

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques

L'écart type sur le dernier chiffre significatif est indiqué entre parenthèses.

| | | | |
|------------|------------|-------------|------------|
| Cu—O(1) | 1,969 (5) | N(2)—C(7) | 1,505 (10) |
| Cu—N(1) | 2,087 (7) | N(2)—C(9) | 1,484 (11) |
| Cu—N(2) | 2,008 (6) | N(3)—C(10) | 1,504 (10) |
| Cu—N(3) | 2,061 (6) | N(3)—C(11) | 1,483 (11) |
| Cu—O(2) | 2,424 (6) | N(3)—C(13) | 1,474 (11) |
| Cl—O(11) | 1,394 (8) | C(1)—C(2) | 1,476 (14) |
| Cl—O(12) | 1,369 (8) | C(3)—C(4A) | 1,44 (2) |
| Cl—O(13) | 1,391 (9) | C(3)—C(4B) | 1,34 (3) |
| Cl—O(14) | 1,384 (10) | C(5)—C(6) | 1,494 (13) |
| O(1)—C(21) | 1,285 (9) | C(7)—C(8) | 1,505 (12) |
| O(2)—C(21) | 1,237 (9) | C(9)—C(10) | 1,463 (12) |
| N(1)—C(1) | 1,490 (11) | C(11)—C(12) | 1,520 (14) |
| N(1)—C(3) | 1,515 (12) | C(13)—C(14) | 1,495 (13) |
| N(1)—C(5) | 1,505 (11) | C(20)—C(21) | 1,505 (11) |
| N(2)—C(6) | 1,482 (11) | C(20)—C(20) | 1,274 (10) |

| | | | |
|----------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(1)—Cu—N(1) | 94,7 (2) | C(10)—N(3)—C(11) | 108,9 (6) |
| O(1)—Cu—N(2) | 169,5 (2) | C(10)—N(3)—C(13) | 109,1 (6) |
| O(1)—Cu—N(3) | 97,6 (2) | C(11)—N(3)—C(13) | 112,9 (6) |
| N(1)—Cu—N(2) | 86,4 (3) | N(1)—C(1)—C(2) | 115,1 (8) |
| N(1)—Cu—N(3) | 150,0 (3) | N(1)—C(3)—C(4A) | 115 (1) |
| N(2)—Cu—N(3) | 86,4 (3) | N(1)—C(3)—C(4B) | 126 (2) |
| O(11)—Cl—O(12) | 109,2 (6) | C(4A)—C(3)—C(4B) | 83 (2) |
| O(11)—Cl—O(13) | 109,9 (5) | N(1)—C(5)—C(6) | 110,0 (7) |
| O(11)—Cl—O(14) | 108,3 (6) | N(2)—C(6)—C(5) | 109,9 (7) |
| O(12)—Cl—O(13) | 111,2 (6) | N(2)—C(7)—C(8) | 116,0 (7) |
| O(12)—Cl—O(14) | 106,7 (6) | N(2)—C(9)—C(10) | 109,3 (7) |
| O(13)—Cl—O(14) | 111,4 (6) | N(3)—C(10)—C(9) | 111,9 (7) |
| C(1)—N(1)—C(3) | 110,5 (7) | N(3)—C(11)—C(12) | 115,6 (8) |
| C(1)—N(1)—C(5) | 109,7 (6) | N(3)—C(13)—C(14) | 114,8 (7) |
| C(3)—N(1)—C(5) | 112,1 (7) | C(20)—C(20)—C(21) | 122,7 (7) |
| C(6)—N(2)—C(7) | 113,2 (6) | O(1)—C(21)—O(2) | 121,6 (7) |
| C(6)—N(2)—C(9) | 111,5 (6) | O(1)—C(21)—C(20) | 119,1 (6) |
| C(7)—N(2)—C(9) | 111,6 (6) | O(2)—C(21)—C(20) | 119,4 (7) |

Cu—N(2): 86,4 (3), N(2)—Cu—N(3): 86,4 (3) et O(1)—Cu—N(3): 97,6 (2)°.

De plus, la présence d'un cinquième atome à 2,424 (6) Å [distance Cu—O(2)] indique que la coordination du cuivre doit être considérée du type $4 + 1^* - \text{'off } z \text{ axis'}$ — [$\bar{R}_s = 2,031$, $R_L = 2,424$ Å, $T = \bar{R}_s/R_L$

= 0,838] (Hathaway, 1973); l'angle entre l'axe Cu—O(2) et l'axe perpendiculaire au plan moyen du chromophore CuN_3O est de 45,7 (3)° avec des distances O(2)—O(1) de 2,202 (7) et O(2)—N(3) de 3,425 (8) Å.

Les distances et angles caractéristiques de cette structure sont regroupés Tableau 2.

Nous remercions O. Kahn et M. Verdaguer (Laboratoire de Spectrochimie des Eléments de Transition, Université de Paris Sud) pour nous avoir suggéré ce travail et l'avoir suivi avec intérêt.

Références

- DEACON, G. B. & PHILIPS, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227–250.
- DOEDENS, R. (1976). *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 209–230.
- FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- HATHAWAY, B. J. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, **14**, 49–67.
- HENDRICKSON, D. N. & KAHN, O. (1985). *Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. NATO Advanced Studies Institute, Rapport C 140, édité par D. GATTESCHI, O. KAHN & R. D. WILLETT. Dordrecht: Reidel.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JULVE, M., VERDAGUER, KAHN, O., GLEIZES, A. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 368–370.
- JULVE, M., VERDAGUER, M., KAHN, O., GLEIZES, A. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3808–3818.
- KATO, M., JONASSEN, H. B. & FANNING, J. C. (1964). *Chem. Rev.* **64**, 99–128.
- MELNIK, M. (1981). *Coord. Chem. Rev.* **36**, 1–44.
- TINTI, F., JULVE, M., VERDAGUER, M. & SOLANS, X. (1986). *Inorg. Chem.* Soumis.
- VERDAGUER, M., GOUTERON, J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & KAHN, O. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 4291–4296.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 218–221

Tetraphenylphosphonium-bis-pentachlorowolfram- μ -dinitrido-sulfat(II)—Dichlormethan (1/2)

VON WOLFGANG WILLING, KLAUS HÖSLER, ULRICH MÜLLER UND KURT DEHNICKE

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

(Eingegangen am 18. April 1986; angenommen am 22. August 1986)

Abstract. $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1447 \cdot 1$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10 \cdot 287$ (4), $b = 17 \cdot 081$ (2), $c = 18 \cdot 733$ (4) Å, $\alpha = 108 \cdot 29$ (2), $\beta = 90 \cdot 64$ (2), $\gamma = 98 \cdot 37$ (2)°, $V = 3086 \cdot 5$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1 \cdot 56$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0 \cdot 7107$ Å, $\mu = 3 \cdot 93$ mm⁻¹, $F(000) = 1580$, $T = 296$ K, $R = 0 \cdot 047$ for 4333 observed reflex-

0108-2701/87/020218-04\$01.50

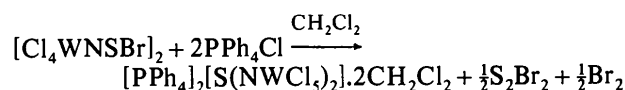
ions. The compound was prepared from bromothio-nitrenetungsten tetrachloride, $[\text{Cl}_4\text{WNSBr}]_2$, and PPh_4Cl in CH_2Cl_2 . It consists of PPh_4^+ cations, $[\text{Cl}_5\text{W}=\text{N}=\bar{\text{S}}=\text{N}=\text{WCl}_5]^{2-}$ anions and CH_2Cl_2 molecules. In the anion, short $\text{W}=\text{N}$ (1.75 Å) and $\text{S}=\text{N}$ (1.63 Å) distances show multiple bonding. Half of the

© 1987 International Union of Crystallography

cations are arranged to form $(\text{PPh}_4^+)_2$ pairs about inversion centres.

Einleitung. Bei der Einwirkung von Chloridionen auf den Chlorthioniten-Komplex $[\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}=\text{S}-\text{Cl}]_2$ bildet sich das Anion $[\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}=\text{S}-\text{Cl}]^-$, aus dem unter dem katalytischen Einfluß von weiteren Cl^- -Ionen das $[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2]^{2-}$ -Ion entsteht. Bei der Kristallstrukturbestimmung von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2]$ war die genaue Strukturmittlung des Anions durch das Vorliegen meroedrischer Zwillinge erschwert worden und manche Atomlagen konnten nur mit etwas verminderter Genauigkeit ermittelt werden (Kynast, Willing, Müller & Dehnicke, 1985). Wir fanden jetzt, daß das $[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2]^{2-}$ -Ion auch aus dem Bromthionitenkomplex $[\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}=\text{S}-\text{Br}]_2$ und PPh_4Cl in Dichlormethan entsteht. Das jetzt erhaltene Produkt unterscheidet sich im Kation PPh_4^+ statt AsPh_4^+ und durch den Einbau von CH_2Cl_2 in das Kristallgitter. Durch eine andere Kristallpackung und -symmetrie tritt auch nicht mehr das Problem der meroedrischen Zwillinge auf.

Experimentelles. Zu einer siedenden CH_2Cl_2 -Lösung von 6,49 g (14,37 mmol) $[\text{Cl}_4\text{WNSBr}]_2$, das aus $[\text{Cl}_4\text{WNSCl}]_2$ und Me_3SiBr erhalten worden war (Höslér, 1986), wurde eine Lösung von 5,68 g (15,15 mmol) PPh_4Cl in CH_2Cl_2 gegeben und 5 h unter Rückfluß gekocht; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich die Titelverbindung in Form von braunschwarzen Kristallen aus:



Kristallmaße: $0,38 \times 0,129 \times 0,119$ mm. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD-4, Graphit-Monochromator. Gitterparameter mit 25 Reflexen $15 < \theta < 20^\circ$ bestimmt. ω -scan, $\Delta\omega = 1,3^\circ$. 5742 unabhängige Reflexe gemessen, $1 < \theta < 20^\circ$, $0 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 15$. Kontrollreflexe 200 und 020 zeigten Intensitätsschwankungen $< 2\%$. 1409 unbeobachtete Reflexe $[F < 2\sigma(F)]$. L_p - und Absorptionskorrektur, Transmissionsfaktoren 0,670 bis 0,545. Strukturauflösung durch Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Verfeinerung durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1,7/\sigma^2(F)$. 140 Parameter. Phenylgruppen als starre Einheiten behandelt (C-C 1,395, C-H 1,08 Å); isotrope Temperaturfaktoren für die C-Atome, ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die H-Atome. Verfeinerung, bis alle Verschiebungen $< 0,05\sigma$. $R = 0,047$, $wR = 0,046$. Größte Maxima und Minima in abschließender Differenz-Fouriersynthese $< 1,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Keine Extinktionskorrektur. Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968); f' , f'' : Cromer & Liberman (1970). Programme: CADLP (Müller, 1971), SHELX76 (Shel-

drick, 1976), ORTEP (Johnson, 1965). Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 verzeichnet.*

Diskussion. Die Struktur besteht aus PPh_4^+ -Kationen, $[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2]^{2-}$ -Anionen und eingelagerten CH_2Cl_2 -Molekülen. Die Bindungsabstände sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Im Anion (Fig. 1) sind zwei WCl_5 -Gruppen über eine NSN-Gruppe miteinander verbunden. Die gefundenen Bindungswinkel und -abstände lassen sich am besten interpretieren, wenn man sich einen Aufbau zwei WCl_5^- - und einem $[\text{>N}=\text{S}=\text{N}<]^{4-}$ -Ion vorstellt; die Beschreibung als Komplex aus zwei WCl_5 -Molekülen mit einem Schwefeldiimidanion $[\text{>N}=\text{S}=\text{N}<]^{2-}$, wäre nicht zutreffend; der auffällig kleine Bindungswinkel von $104,0 (6)^\circ$ am Schwefelatom läßt sich nur mit der Anwesenheit von zwei einsamen Elektronenpaaren an diesem Atom deuten. In vergleichbaren Verbindungen mit nur einem einsamen Elektronenpaar am Schwefelatom liegt der Bindungswinkel um 118° [z.B. SO_2 $119,5^\circ$ (Dubois, 1969); HNSO $120,4 (1)^\circ$ (Kirchhoff, 1969); $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{S}$ $117,2^\circ$ (Leandri, Busatti, Valle & Mammi, 1970)]. Für das SN_2^{2-} -Ion selbst ist die Struktur nicht bekannt, aber aus den Schwingungsfrequenzen (Herberhold & Ehrenreich, 1982) kann man für den NSN-Winkel einen Wert von etwa 125° berechnen, während MO-Berechnungen 118° erwarten lassen (Conti, Trsic & Laidlaw, 1986). Zur Diskussion der Bindungsabstände und weiterer Vergleichsverbindungen siehe bei Kynast, Willing, Müller & Dehnicke (1985).

Im $[\text{AsPh}_4]_2[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2]$ hatten wir im Prinzip die gleiche Struktur für das Anion gefunden (Kynast, Willing, Müller & Dehnicke, 1985), jedoch mit einer anderen Orientierung des Bindungswinkels am Atom N(2), so daß das Ion etwa spiegelsymmetrisch über eine Spiegelebene durch das Schwefelatom war. In beiden Fällen sind die Atomgruppen WNSNW annähernd planar und alle Bindungsabstände stimmen etwa überein. Die IR-Absorptionen der Anionen sind bei den Verbindungen fast identisch.

Erstaunlich ist, daß beide Verbindungen unter fast gleichen Bedingungen aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisiert sind und trotz der gleichartigen Kationen (AsPh_4^+ bzw. PPh_4^+) anders gepackt sind. Die AsPh_4^+ -Verbindung kristallisiert monoklin und ohne eingebautes Lösungsmittel, die PPh_4^+ -Verbindung triklin unter Einbau von CH_2Cl_2 . Bei PPh_4^+ - und AsPh_4^+ -Salzen mit einem Kationen-zu-Anionen-Verhältnis von 2:1 sind die Kationen in der Regel zu $(\text{PPh}_4^+)_2$ -Paaren um Inversionszentren angeordnet (Müller, Klingelhöfer,

* Die Listen der berechneten und beobachteten Strukturparameter und der Parameter der anisotropen thermischen Schwingung sind bei der British Library Document Supply Centre als Supplementary Publication No. SUP 43351 (34 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Eicher & Bohrer, 1984; zahlreiche weitere Beispiele sind bekannt). Dies gilt auch für [AsPh₄]₂[S(NWCl₅)₂]. Beim [PPh₄]₂[S(NWCl₅)₂].2CH₂Cl₂ ist die Paarbildung nur für die Hälfte der Kationen zu beobachten (in Fig. 2 durch die gestrichelte Linie angedeutet).

Tabelle 1. Atomkoordinaten und U-Parameter (Å²) für den äquivalenten isotropen (W, Cl, N, S, P) bzw. isotropen Temperaturfaktor

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

| | x | y | z | \bar{U} bzw. $U_{\text{äq}}$ |
|--------|-------------|-------------|------------|--------------------------------|
| W(1) | 0,1064 (1) | 0,2382 (1) | 0,3278 (1) | 0,0382 (4) |
| Cl(1) | 0,2205 (4) | 0,3371 (2) | 0,2761 (2) | 0,048 (2) |
| Cl(2) | -0,0730 (4) | 0,3146 (2) | 0,3439 (2) | 0,042 (2) |
| Cl(3) | -0,0003 (4) | 0,1521 (2) | 0,3931 (2) | 0,043 (2) |
| Cl(4) | 0,2956 (4) | 0,1793 (2) | 0,3278 (2) | 0,052 (2) |
| Cl(5) | 0,1951 (4) | 0,3374 (2) | 0,4507 (2) | 0,052 (2) |
| N(1) | 0,044 (1) | 0,1742 (7) | 0,2368 (6) | 0,042 (6) |
| S(1) | -0,0053 (4) | 0,1403 (2) | 0,1487 (2) | 0,052 (2) |
| N(2) | -0,016 (1) | 0,0395 (7) | 0,1261 (6) | 0,041 (6) |
| W(2) | -0,0213 (1) | -0,0638 (1) | 0,1235 (1) | 0,0411 (4) |
| Cl(6) | 0,1640 (4) | -0,0270 (2) | 0,2082 (2) | 0,053 (2) |
| Cl(7) | 0,1250 (4) | -0,1015 (2) | 0,0258 (2) | 0,052 (2) |
| Cl(8) | -0,1955 (4) | -0,1198 (3) | 0,0327 (2) | 0,065 (3) |
| Cl(9) | -0,1619 (4) | -0,0419 (3) | 0,2233 (2) | 0,065 (3) |
| Cl(10) | -0,0310 (5) | -0,2046 (2) | 0,1338 (3) | 0,070 (3) |
| P(1) | 0,3777 (4) | 0,8048 (3) | 0,4703 (2) | 0,042 (2) |
| Cl(16) | 0,1699 (4) | 0,6820 (5) | 0,4668 (5) | 0,046 (4) |
| C(15) | 0,1069 (9) | 0,5995 (5) | 0,4481 (5) | 0,055 (5) |
| C(14) | 0,1739 (9) | 0,5342 (5) | 0,4113 (5) | 0,065 (5) |
| C(13) | 0,3039 (9) | 0,5514 (5) | 0,3933 (5) | 0,068 (5) |
| C(12) | 0,3669 (9) | 0,6338 (5) | 0,4121 (5) | 0,055 (5) |
| C(11) | 0,2999 (9) | 0,6991 (5) | 0,4488 (5) | 0,042 (4) |
| C(26) | 0,536 (1) | 0,8272 (7) | 0,3577 (6) | 0,077 (6) |
| C(25) | 0,653 (1) | 0,8261 (7) | 0,3211 (6) | 0,103 (7) |
| C(24) | 0,763 (1) | 0,8060 (7) | 0,3517 (6) | 0,101 (7) |
| C(23) | 0,756 (1) | 0,7871 (7) | 0,4189 (6) | 0,079 (6) |
| C(22) | 0,638 (1) | 0,7882 (7) | 0,4555 (6) | 0,058 (5) |
| C(21) | 0,528 (1) | 0,8082 (7) | 0,4249 (6) | 0,042 (4) |
| C(36) | 0,241 (1) | 0,9365 (6) | 0,4823 (4) | 0,051 (4) |
| C(35) | 0,157 (1) | 0,9788 (6) | 0,4541 (4) | 0,062 (5) |
| C(34) | 0,098 (1) | 0,9430 (6) | 0,3815 (4) | 0,065 (5) |
| C(33) | 0,123 (1) | 0,8648 (6) | 0,3369 (4) | 0,057 (5) |
| C(32) | 0,207 (1) | 0,8225 (6) | 0,3650 (4) | 0,051 (4) |
| C(31) | 0,265 (1) | 0,8584 (6) | 0,4377 (4) | 0,037 (4) |
| C(46) | 0,3443 (9) | 0,8288 (5) | 0,6231 (5) | 0,046 (4) |
| C(45) | 0,4141 (9) | 0,8552 (5) | 0,5692 (5) | 0,035 (4) |
| C(44) | 0,5057 (9) | 0,9284 (5) | 0,5914 (5) | 0,055 (5) |
| C(43) | 0,5274 (9) | 0,9752 (5) | 0,6675 (5) | 0,065 (5) |
| C(42) | 0,4575 (9) | 0,9488 (5) | 0,7214 (5) | 0,064 (5) |
| C(41) | 0,3659 (9) | 0,8756 (5) | 0,6992 (5) | 0,069 (5) |
| P(2) | 0,3957 (4) | 0,6657 (3) | 0,8391 (2) | 0,044 (2) |
| C(56) | 0,5826 (9) | 0,8040 (5) | 0,8570 (5) | 0,050 (4) |
| C(55) | 0,6275 (9) | 0,8896 (5) | 0,8763 (5) | 0,056 (5) |
| C(54) | 0,5407 (9) | 0,9464 (5) | 0,0928 (5) | 0,057 (5) |
| C(53) | 0,4090 (9) | 0,9177 (5) | 0,9099 (5) | 0,058 (5) |
| C(52) | 0,3641 (9) | 0,8322 (5) | 0,8905 (5) | 0,056 (5) |
| C(51) | 0,4509 (9) | 0,7754 (5) | 0,8641 (5) | 0,041 (4) |
| C(66) | 0,128 (1) | 0,6540 (7) | 0,8409 (5) | 0,066 (5) |
| C(65) | 0,008 (1) | 0,6507 (7) | 0,8752 (5) | 0,085 (6) |
| C(64) | 0,004 (1) | 0,6413 (7) | 0,9465 (5) | 0,097 (7) |
| C(63) | 0,118 (1) | 0,6352 (7) | 0,9835 (5) | 0,099 (7) |
| C(62) | 0,238 (1) | 0,6386 (7) | 0,9492 (5) | 0,066 (5) |
| C(61) | 0,243 (1) | 0,6480 (7) | 0,8779 (5) | 0,046 (4) |
| C(76) | 0,530 (2) | 0,5393 (8) | 0,8431 (6) | 0,109 (8) |
| C(75) | 0,607 (2) | 0,5004 (8) | 0,8794 (6) | 0,17 (1) |
| C(74) | 0,665 (2) | 0,5439 (8) | 0,9512 (6) | 0,125 (9) |
| C(73) | 0,648 (2) | 0,6262 (8) | 0,9866 (6) | 0,104 (7) |
| C(72) | 0,571 (2) | 0,6651 (8) | 0,9503 (6) | 0,066 (5) |
| C(71) | 0,513 (2) | 0,6217 (8) | 0,8786 (6) | 0,061 (5) |
| C(86) | 0,302 (1) | 0,5392 (7) | 0,7106 (6) | 0,076 (6) |
| C(85) | 0,293 (1) | 0,4981 (7) | 0,6331 (6) | 0,087 (6) |
| C(84) | 0,359 (1) | 0,5362 (7) | 0,5852 (6) | 0,079 (6) |
| C(83) | 0,435 (1) | 0,6152 (7) | 0,6148 (6) | 0,071 (5) |
| C(82) | 0,443 (1) | 0,6562 (7) | 0,6922 (6) | 0,053 (5) |
| C(81) | 0,377 (1) | 0,6182 (7) | 0,7402 (6) | 0,047 (4) |
| Cl(11) | 0,4876 (8) | 0,8376 (4) | 0,1191 (5) | 0,148 (5) |
| Cl(12) | 0,3183 (8) | 0,7142 (4) | 0,1651 (4) | 0,138 (5) |
| C(1) | 0,329 (3) | 0,803 (1) | 0,141 (1) | 0,111 (8) |
| Cl(13) | -0,013 (2) | 0,3965 (8) | 0,7367 (7) | 0,147 (9) |
| Cl(14) | 0,195 (2) | 0,4072 (8) | 0,8384 (8) | 0,17 (1) |
| C(2) | 0,052 (4) | 0,390 (3) | 0,812 (2) | 0,09 (1) |

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| W(1)-Cl(1) | 2,377 (4) | W(2)-Cl(6) | 2,346 (4) |
| W(1)-Cl(2) | 2,381 (4) | W(2)-Cl(7) | 2,373 (4) |
| W(1)-Cl(3) | 2,355 (4) | W(2)-Cl(8) | 2,330 (4) |
| W(1)-Cl(4) | 2,317 (4) | W(2)-Cl(9) | 2,347 (5) |
| W(1)-Cl(5) | 2,461 (3) | W(2)-Cl(10) | 2,460 (5) |
| W(1)-N(1) | 1,76 (1) | W(2)-N(2) | 1,74 (2) |
| N(1)-S | 1,62 (1) | N(2)-S | 1,63 (1) |
| Cl(1)-W(1)-Cl(2) | 88,0 (1) | Cl(6)-W(2)-Cl(7) | 87,0 (1) |
| Cl(1)-W(1)-Cl(3) | 173,2 (1) | Cl(6)-W(2)-Cl(8) | 171,5 (2) |
| Cl(1)-W(1)-Cl(4) | 90,0 (2) | Cl(6)-W(2)-Cl(9) | 91,0 (2) |
| Cl(1)-W(1)-Cl(5) | 85,4 (2) | Cl(6)-W(2)-Cl(10) | 85,6 (2) |
| Cl(2)-W(1)-Cl(3) | 90,5 (1) | Cl(7)-W(2)-Cl(8) | 88,2 (1) |
| Cl(2)-W(1)-Cl(4) | 171,5 (1) | Cl(7)-W(2)-Cl(9) | 172,8 (2) |
| Cl(2)-W(1)-Cl(5) | 85,7 (1) | Cl(7)-W(2)-Cl(10) | 87,9 (2) |
| Cl(3)-W(1)-Cl(4) | 90,5 (2) | Cl(8)-W(2)-Cl(9) | 92,9 (2) |
| Cl(3)-W(1)-Cl(5) | 87,9 (1) | Cl(8)-W(2)-Cl(10) | 87,2 (2) |
| Cl(4)-W(1)-Cl(5) | 86,0 (1) | Cl(9)-W(2)-Cl(10) | 85,0 (2) |
| N(1)-W(1)-Cl(1) | 90,2 (4) | N(2)-W(2)-Cl(6) | 91,2 (4) |
| N(1)-W(1)-Cl(2) | 92,2 (4) | N(2)-W(2)-Cl(7) | 96,9 (4) |
| N(1)-W(1)-Cl(3) | 96,5 (4) | N(2)-W(2)-Cl(8) | 96,3 (4) |
| N(1)-W(1)-Cl(4) | 96,0 (4) | N(2)-W(2)-Cl(9) | 90,1 (4) |
| N(1)-W(1)-Cl(5) | 175,2 (4) | N(2)-W(2)-Cl(10) | 174,1 (4) |
| W(1)-N(1)-S | 163,8 (8) | W(2)-N(2)-S | 167,2 (8) |
| N(1)-S-N(2) | 104,0 (6) | | |
| P(1)-C(11) | 1,78 (1) | P(2)-C(51) | 1,78 (1) |
| P(1)-C(21) | 1,78 (1) | P(2)-C(61) | 1,77 (1) |
| P(1)-C(31) | 1,79 (1) | P(2)-C(71) | 1,78 (2) |
| P(1)-C(45) | 1,79 (1) | P(2)-C(81) | 1,77 (1) |
| Cl(11)-P(1)-C(21) | 109,6 (5) | C(51)-P(2)-C(61) | 109,3 (5) |
| Cl(11)-P(1)-C(31) | 106,8 (5) | C(51)-P(2)-C(71) | 108,1 (5) |
| Cl(11)-P(1)-C(45) | 112,6 (5) | C(51)-P(2)-C(81) | 111,5 (6) |
| C(21)-P(1)-C(31) | 111,4 (6) | C(61)-P(2)-C(71) | 108,6 (6) |
| C(21)-P(1)-C(45) | 107,8 (5) | C(61)-P(2)-C(81) | 108,9 (5) |
| C(31)-P(1)-C(45) | 108,7 (4) | C(71)-P(2)-C(81) | 110,4 (6) |

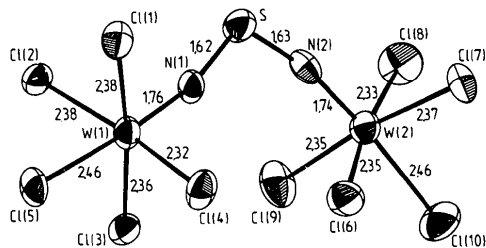


Fig. 1. Das [S(NWCl₅)₂]²⁻-Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 296 K). Abstandsangaben in Å.

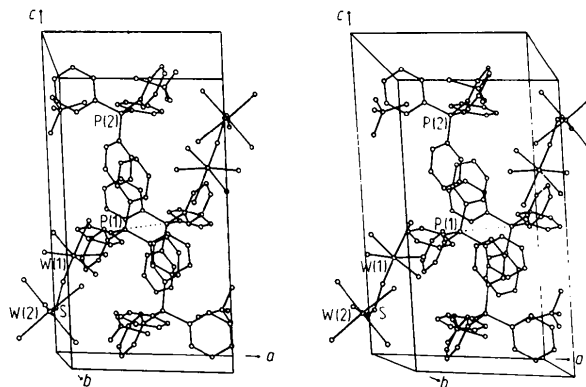


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von [PPh₄]₂[S(NWCl₅)₂].2CH₂Cl₂. Gestrichelt: Verbindungslinie zwischen den P-Atomen des (PPh₄)₂-Paares.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- CONTI, M., TRSIC, M. & LAIDLAW, W. G. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 254–256.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1897.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DUBOIS, I. (1969). *J. Mol. Struct.* **3**, 269–281.
- HERBERHOLD, M. & EHRENREICH, W. (1982). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 633.
- HÖSLER, K. (1986). Diplomarbeit Univ. Marburg.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KIRCHHOFF, W. H. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2437–2442.
- KYNAST, U., WILLING, W., MÜLLER, U. & DEHNICKE, K. (1985). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 129–136.
- LEANDRI, G., BUSETTI, V., VALLE, G. & MAMMI, M. (1970). *Chem. Commun.* pp. 413–414.
- MÜLLER, U. (1971). *CADLP*. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Univ. Marburg.
- MÜLLER, U., KLINGELHÖFER, P., EICHER, J. & BOHRER, R. (1984). *Z. Kristallogr.* **168**, 121–131.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 221–224

(η^5 -Cyclopentadienyl){ η^4 -[1,3-bis(4-methoxyphenyl)-2,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadiene]}cobalt(I) (1) and (η^5 -Cyclopentadienyl){ η^4 -[1,3-bis(trifluoromethylphenyl)-2,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadiene]}cobalt(I) (2)

BY T. DEBAERDEMAEKER

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm, Federal Republic of Germany

AND D. GRAFL AND H. A. BRUNE

Lehrstuhl Organische Chemie I, Universität Ulm, D-7900 Ulm, Federal Republic of Germany

(Received 3 March 1986; accepted 26 August 1986)

Abstract. (1) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_2)]$, $M_r = 532.65$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 22.371(5)$, $b = 9.170(4)$, $c = 14.030(4)$ Å, $\beta = 104.15(4)^\circ$, $V = 2790.8$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.268$ g cm⁻³, $\mu = 6.71$ cm⁻¹, $F(000) = 1104$. (2) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{Si}_2)]$, $M_r = 608.67$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 17.969(4)$, $b = 14.056(4)$, $c = 12.744(4)$ Å, $\beta = 96.67(3)^\circ$, $V = 3197.0$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.265$ g cm⁻³, $\mu = 6.15$ cm⁻¹, $F(000) = 1376(2)$. Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 295$ K, $R = 0.037$ for 3188 (1) and 0.049 for 3955 (2) observed reflections. Although two types of substituents of very different electronic character are present in the phenyl rings of (1) and (2), no significant influence on the molecular structure within the coordination sphere is detected. In both compounds, the Co atom is half-way between the planes of the four- and five-membered coordinated rings. The cyclobutadiene ring is slightly contracted along the diagonal between the phenyl-substituted C atoms.

Introduction. In previous work (Brune & Horlbeck, 1973) the influence of substituents on the phenyl rings on the bonding properties and structures of tricarbonyl-(1,2-diphenylcyclobutadiene)iron(III) complexes were studied with NMR. The observation and interpretation

of different nuclear spin-spin coupling constants lead to the conclusion that significant modifications of the molecular geometry of the four-membered ring and its bonding to the central atom with change of electronic character of the substituents occur. To observe these changes directly, the crystal structure analysis was undertaken of both title compounds whose phenyl rings are substituted with a methoxy group in (1) as a strong π -donating substituent and the trifluoromethyl group in (2) as an efficient inductive σ -attracting one.

Experimental. Crystals of both title compounds are red-brown; (1) crystallizes in the form of elongated parallelepipeds, (2) in the form of octahedra, both with well developed faces. (1) Crystal $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm; (2) crystal $0.2 \times 0.1 \times 0.3$ mm. 4914 (1) and 5643 (2) independent unique reflections; Philips PW 1100 four-circle diffractometer; Mo $K\alpha$ radiation, graphite monochromator; θ - 2θ scan, 3188 observed reflections for (1) [$F > 1.5\sigma(F)$, $-26 \leq h \leq 25$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 16$, $\theta_{\min} = 2$, $\theta_{\max} = 25^\circ$] and 3955 observed reflections for (2) [$F > 1.5\sigma(F)$, $-21 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 15$, $\theta_{\min} = 2$, $\theta_{\max} = 25^\circ$]. The intensity of three standards did not vary during the period of measurement. The cell parameters were