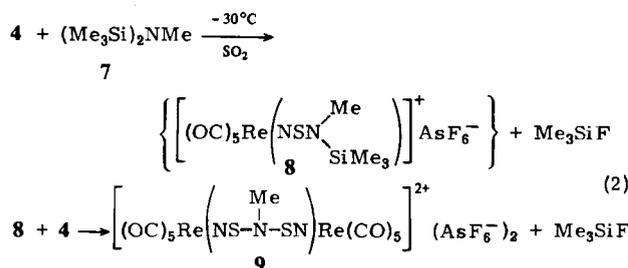
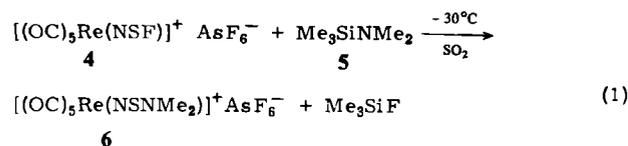


Pentacarbonylrhenium-Komplexe mit Thiazylamid-Liganden**

Von Gabriele Hartmann, Rüdiger Mews* und George M. Sheldrick

Während *N,N'*-Dialkylschwefeldiimide $R-NSN-R'$ **1** und *N,N*-Dialkyl(thionitroso)amine $RR'N-NS$ **2** seit längerem bekannt sind, konnten die zu diesen beiden Verbindungsklassen isomeren *N,N*-Dialkyl(thiazyl)amide $NS-NRR'$ **3** bisher nicht nachgewiesen werden. Durch Ligandenaustausch gelingt es, **1**^[5] und **2**^[6] in Übergangsmetallkomplexe einzubauen. Komplexe mit Thiazylamiden als Liganden sind durch Fluorsubstitution in an Übergangsmetall koordiniertem Thiazylfluorid zugänglich. Als besonders geeignet für solche Umsetzungen hat sich das auch in Lösung sehr stabile Kation $[Re(CO)_5(NSF)]^+$ ^[9] erwiesen:



Reaktion (1) führt bei $-30^\circ C$ in flüssigem SO_2 quantitativ zu **6**, wobei die Struktur des Ausgangskomplexes **4** erhalten bleibt. Bei höheren Temperaturen treten Nebenreaktionen auf. In Reaktion (2) setzt sich **4** mit dem bis-silylierten Amin **7** bei $-30^\circ C$ zunächst auf analoge Weise um. Das nicht rein isolierbare Produkt **8** bildet mit überschüssigem

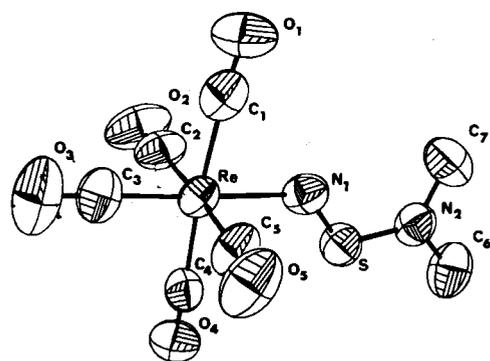


Fig. 1. Struktur des einkernigen Kations $[Re(CO)_5(NSNMe_2)]^+$ in Kristallen von **6**. Alle Atome (außer H) sind als Schwingungsellipsoide dargestellt (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). **6** kristallisiert orthorhombisch, $Pbca$, $a = 1136.8(4)$, $b = 2497.6(6)$, $c = 1139.8(4)$ pm, $Z = 8$, $\mu = 9.84 \text{ mm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$. Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach der Patterson-Methode. Verfeinerung mit absorptions- und extinktionskorrigierten Strukturparametern von 2173 Reflexen [$F > 4\sigma(F)$] bis $R = 0.044$.

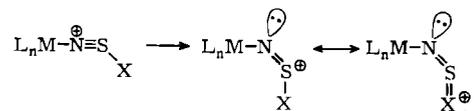
[*] Prof. Dr. R. Mews, G. Hartmann, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

4 einen zweikernigen Komplex **9**, der Methylbis(thiazyl)amid als Brückenligand enthält. Sind **4** und **7** nur im Molverhältnis 1:1 vorhanden, so erfolgt oberhalb $-15^\circ C$ ein Angriff des Anions AsF_6^- auf das Kation in **8**, und es entstehen noch nicht eindeutig identifizierte Produkte.

An Einkristallen von **6** (aus Aceton/*n*-Pentan) wurde die Struktur des komplexen Kations röntgenographisch bestimmt (Fig. 1).

Die Bindungslängen $N1-S$ (144.7 pm) und $S-N2$ (158.1 pm) weisen den neuen Liganden als Thiazylamid aus, der $Re-N1$ -Abstand (216.1 pm) entspricht einer Einfachbindung. Der Winkel $M-N-S$ in **6** ist mit 130° erheblich kleiner als in Komplexen anderer Thiazylamide ($[M(NSF)_6]^{2+}$: $M = Co^{[8a]}$ 170.5° , $M = Ni^{[8b]}$ 168.6° ; $[Ni(NSON(CF_3)_2)_6]^{2+}$ ^[10] 161.7°), der Abstand $N1-S$ in den letztgenannten Komplexen ist etwas kürzer (140–144 pm). Die Verkleinerung des Winkels und die Zunahme des Abstandes $N1-S$ kann durch Zunahme des sp^2 -Charakters des koordinierenden Stickstoffatoms erklärt werden:



Eingegangen am 29. November 1982,
in veränderter Fassung am 5. April 1983 [Z 212]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 945–956

- [5] Übersicht: K. Vrieze, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 145.
[6] H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 591.
[8] a) B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 91 (1979) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 231; *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 141; b) G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1191.
[9] R. Mews, C. S. Liu, *Angew. Chem.* 95 (1983) 156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 158.
[10] G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Münzmetall-Komplexe von Hexaphenylcarbodiphosphoran - Organometallverbindungen mit der Koordinationszahl 2

Von Hubert Schmidbauer*, Christian E. Zybll, Gerhard Müller und Carl Krüger

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Während bei Gold der Oxidationsstufe +1 in metallorganischen Verbindungen die Koordinationszahl 2 in aller Regel nicht überschritten wird, ist diese niedrige Koordinationszahl bei den leichteren „Münzmetallen“ außerordentlich selten^[1]. Unter den wenigen Kupfer-Verbindungen mit einfachen aliphatischen Liganden, deren Struktur gesichert ist, befindet sich neben dem Trimethylsilylmethylkupfer(I)-Tetramer^[2] auch der zweikernige Ylid-Komplex **1a**^[3a], in dem zwei lineare CH_2CuCH_2 -Gruppen parallel angeordnet sind. Die entsprechenden Silber- und

[*] Prof. Dr. H. Schmidbauer, Dr. C. E. Zybll
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. G. Müller
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr