen	berechnet in idealen Positionen und in Strukturfaktorrechnung einbezogen
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> 0,053 <i>R</i> _w 0,060
Verwendete Programme	VAXSDP [13], SCHAKAL-8b [14]
Verwendeter Rechner	Micro VAX 3500

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

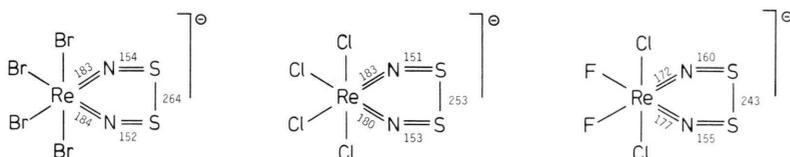
Die Verbindung besteht aus PPh_4^+ -Kationen und Anionen $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$, in denen das Rheniumatom Bestandteil eines ebenen ReN_2S_2 -Fünfringes ist (Abb. 1). In den *trans*-Positionen zu den N-Atomen der ReN_2S_2 -Einheit befinden sich die beiden Fluorliganden mit $\text{Re}-\text{F}$ -Abständen von 193(1) pm; beide Bindungen sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang. Im Vergleich zu ungeladenen Rheniumfluoriden sind sie deutlich länger. Im ReOF_4 , das ein über Fluorobrücken *cis*-verknüpftes Kettenpolymer bildet, werden für die terminalen $\text{Re}-\text{F}$ -Bindungen 185–188(4) pm angegeben [9], im $\text{ReF}_5(\text{NF})$ werden für die äquatorialen $\text{Re}-\text{F}$ -Bindungen Abstände von 182–183(1) pm gemessen, während das dem *trans*-Einfluß der $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{F}$ -Grup-

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion.

Re–Cl(1)	236,8(4)	Re–N(2)	177(1)
Re–Cl(2)	237,8(4)	N(1)–S(1)	160(1)
Re–F(1)	192,9(9)	N(2)–S(2)	155(1)
Re–F(2)	193(1)	S(1)–S(2)	242,9(7)
Re–N(1)	172(1)		
Cl(1)–Re–Cl(2)	169,4(3)	Cl(2)–Re–N(2)	94,9(4)
Cl(1)–Re–F(1)	87,2(3)	F(1)–Re–F(2)	90,8(4)
Cl(1)–Re–F(2)	85,6(4)	F(1)–Re–N(1)	174,0(5)
Cl(1)–Re–N(1)	94,1(4)	F(1)–Re–N(2)	94,4(5)
Cl(1)–Re–N(2)	93,6(4)	F(2)–Re–N(1)	95,2(5)
Cl(2)–Re–F(1)	86,0(3)	F(2)–Re–N(2)	174,7(5)
Cl(2)–Re–F(2)	86,5(4)	N(1)–Re–N(2)	79,8(6)
Cl(2)–Re–N(1)	93,5(4)		
S(2)–S(1)–N(1)	86,3(5)	Re–N(1)–S(1)	143,4(8)
S(1)–S(2)–N(2)	86,7(5)	Re–N(2)–S(2)	143,6(8)

pe unterliegende F-Atom eine Re–F-Bindungs-länge von 186,0(8) pm aufweist [10]. Noch etwas längere Re–F-Bindungen als im $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion haben wir unlängst im $[\text{Na-15-Krone-5}][\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{NO})_2]$ mit 196,5(4) pm beobachtet; allerdings liegt hier ein Ionenpaar mit NaF_2 -Re-Kontakten vor [7]. Die beiden axial angeordneten Chloratome im $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion ergänzen die verzerrt oktaedrische Umgebung am Rheniumatom mit Re–Cl-Abständen von 236,8(4) bzw. 237,8(4) pm. Sie entsprechen völlig den Re–Cl-Bindungs-längen im $[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion, für das Re-Cl-Abstände von 237–238 pm gemessen wurden [4–6].

Vergleicht man die Bindungsparameter der Reihe $[\text{ReBr}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-/[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-/[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$, so ergibt sich eine systematische Abhängigkeit von der Elektronegativität der am Rheniumatom gebundenen Halogenatome (Zahlenwerte in pm):



Besonders auffällig ist die Spannweite der S–S-Bindungs-länge. Während sie im $[\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ mit 259(2) pm für das AsPh_4^+ -Salz [5] bzw. mit 253,0(2) pm für das PPh_3Cl^+ -Salz [4] etwa der *trans*-annularen S–S-Bindung im S_4N_4 -Molekül (258 pm [11]) entspricht, erreicht sie im Bromokomplex 264(1) pm [5]. Im $[\text{Na-15-Krone-5}][\text{ReCl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]$, in

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter B_{eq} [10^4 pm^2].

Atom	x	y	z	B_{eq}
Re	0,16781(5)	0,3369(1)	0,36952(2)	3,40(1)
Cl1	0,0016(3)	0,3110(8)	0,3229(2)	5,7(1)
Cl2	0,3299(4)	0,3038(9)	0,4196(2)	6,1(1)
S1	0,1509(4)	0,7713(8)	0,3877(2)	5,2(1)
S2	0,2288(4)	0,7013(8)	0,3165(2)	5,0(1)
P1	0,3155(3)	–0,0317(7)	0,1217(1)	3,04(8)
F1	0,2083(7)	0,113(1)	0,3384(3)	4,4(2)
F2	0,1055(8)	0,188(2)	0,4151(4)	6,5(3)
N1	0,1395(9)	0,550(2)	0,3936(4)	3,5(3)
N2	0,2193(9)	0,492(2)	0,3297(4)	3,2(3)
C11	0,233(1)	0,117(2)	0,1519(4)	2,7(3)*
C12	0,221(1)	0,083(2)	0,1992(5)	3,4(3)*
C13	0,153(1)	0,208(3)	0,2206(6)	4,7(4)*
C14	0,101(1)	0,354(3)	0,1951(5)	4,4(3)*
C15	0,115(1)	0,382(3)	0,1477(6)	4,6(4)*
C16	0,182(1)	0,266(2)	0,1271(5)	3,7(3)*
C21	0,241(1)	–0,171(2)	0,0774(4)	2,9(2)*
C22	0,133(1)	–0,130(3)	0,0633(5)	4,3(3)*
C23	0,079(1)	–0,241(3)	0,0265(6)	5,2(4)*
C24	0,130(1)	–0,382(3)	0,0065(6)	4,7(4)*
C25	0,238(1)	–0,424(3)	0,0211(6)	5,1(4)*
C26	0,291(1)	–0,318(3)	0,0575(5)	4,0(3)*
C31	0,4028(9)	0,117(2)	0,0947(4)	2,4(2)*
C32	0,408(1)	0,108(2)	0,0461(5)	3,6(3)*
C33	0,480(1)	0,231(3)	0,0270(6)	4,3(3)*
C34	0,547(1)	0,356(3)	0,0565(5)	4,0(3)*
C35	0,540(1)	0,356(3)	0,1051(5)	3,9(3)*
C36	0,466(1)	0,239(2)	0,1236(5)	3,7(3)*
C41	0,389(1)	–0,188(2)	0,1614(5)	3,1(3)*
C42	0,500(1)	–0,189(2)	0,1679(5)	3,3(3)*
C43	0,554(1)	–0,317(3)	0,1987(5)	3,8(3)*
C44	0,501(1)	–0,442(3)	0,2234(5)	3,9(3)*
C45	0,389(1)	–0,446(3)	0,2178(5)	4,1(3)*
C46	0,334(1)	–0,319(3)	0,1863(5)	3,7(3)*

Die mit * gekennzeichneten Atomlagen wurden nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Bei den anisotrop verfeinerten Atomlagen finden sich die isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren gemäß der Formel $B_{\text{eq}} = 4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{13}ac \cos \beta]$.

dem allerdings wegen der Ionenpaarbildung (kurze $\text{Na} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte) besondere Verhältnisse vorliegen, ist sie sogar auf 270,4(5) pm gedehnt [6]. Dagegen ist sie im $[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ion auf 242,9(7) pm verkürzt, was etwa dem S–S-Bindungsabstand im $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (239 pm [12]) entspricht. Parallel mit der Verkürzung der S–S-Bindungs-länge in den

$[\text{ReX}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ -Ionen geht auch eine Abstandsverringering der Re–N-Bindungen einher, während die S=N-Abstände hiervon nur wenig beeinflusst werden. Zum näheren Verständnis dieser Situation vgl. die MO-Rechnungen von Kersting und Hoffmann [3].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über P_4O_{10} destilliert. Natriumfluorid wurde durch Glühen i. Vak. entwässert. $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{NSCl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhielten wir wie beschrieben [1] aus Rheniumpentachlorid und Trithiazylchlorid in POCl_3 und anschließende Umsetzung des zunächst entstandenen $[\text{ReCl}_3(\text{NSCl})_2 \cdot \text{POCl}_3]$ mit PPh_4Cl in CH_2Cl_2 . Das IR-Spektrum wurde mittels eines Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibung.

$\text{PPh}_4[\text{ReF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{S}_2)]$

Man erhitzt eine Lösung von 2,23 g $\text{PPh}_4[\text{ReCl}_4(\text{NSCl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2,44 mmol) in 50 ml Acetonitril mit überschüssigem Natriumfluorid (18,8 mmol) insgesamt 3 h am Rückfluß. Nach dem Absitzen von entstandenem NaCl und unumgesetztem NaF wird filtriert und die Lösung ruhiggestellt. Eine geringe Menge hellbraune Blättchen werden abfiltriert, die Lösung auf 30 ml eingeeengt und wiederum ruhiggestellt. Es entstehen schwarze Kristalle der Titelverbindung, die man filtriert, mit wenig kaltem Acetonitril wäscht und i. Vak. trocknet. Ausbeute 30%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PS}_2\text{F}_2\text{Cl}_2\text{Re}$ (726,6)

Gef.	C 39,63	H 2,79	N 3,97	Cl 10,40,
Ber.	C 39,66	H 2,75	N 3,85	Cl 9,77.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

-
- [1] U. Müller, W. Kafitz und K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **69**, 503 (1982); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **501**, 69 (1983).
- [2] D. Fenske, A. Berg, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527**, 105 (1985).
- [3] M. Kersting und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] W. Hiller, J. Mohyla, J. Strähle, H. G. Hauck und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 72 (1984).
- [5] E. Conradi, H. G. Hauck, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **539**, 39 (1986).
- [6] U. Müller, S. Vogler, K. Dehnicke, D. Fenske und G. Baum, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [7] S. Vogler, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1393 (1989).
- [8] S. Vogler, Diplomarbeit, Universität Marburg (1989).
- [9] A. J. Edwards und G. R. Jones, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2511.
- [10] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567.
- [11] B. D. Sharma und J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **16**, 891 (1963); P. Cassoux, J.-F. Labarre, O. Glemser und W. Koch, *J. Mol. Struct.* **13**, 405 (1972); R. Gleiter, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 3174.
- [12] J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **9**, 579 (1956).
- [13] Programmpaket VAXSDP, Enraf-Nonius, Delft.
- [14] E. Keller, SCHAKAL-8b, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).