(AsPh₄)₄[CrCl₄(μ-N₂S₂)]₄ · 8 CH₂Cl₂; Synthese, IR-Spektrum und Kristallstruktur

(AsPh₄)₄[CrCl₄(μ-N₂S₂)]₄ · 8 CH₂Cl₂; Synthesis, IR Spectrum and Crystal Structure

Heribert Wadle, Kurt Dehnicke*

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

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1314–1319 (1985); eingegangen am 2. Mai 1985

Trithiazylchloride, IR Spectra, Crystal Structure

Trithiazylchloride, (NSCl)₃, reacts with metallic chromium, with chromium hexacarbonyl, with CrCl₃ · 3 thf, as well as with chromium(VI) oxide to form mixtures, in which S₄N₃[⊖][CrCl₄(N₂S₂)][⊖] can be identified as the major product. This compound reacts with tetraphenylarsonium chloride in dichloromethane to form the title compound, which we have characterized by IR spectroscopy and an X-ray crystal structural analysis. (AsPh₄)₄[CrCl₄(N₂S₂)]₄ · 8 CH₂Cl₂ crystallizes monoclinically in the space group C2/c with four formula units per unit cell and with the following lattice constants at –100 °C: *a* = 2146, *b* = 2033, *c* = 3137 pm; β = 96.0° (9918 independent observed reflexions, *R* = 0.064). The compound consists of AsPh₄[⊕] ions, tetrameric anions [CrCl₄(N₂S₂)]₄[⊖] and included CH₂Cl₂ molecules. The chromium atoms of the anions occupy the corners of a nearly ideal square; they are connected *via* the N-atoms of planar N₂S₂-rings, which are oriented perpendicularly to the Cr₄-plane. The chromium atoms complete their distorted octahedral coordination with four terminal chlorine atoms, the axial ones of which form short Cl···S-contacts of average 310 pm to the S-atoms of the N₂S₂-rings.

Einleitung

In unseren Arbeiten zur Chemie des Trithiazylchlorids, (NSCl)₃, haben wir gezeigt, daß es mit Übergangsmetallchloriden je nach den besonderen Eigenschaften des Metalls und in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenen Ergebnissen führt [1]. So reagieren z. B. Molybdänpentachlorid bzw. Wolframhexachlorid entweder unter Bildung von μ-N₂S₂-Addukten (I) [2] oder von Chlorthionitrenkomplexen (II) [3, 4], mit MoNCl₃ bzw. WOCl₄ hingegen unter Bildung von Cyclothiazinoderivaten (III) [5]. Verbindungen des Typs (I) lassen sich auch aus manchen Lewis-aciden Metallhalogeniden mit N₂S₂ [6] oder mit S₄N₄ [7, 8] erhalten; Komplexe des Typs (III) entstehen auch durch Umsetzung von MoCl₅ bzw. WCl₆ mit S₄N₄ [9]. Im folgenden berichten wir über unsere Erfahrungen bei Reaktionen von Trithiazylchlorid mit verschiedenen Chromverbindungen.

Reaktionen von (NSCl)₃ mit Cr, Cr(CO)₆, CrCl₃ · 3 THF und CrO₃

Metallisches Chrom reagiert in gepulverter Form mit überschüssigem Trithiazylchlorid in der beginnenden Schmelze ab 85 °C sehr heftig im wesentlichen unter Bildung von S₄N₃[CrCl₄(N₂S₂)]. Überschüssiges (NSCl)₃ wird nach der Umsetzung mit Dichlormethan aus dem braunen, feuchtigkeitsempfindlichen Schmelzkuchen extrahiert. Das Reaktionsprodukt entsteht nur in verunreinigter Form; wir haben es durch sein IR-Spektrum identifiziert. Die Reaktion verläuft danach etwa entsprechend Gleichung (1):

Das S₄N₃[⊖]-Ion läßt sich durch IR-spektroskopischen Vergleich mit den Spektren anderer S₄N₃[⊖]-Salze [10–13] sicher identifizieren. Die cyclo-N₂S₂-Gruppe gibt sich durch ihre beiden sehr charakteristischen Absorptionsbanden bei 860 und 469 cm^{–1} zu erkennen. Diese werden sehr lagekonstant auch in anderen N₂S₂-Komplexen bei diesen Wellenzahlen beobachtet [6, 8, 14, 15]. CrCl-Valenzschwingungen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

beobachten wir bei 360 (Sch), 340 (sst) und bei 325 (Sch) cm⁻¹.

Ein ganz analoges Resultat erhielten wir bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dichlormethan:

Das hierbei entstehende Chlor wird vom Lösungsmittel aufgenommen.

Versuche, wasserfreies Chromtrichlorid mit Trithiazylchlorid umzusetzen, schlugen fehl, da sich CrCl₃ als völlig inert erwies. Dagegen erhält man wieder im wesentlichen S₄N₃[CrCl₄(N₂S₂)], wenn man das Tetrahydrofuran-Addukt CrCl₃ · 3 THF in Dichlormethan mit (NSCl)₃ bei 40 °C behandelt.

Die auffällig hohe Bildungstendenz des S₄N₃[CrCl₄(N₂S₂)] äußert sich auch in dem Ergebnis der Umsetzung von Chrom(VI)oxid mit Trithiazylchlorid in der Schmelze bei etwa 85 °C, die das Produkt wiederum in praktisch vollständigem Stoffumsatz entstehen läßt. Schließlich fanden wir, daß sich Trithiazylchlorid auch mit Chrom(VI)oxid in langsamer Reaktion umsetzt, wenn man die Umsetzung in POCl₃ bei Raumtemperatur ausführt. Hierbei erhält man ein lösliches Reaktionsprodukt, das sich aus der dunkelgrünen Lösung durch Zugabe von CCl₄ ausfällen läßt. Wir haben auch dieses Präparat nicht in analysenreiner Form herstellen können. Im IR-Spektrum lassen sich aber die charakteristischen Banden von koordiniertem POCl₃ ebenso feststellen wie auch die Absorptionen von N₂S₂ neben terminalen CrCl-Gruppen. Näheres hierzu, wie auch zu den übrigen oben beschriebenen Reaktionen siehe [16].

Alle auf die hier beschriebene Weise hergestellten Präparate lassen sich mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Dichlormethan in die Titelverbindung überführen. Im Falle der S₄N₃-Komplexe erhält man dabei in CH₂Cl₂ schwerlösliches S₄N₃Cl, das man abfiltriert, während sich aus den Lösungen beim Abkühlen kompakte, nahezu schwarze, rautenförmige Kristalle abscheiden, welche Dichlormethan eingeschlossen enthalten:

Dieses wird beim Evakuieren sehr leicht abgegeben, wobei die Kristalle zu einem mikrokristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen Pulver zerfallen. Die Formulierung des nach (3) entstandenen Anions als

Tetrameres folgt aus der röntgenographischen Strukturbestimmung (s. u.).

Im IR-Spektrum des lösungsmittelfreien Präparats weisen die Banden der AsPh₄⁺-Ionen keine Besonderheiten auf. Der N₂S₂-Ring gibt sich durch die starke Valenzschwingung bei 860 cm⁻¹ und durch die nichtebene Deformationsschwingung bei 470 cm⁻¹ zu erkennen. Im Bereich der Cr-Cl-Valenzschwingungen beobachten wir eine sehr starke, relativ breite und strukturierte Bande mit Maxima bei 360, 330 und 308 cm⁻¹.

Kristallstruktur von (AsPh₄)₄[CrCl₄(N₂S₂)₄] · 8 CH₂Cl₂

Die kristallographischen Daten enthält Tab. I, in Tab. II sind die Bindungsabstände und -winkel angegeben, Tab. III enthält die Atomkoordination*.

Tab. I. Kristallographische Daten.

Raumgruppe:	C2/c
Zahl der Formeleinheiten Z:	4
Meßtemperatur [°C]:	-100
Gitterabmessungen:	<i>a</i> = 2146,0(10) <i>b</i> = 2032,5(9) <i>c</i> = 3137,2(12) pm <i>β</i> = 95,98(3)°
Gerät:	4-Kreisdiffraktometer Syntex R3, MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, <i>θ</i> -scan 3,5–52°
Meßbereich: 2 <i>θ</i> :	
Zahl der Reflexe, gemessen:	12768
für die Messung verwandt:	9918 (>2σ(<i>I</i>))
Absorptionskorrektur:	empirisch
Strukturlösung:	Patterson-Methoden
Atomformfaktoren:	Neutrale Elemente [17]
Verfeinerungsrechnungen:	Die H-Atomlagen an den Phenylringen wurden berechnet mit dem C–H-Abstand von 96 pm. Alle übrigen Atomlagen wurden anisotrop verfeinert. Die H-Lagen der CH ₂ Cl ₂ -Moleküle konnten nicht ermittelt werden. Das CH ₂ Cl ₂ -Molekül mit C(4)Cl(15)Cl(16) ist fehlgeordnet.
Übereinstimmungsindex [%]:	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 6,4$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51417, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad].

Cr(1)–Cl(1)	227,5(2)	Cl(1)–Cr(1)–Cl(2)	98,6(1)
Cr(1)–Cl(2)	233,9(2)	Cl(1)–Cr(1)–Cl(3)	94,5(1)
Cr(1)–Cl(3)	230,0(2)	Cl(2)–Cr(1)–Cl(3)	97,0(1)
Cr(1)–Cl(4)	233,4(2)	Cl(1)–Cr(1)–Cl(4)	95,5(1)
Cr(1)–N(2)	202,8(4)	Cl(2)–Cr(1)–Cl(4)	160,5(1)
Cr(1)–N(3)	204,3(4)	Cl(3)–Cr(1)–Cl(4)	95,3(1)
Cr(2)–Cl(5)	229,5(2)	Cl(1)–Cr(1)–N(2)	176,6(1)
Cr(2)–Cl(6)	233,8(2)	Cl(2)–Cr(1)–N(2)	81,9(1)
Cr(2)–Cl(7)	227,0(2)	Cl(3)–Cr(1)–N(2)	88,7(1)
Cr(2)–Cl(8)	235,3(2)	Cl(4)–Cr(1)–N(2)	83,2(1)
Cr(2)–N(1)	205,9(4)	Cl(1)–Cr(1)–N(3)	89,7(1)
Cr(2)–N(4)	204,6(4)	Cl(2)–Cr(1)–N(3)	83,7(1)
S(1)–N(1)	165,0(5)	Cl(3)–Cr(1)–N(3)	175,6(1)
S(1)–S(1')	241,7(3)	Cl(4)–Cr(1)–N(3)	82,9(1)
S(1)–N(1')	164,2(4)	N(2)–Cr(1)–N(3)	87,0(2)
S(2)–N(2)	165,3(5)	Cl(5)–Cr(2)–Cl(6)	96,7(1)
S(2)–S(2')	242,7(3)	Cl(5)–Cr(2)–Cl(7)	95,0(1)
S(2)–N(2')	164,5(4)	Cl(6)–Cr(2)–Cl(7)	96,0(1)
S(3)–S(4)	241,8(2)	Cl(5)–Cr(2)–Cl(8)	96,8(1)
S(3)–N(3)	164,6(5)	Cl(6)–Cr(2)–Cl(8)	160,9(1)
S(3)–N(4)	164,5(5)	Cl(7)–Cr(2)–Cl(8)	96,2(1)
S(4)–N(3)	163,8(5)	Cl(5)–Cr(2)–N(1)	175,9(1)
S(4)–N(4)	164,7(5)	Cl(6)–Cr(2)–N(1)	82,8(1)
N(1)–S(1')	164,2(4)	Cl(7)–Cr(2)–N(1)	89,2(1)
N(2)–S(2')	164,5(4)	Cl(8)–Cr(2)–N(1)	82,8(1)
As(1)–C(1)	192,3(5)	Cl(5)–Cr(2)–N(4)	90,1(1)
As(1)–C(7)	191,2(5)	Cl(6)–Cr(2)–N(4)	83,2(1)
As(1)–C(13)	190,5(6)	Cl(7)–Cr(2)–N(4)	175,0(1)
As(1)–C(19)	191,5(6)	Cl(8)–Cr(2)–N(4)	83,4(1)

Tab. II. Fortsetzung.

As(2)–C(37)	190,9(5)	N(1)–Cr(2)–N(4)	85,8(2)
As(2)–C(25)	190,9(5)	N(1)–S(1)–S(1')	42,6(2)
As(2)–C(31)	190,5(5)	N(1)–S(1)–N(1')	85,5(2)
As(2)–C(43)	190,8(6)	S(1')–S(1)–N(1')	42,9(2)
		N(2)–S(2)–S(2')	42,5(2)
		N(2)–S(2)–N(2')	85,2(2)
Cl(2)–S(2)	299,5	S(2')–S(2)–N(2')	42,7(2)
Cl(2)–S(3)	317,4	S(4)–S(3)–N(3)	42,4(2)
Cl(4)–S(2')	311,7	S(4)–S(3)–N(4)	42,8(2)
Cl(4)–S(4)	307,6	N(3)–S(3)–N(4)	85,2(2)
Cl(6)–S(1)	307,1	S(3)–S(4)–N(3)	42,7(2)
Cl(6)–S(3)	312,6	S(3)–S(4)–N(4)	42,7(2)
Cl(8)–S(4)	308,4	N(3)–S(4)–N(4)	85,4(2)
Cl(8)–S(1')	313,3	Cr(2)–N(1)–S(1)	131,7(2)
		Cr(2)–N(1)–S(1')	133,5(3)
		S(1)–N(1)–S(1')	94,5(2)
		Cr(1)–N(2)–S(2)	131,3(2)
		Cr(1)–N(2)–S(2')	133,9(3)
		S(2)–N(2)–S(2')	94,8(2)
		Cr(1)–N(3)–S(3)	134,7(3)
		Cr(1)–N(3)–S(4)	130,4(3)
		S(3)–N(3)–S(4)	94,9(2)
		Cr(2)–N(4)–S(3)	133,8(3)
		Cr(2)–N(4)–S(4)	131,6(3)
		S(3)–N(4)–S(4)	94,5(2)
		C(1)–As(1)–C(7)	113,4(2)
		C(1)–As(1)–C(13)	108,9(2)
		C(7)–As(1)–C(13)	108,2(2)
		C(1)–As(1)–C(19)	106,6(2)
		C(7)–As(1)–C(19)	108,5(2)
		C(13)–As(1)–C(19)	111,3(2)
		C(25)–As(2)–C(31)	107,9(2)
		C(25)–As(2)–C(37)	114,2(2)
		C(31)–As(2)–C(37)	109,7(2)
		C(25)–As(2)–C(43)	108,8(2)
		C(31)–As(2)–C(43)	107,9(2)
		C(37)–As(2)–C(43)	108,1(2)

Abb. 1. Ansicht des [CrCl₄(N₂S₂)₄]⁴⁻-Ions.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen. Die u-Werte beziehen sich auf den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2\sin^2\theta/\lambda^2]$; sie sind in Å² angegeben.

Atom	x	y	z	u _{eq}
Cr(1)	0,02378(4)	-0,28281(4)	0,65282(3)	0,0217(3)
Cl(1)	0,04156(7)	-0,27987(7)	0,58260(4)	0,0299(4)
Cl(2)	-0,08537(7)	-0,27251(7)	0,64398(4)	0,0288(4)
Cl(3)	0,02723(8)	-0,39573(7)	0,65738(5)	0,0363(5)
Cl(4)	0,12822(7)	-0,26693(7)	0,67981(4)	0,0309(5)
Cr(2)	0,02793(4)	0,02784(4)	0,65268(3)	0,0206(3)
Cl(5)	0,04701(7)	0,02692(7)	0,58206(4)	0,0308(5)
Cl(6)	-0,08109(7)	0,01893(7)	0,64040(4)	0,0287(4)
Cl(7)	0,03027(7)	0,13909(6)	0,65890(4)	0,0292(5)
Cl(8)	0,13200(7)	0,01008(7)	0,68201(4)	0,0268(4)
S(1)	-0,05553(7)	0,02184(7)	0,73854(4)	0,0236(4)
S(2)	-0,05601(7)	-0,27895(7)	0,73932(4)	0,0255(4)
S(3)	-0,03322(7)	-0,12642(6)	0,64354(4)	0,0252(4)
S(4)	0,07886(7)	-0,12896(6)	0,66263(4)	0,0250(4)
N(1)	0,0105(2)	0,0214(2)	0,7158(1)	0,024(2)
N(2)	0,0093(2)	-0,2797(2)	0,7157(1)	0,024(2)
N(3)	0,0218(2)	-0,1823(2)	0,6538(1)	0,024(2)
N(4)	0,0240(2)	-0,0727(2)	0,6525(2)	0,025(2)
As(1)	0,26928(3)	0,13891(3)	0,43365(2)	0,0225(3)
C(1)	0,2841(3)	0,0765(3)	0,3898(2)	0,024(2)
C(2)	0,3441(3)	0,0656(3)	0,3797(2)	0,036(2)
C(3)	0,3544(3)	0,0241(3)	0,3459(2)	0,037(2)
C(4)	0,3040(3)	-0,0060(3)	0,3230(2)	0,041(2)
C(5)	0,2442(3)	0,0044(4)	0,3338(2)	0,044(2)
C(6)	0,2340(3)	0,0465(3)	0,3674(2)	0,035(2)
C(7)	0,3232(3)	0,1273(3)	0,4856(2)	0,027(2)
C(8)	0,2968(3)	0,1172(3)	0,5236(2)	0,034(2)
C(9)	0,3354(4)	0,1113(3)	0,5615(2)	0,044(3)
C(10)	0,4000(4)	0,1157(3)	0,5612(2)	0,042(3)
C(11)	0,4259(3)	0,1260(3)	0,5233(2)	0,039(2)
C(12)	0,3878(3)	0,1324(3)	0,4852(2)	0,034(2)
C(13)	0,1849(3)	0,1303(3)	0,4466(2)	0,025(2)
C(14)	0,1627(3)	0,0690(3)	0,4579(2)	0,036(2)
C(15)	0,1023(4)	0,0636(4)	0,4688(2)	0,046(3)
C(16)	0,0652(3)	0,1193(4)	0,4688(2)	0,043(2)
C(17)	0,0873(3)	0,1795(3)	0,4581(2)	0,039(2)
C(18)	0,1479(3)	0,1856(3)	0,4471(2)	0,031(2)
C(19)	0,2843(3)	0,2243(3)	0,4110(2)	0,028(2)
C(20)	0,3222(3)	0,2686(3)	0,4348(2)	0,036(2)
C(21)	0,3353(3)	0,3292(3)	0,4160(3)	0,047(3)
C(22)	0,3096(4)	0,3432(3)	0,3752(3)	0,052(3)
C(23)	0,2711(4)	0,2990(4)	0,3521(2)	0,053(3)
C(24)	0,2583(3)	0,2379(3)	0,3699(2)	0,039(2)
As(2)	0,28800(3)	-0,28861(3)	0,60143(2)	0,0232(2)
C(25)	0,2361(3)	-0,3551(3)	0,5732(2)	0,026(2)
C(26)	0,2560(3)	-0,3852(3)	0,5364(2)	0,031(2)
C(27)	0,2173(3)	-0,4295(3)	0,5137(2)	0,040(2)
C(28)	0,1599(3)	-0,4465(3)	0,5275(2)	0,037(2)
C(29)	0,1412(3)	-0,4169(3)	0,5635(2)	0,033(2)
C(30)	0,1788(3)	-0,3708(3)	0,5865(2)	0,027(2)
C(31)	0,2419(3)	-0,2083(3)	0,5984(2)	0,025(2)
C(32)	0,2633(3)	-0,1574(3)	0,6251(2)	0,033(2)
C(33)	0,2325(3)	-0,0960(3)	0,6214(2)	0,042(2)
C(34)	0,1820(3)	-0,0878(3)	0,5907(2)	0,040(2)
C(35)	0,1608(3)	-0,1397(3)	0,5644(2)	0,038(2)
C(36)	0,1906(3)	-0,2001(3)	0,5681(2)	0,033(2)

Tab. III. Fortsetzung.

Atom	x	y	z	u _{eq}
C(37)	0,3163(3)	-0,3081(3)	0,6598(2)	0,026(2)
C(38)	0,3763(3)	-0,2915(3)	0,6763(2)	0,037(2)
C(39)	0,3962(3)	-0,3051(4)	0,7188(2)	0,040(2)
C(40)	0,3558(3)	-0,3345(3)	0,7446(2)	0,035(2)
C(41)	0,2966(3)	-0,3504(3)	0,7284(2)	0,038(2)
C(42)	0,2761(3)	-0,3381(3)	0,6860(2)	0,029(2)
C(43)	0,3598(3)	-0,2766(3)	0,5711(2)	0,027(2)
C(44)	0,4063(3)	-0,3245(3)	0,5746(2)	0,030(2)
C(45)	0,4577(3)	-0,3172(3)	0,5513(2)	0,036(2)
C(46)	0,4617(3)	-0,2616(3)	0,5255(2)	0,035(2)
C(47)	0,4157(3)	-0,2151(3)	0,5226(2)	0,033(2)
C(48)	0,3639(3)	-0,2211(3)	0,5455(2)	0,027(2)
CH ₂ Cl ₂ -Moleküle				
Cl(9)	0,0392(1)	0,69872(9)	0,11538(6)	0,0554(7)
Cl(10)	0,0362(2)	0,6625(2)	0,20368(8)	0,113(1)
Cl(11)	0,1585(1)	0,1375(1)	0,27562(7)	0,0669(8)
Cl(12)	0,2831(1)	0,1702(2)	0,25427(9)	0,111(1)
Cl(13)	-0,00663(9)	-0,53818(9)	0,55454(7)	0,0566(7)
Cl(14)	-0,1176(1)	-0,5578(1)	0,59865(7)	0,0683(8)
Cl(15)	0,3186(2)	-0,0568(2)	0,1984(1)	0,152(2)
Cl(16)	0,4119(3)	0,0344(2)	0,2250(1)	0,202(3)
C(1)	0,0796(4)	0,7012(4)	0,1673(2)	0,052(3)
C(2)	0,2174(4)	0,1231(5)	0,2416(3)	0,070(3)
C(3)	-0,0367(4)	-0,5393(4)	0,6049(3)	0,055(3)
C(4)	0,4106(2)	-0,0501(5)	0,2351(6)	0,094(8)

Die Verbindung besteht aus Tetraphenylarsoniumkationen, tetrameren Anionen [CrCl₄(N₂S₂)₄]^{4⊖} und eingelagerten Dichlormethanmolekülen ohne bindende Wechselwirkung. In den Anionen (Abb. 1) besetzen die Chromatome die Ecken eines nahezu idealen Quadrats. Sie sind über die N-Atome ebener N₂S₂-Vierringe miteinander verknüpft; diese sind senkrecht zur Ebene der vier Chromatome orientiert. Vier terminale Chloratome ergänzen die Koordinationszahl sechs am Chrom zu einer verzerrt oktaedrischen Anordnung. Die axialen Chloratome Cl(2) und Cl(4) bzw. Cl(6) und Cl(8) sind merklich in Richtung Mittelpunkt der Cr₄-Ebene ausgelenkt; der Bindungswinkel Cl_{ax}-Cr-Cl_{ax} beträgt im Mittel 161°. Diese Chloratome, deren Cr-Cl-Bindungsabstände im Mittel um 5 pm länger sind als die der äquatorialen Cr-Cl-Abstände, üben eine bindende Wechselwirkung zu den ihnen jeweils zugewandten S-Atomen der N₂S₂-Ringe aus. Die Kontaktabstände Cl_{axial}...S bewegen sich in den Grenzen von 300 bis 317 pm, im Mittel betragen sie 310 pm. Sie sind da-

mit um 45 pm kürzer als der van der Waals-Abstand [18]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den μ-(N₂S₂)-Komplexen (SbCl₅)₂(N₂S₂) [19], (AlCl₃)₂(N₂S₂) [7] und [MoCl₄(NSCl)]₂(N₂S₂) [20] gemacht. Vermutlich als Folge dieser bindenden Wechselwirkung Cl_{ax}...S im [CrCl₄(N₂S₂)₄]⁴⁻-Ion ist der Cr–N-Bindungsabstand mit im Mittel 204 pm deutlich kürzer als der Cr–N-Abstand in vergleichbaren Chromkomplexen mit Stickstoffliganden vom Donor-Akzeptortyp. Ein Beispiel hierfür ist NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂] · 2/3 H₂O, in dem der Cr–(NH₃)-Abstand 215 pm beträgt [21]. Der Cr–(N₂S₂)-Abstand entspricht im Vergleich eher dem Cr–(NCS)-Abstand von 205 pm im Reineckesalz [21]. Vermutlich hängt mit diesen Besonderheiten der Bindungsverhältnisse des Brückenliganden N₂S₂ dessen Stabilisierung in Komplexen zusammen. Die Bindungsabstände Cr–Cl betragen für die axialen Cl-Atome im Mittel 234 pm, für die äquatorialen Cl-Atome 229 pm. Sie sind damit merklich länger als im *trans*-[CrCl₂(OH₂)₄]Cl · 2 H₂O (229 pm [22, 23]), aber kürzer als das Mittel der Cr–Cl-Abstände der terminalen Cl-Atome im Cs₃Cr₂Cl₉ (234 bzw. 252 pm [24]). Diese Sequenz entspricht der Erwartung bei Berücksichtigung der Ladungsverhältnisse der genannten Komplexe, bezogen auf ein Chromzentrum: [1⊕]–[1⊖]–[1,5⊖].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Lösungsmittel CH₂Cl₂, CCl₄ und POCl₃ wurden über P₄O₁₀ destilliert. Chrom, Chromhexacarbonyl und Chrom(VI)oxid waren handelsübliche Präparate. CrCl₃ · 3 THF haben wir aus einem CrCl₃-Präparat mit Tetrahydrofuran hergestellt, das durch Entwässern von CrCl₃ · 6 H₂O mit Thionylchlorid gewonnen wurde. Trithiazylchlorid wurde nach [25]

aus NH₄Cl, SCl₂ und Chlor erhalten. Käufliches AsPh₄Cl wurde vor Gebrauch i. Vak. bei 100 °C entwässert.

Bei einem typischen Reaktionsansatz werden 5,00 g CrO₃ (50,02 mmol) mit 8,15 g (NSCl)₃ (33,33 mmol) in 100 ml POCl₃ 3 d gerührt, von Ungelöstem befreit und die grüne Mutterlauge i. Vak. auf 30 ml eingengt. Man versetzt mit 20 ml CCl₄, filtriert den Niederschlag und trocknet nach Waschen mit CH₂Cl₂ i. Vak. 0,58 g dieses Rohprodukts werden in 30 ml CH₂Cl₂ suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 0,65 g AsPh₄Cl in 7 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 2 h filtriert man von wenig Ungelöstem und hält die Lösung mehrere Tage bei 0 °C. Es entstehen reichlich dunkelbraune, rautenförmige Einkristalle, die beim Evakuieren unter Abgabe des eingeschlossenen Dichlormethans zerfallen. In einer anderen Prozedur werden 1,40 g feingepulvertes Chrom (26,93 mmol) mit 13,17 g (NSCl)₃ (53,85 mmol) versetzt und langsam auf 85 °C erwärmt. Nach 2 h ist die Umsetzung beendet. Man pulverisiert nach dem Erkalten den Schmelzkuchen und extrahiert im Soxhlet überschüssiges Trithiazylchlorid mit Dichlormethan. 0,56 g des Rohproduktes S₄N₃[CrCl₄(N₂S₂)] (~ 1,23 mmol) werden in 50 ml CH₂Cl₂ suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 0,52 g AsPh₄Cl in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man rührt 2 h, filtriert von entstandenem S₄N₃Cl und arbeitet wie oben beschrieben auf. Ausbeute 0,78 g, entsprechend 95% der Theorie, bez. auf S₄N₃[CrCl₄(N₂S₂)].

Gef. C 42,97 H 3,20 N 3,96 Cr 7,55 Cl 21,10 S 9,17, Ber. C 43,10 H 3,01 N 4,19 Cr 7,77 Cl 21,20 S 9,59.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Sachbeihilfen.

- [1] K. Dehnicke und U. Müller, *Comm. Inorg. Chem.* (1985), im Druck.
- [2] U. Kynast, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 61 (1984).
- [3] U. Kynast und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 29 (1983).
- [4] U. Kynast, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 26 (1984).
- [5] U. Kynast, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1680 (1984).
- [6] R. C. Patton und W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8**, 1392 (1969).
- [7] U. Thewalt und M. Burger, *Angew. Chem.* **94**, 646 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 634 (1982).
- [8] H. W. Roesky, J. Anhaus und W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **23**, 75 (1984).
- [9] J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak, H. W. Roesky und H. Lueken, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1722 (1984).
- [10] R. T. Bailey und E. R. Lippincot, *Spectrochim. Acta* **20**, 1327 (1964).
- [11] A. J. Banister und J. S. Padley, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1436.
- [12] A. J. Banister und P. J. Dainty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2658.
- [13] R. C. Paul, R. P. Sharma und R. D. Verma, *Indian. J. Chem.* **14A**, 48 (1976).

- [14] J. Eicher, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 79 (1984).
- [15] R. L. Patton und W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8**, 1389 (1969).
- [16] H. Wadle, Dissertation Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [17] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [18] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 220–246, Weinheim, Verlag Chemie 1968.
- [19] R. L. Patton und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **8**, 2426 (1969).
- [20] U. Kynast, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 61 (1984).
- [21] Y. Saito, Y. Takeuchi und R. Pepinsky, *Z. Krist.* **106**, 476 (1955).
- [22] I. G. Dance und H. C. Freeman, *Inorg. Chem.* **4**, 1555 (1965).
- [23] B. Morosin, *Acta Crystallogr.* **21**, 280 (1966).
- [24] G. I. Wessel und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **10**, 466 (1957).
- [25] W. L. Jolly und K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **9**, 102 (1967).