

Die Struktur von μ -Dibromgermandiyl-bis(pentacarbonylwolfram)(*W-W*)

VON CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg,
Bundesrepublik Deutschland

UND KLAUS STROPPEL UND PETER JUTZI

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 11. August 1980; angenommen am 6. Februar 1981)

Abstract. $[\text{W}_2(\text{Br}_2\text{Ge})(\text{CO})_{10}]$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 9.475$ (2), $b = 13.101$ (2), $c = 17.537$ (3) Å, $\beta = 120.28$ (1)°, $Z = 4$, $\rho_{\text{exp}} = 3.14$, $\rho_{\text{calc}} = 3.11$ Mg m⁻³; X-ray diffractometer data, 2004 reflections measured, 1667 symmetrically independent and observed, Mo $K\alpha$ radiation, graphite monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu_{\text{Mo}} = 19.14$ mm⁻¹, ω scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $R = 0.03$ by least-squares refinement. The structure exhibits a hitherto unknown GeW_2 ring system. The CO groups form a distorted square pyramid around each W atom with the metal approximately in the middle of the square plane.

Einleitung. Unter der wachsenden Vielfalt bekannter Clusterverbindungen haben in letzter Zeit EM_2 -Dreiring-Cluster zunehmend an Interesse gewonnen (E = Hauptgruppenelement, M = Übergangsmetall). An ihnen lässt sich der Einfluss verschiedener Liganden L und Fragmente EL_2 auf die Metall–Metall-Bindung und der Übergang zu offenen Systemen (MEM) studieren. Darüberhinaus wurden für einige Komplexe in Analogie zur Walsh-Beschreibung des Cyclopropans erstmals MO-Modellrechnungen durchgeführt (Hofmann, 1979). Für Untersuchungen dieser Art ist die Kenntnis der Molekülstruktur unerlässlich. Folgend wird über die Struktur des ersten Vertreters stabiler μ -Germandiyl-Wolfram-Komplexe (Jutzi & Stroppe, 1981) berichtet.

Dunkelrote, in dünnen Schichten hellrot-transparente Kristalle konnten aus Petrolether isoliert werden. Untersucht wurde ein Einkristall von $0,1 \times 0,2 \times 0,3$ mm Grösse. Die Sammlung von Intensitätsdaten beschränkte sich auf einen Quadranten der Reflexsphäre mit $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$, erfolgte bei Zimmertemperatur (Syntex- $P2_1$ -Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung, Abtastbreite $\Delta\omega = 1^\circ$) und umfasste 2004 Reflexe, von denen 1753 symmetrieunabhängig waren. 1667 Reflexe wurden als beobachtet klassifiziert [$F_o \geq 3\sigma(F_o)$]. Die angegebenen Gitterkonstanten lieferte eine Rechnung nach der 'kleinste-Quadrate'-Methode mit 20 zentrier-

ten Reflexen im Bereich $24^\circ < 2\theta < 26^\circ$. Da eine ψ -Abtastung von 11 Reflexen erhebliche Absorptionseffekte erkennen liess ($\mu_{\text{Mo}} = 19,14$ mm⁻¹), wurden diese Messungen als Basis für eine Absorptionskorrektur verwendet. Der ermittelte Korrekturfaktor variierte zwischen 0,46 und 1,0.

Die systematische Auslöschung von Reflexen der Serie $0k0$ mit $k = 2n + 1$ und der Zone $h0l$ mit $l = 2n + 1$ führte zu der Raumgruppe $P2_1/c$. Nach Lokalisierung der schweren Atome mit Hilfe direkter Methoden (*MULTAN*-Programm, Germain, Main & Woolfson, 1971) konnten die Positionen der leichten Atome einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die Verfeinerung mit der 'kleinste-Quadrate'-Methode für 1667 beobachtete F -Werte ergab nach wenigen Zyklen bei Verwendung individueller (für Wolfram anisotroper) Temperaturfaktoren einen konventionellen R -Wert von $R = 0,06$ für sämtliche 1753 Reflexe.

Bei diesem Stand zeigte eine Differenzfouriersynthese in der Umgebung von Germanium, Brom und Sauerstoff zum Teil erhebliche Anisotropieeffekte, weswegen für diese Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt wurden. Gegen Ende der Verfeinerung ergaben sich für alle Parameter Verschiebungen $< 0,02\sigma$. Eine Karte der Differenzelektronendichte enthielt mit Ausnahme zweier Maxima in unmittelbarer Nähe der Br-Atome (0,8 bzw. 0,6 e Å⁻³) nur Werte $< 0,5$ e Å⁻³. In der Umgebung der C-Atome befanden sich dagegen keine Differenzen, die eine anisotrope Verfeinerung des Modells an diesen Stellen erfordern hätten. Der R -Wert für 1753 F -Werte (176 Variable) betrug $R = 0,030$ ($R_w = 0,032$). Die erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 angegeben zusammen mit B - bzw. B_{eq} -Werten.* Tabelle 2 enthält eine Auswahl der

* Die Liste der Strukturaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35985: 11 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^5$ für W bzw. $\times 10^4$ für alle übrigen Atome) und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) mit geschätzten Standardabweichungen

	x	y	z	B bzw. B_{eq}
W(1)	85519 (6)	68718 (3)	15302 (3)	3,11 (2)
W(2)	51220 (5)	79693 (3)	12731 (3)	2,88 (2)
Ge	7660 (1)	7286 (1)	2664 (1)	3,15 (5)
Br(1)	7480 (2)	5951 (1)	3466 (1)	6,76 (8)
Br(2)	9211 (2)	8422 (1)	3799 (1)	5,21 (7)
O(11)	1126 (11)	6142 (7)	1042 (5)	6,2 (5)
O(12)	6116 (11)	6582 (7)	-548 (5)	5,2 (4)
O(13)	1699 (11)	6684 (8)	3413 (5)	7,4 (6)
O(14)	9366 (12)	9185 (7)	1381 (7)	7,5 (6)
O(15)	7551 (12)	4588 (6)	1651 (6)	6,7 (5)
O(21)	3719 (11)	5799 (6)	390 (6)	6,6 (5)
O(22)	1574 (11)	8905 (7)	230 (6)	6,4 (5)
O(23)	3836 (11)	7575 (8)	2602 (6)	7,4 (6)
O(24)	5330 (12)	8927 (7)	-331 (5)	6,7 (5)
O(25)	6605 (12)	123 (6)	2151 (6)	5,4 (5)
C(11)	169 (15)	6400 (9)	1204 (7)	3,9 (2)
C(12)	6930 (15)	6725 (8)	149 (8)	3,7 (2)
C(13)	499 (17)	6775 (9)	2744 (9)	4,7 (3)
C(14)	9067 (16)	8362 (10)	1440 (8)	4,9 (3)
C(15)	7936 (15)	5401 (10)	1621 (8)	4,6 (3)
C(21)	4198 (15)	6548 (10)	695 (8)	4,3 (2)
C(22)	2851 (16)	8572 (9)	584 (8)	4,5 (3)
C(23)	4370 (15)	7710 (9)	2181 (8)	4,4 (3)
C(24)	5277 (15)	8538 (9)	227 (8)	4,3 (3)
C(25)	6075 (15)	9354 (9)	1851 (8)	4,2 (2)

Tabelle 2. Interatomare Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

	n = 1	n = 2		
Ge-W(n)	2,580 (1)	2,573 (2)	W(1)-W(2)	3,370 (1)
Ge-Br(n)	2,304 (2)	2,321 (2)		
W(n)-C(n1)	1,99 (2)	2,09 (1)	W(1)-Ge-W(2)	81,68 (4)
-C(n2)	2,12 (1)	2,02 (2)	Br(1)-Ge-Br(2)	99,96 (8)
-C(n3)	2,00 (1)	2,07 (1)	Ge-W(1)-W(2)	49,07 (3)
-C(n4)	2,04 (1)	2,05 (1)	Ge-W(2)-W(1)	49,25 (3)
-C(n5)	2,04 (1)	2,05 (1)	C(11)-W(1)-W(2)	157,9 (4)
C(n1)-O(n1)	1,13 (2)	1,10 (2)	C(11)-W(1)-Ge	152,6 (4)
C(n2)-O(n2)	1,08 (1)	1,13 (2)	C(22)-W(2)-W(1)	155,5 (4)
C(n3)-O(n3)	1,16 (2)	1,10 (2)	C(22)-W(2)-Ge	155,0 (4)
C(n4)-O(n4)	1,13 (2)	1,13 (2)		
C(n5)-O(n5)	1,14 (2)	1,13 (2)	C(11)-W(1)-C(12)	82,1 (5)
C(nn)-W(n)-C(n3)	81,7 (6)	81,3 (5)	C(12)-W(1)-C(15)	86,1 (5)
-C(n4)	91,5 (5)	81,9 (5)	C(15)-W(1)-C(13)	90,2 (6)
-C(n5)	91,2 (5)	91,2 (5)	C(13)-W(1)-C(14)	90,9 (6)
			C(14)-W(1)-C(12)	93,6 (5)
			C(12)-W(1)-C(13)	163,3 (6)
			C(14)-W(1)-C(15)	177,2 (6)
			C(22)-W(2)-C(21)	89,9 (4)
			C(21)-W(2)-C(24)	95,2 (5)
			C(24)-W(2)-C(25)	84,8 (5)
			C(25)-W(2)-C(23)	90,1 (5)
			C(23)-W(2)-C(21)	90,3 (5)
			C(21)-W(2)-C(25)	178,9 (5)
			C(24)-W(2)-C(23)	162,3 (5)

resultierenden interatomaren Abstände und Bindungswinkel.

Sämtliche Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden auf einem Nova 1200-Kleincomputer mit Programmen des Syntex-XTL-Systems (1976) durchgeführt unter Verwendung der nach Cromer & Waber (1974) analytisch approximierten Atomformfaktoren für ungeladene Atome.

Diskussion. Da andere Verbindungen mit GeW_2 -Ring-system bisher nicht bekannt sind, bieten sich für einen Vergleich der Molekülgeometrie in erster Linie μ -Methylen- und μ -Silandiylkomplexe des Wolframs sowie μ -Germandiylverbindungen der leichteren Übergangsmetalle an.

Der hier vorliegende Metall-Metall-Abstand erweist sich dabei mit 3,370 (1) \AA als relativ lang gegenüber den in $[\{(\text{CO})_4\text{W}\}_2\{\text{CH}=\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ (Levisalles, Rudler, Dahan & Jeannin, 1980) bzw. in $[\text{W}_2(\text{CO})_8\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (Bennett & Simpson, 1971) gefundenen Werten von 3,157 (1) \AA bzw. 3,183 (1) \AA . Einen ähnlichen Abstand enthält mit 3,328 (3) \AA dagegen die Verbindung α - $[\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})]$, für die eine W_2H -Dreizentrenbindung diskutiert wurde (Olsen, Koetzle, Kirtley, Andrews, Tipton & Bau, 1974).

Die Carbonylgruppen umgeben die Metallatome in annähernd pyramidal-quadratischer Koordination (vgl. Fig. 1), wie man es für $M(\text{CO})_5$ -Fragmente erwarten kann. Eine Korrelation der W-C-Bindungslängen mit der Stellung der CO-Gruppen, wie sie in anderen Carbonylkomplexen beobachtet und als Indiz für elektronische Einflüsse innerhalb der Ligandensphäre gewertet wurde [vgl. Churchill, Hollander & Hutchinson (1977) sowie Triplett & Curtis (1975)], konnten wir basierend auf den vorliegenden Messungen nicht feststellen.

Die hier gefundene Anordnung lässt vermuten, dass in erster Linie intramolekulare Packungseffekte für die Ligandenstellung verantwortlich sind. Ein Vergleich der intramolekularen O...O-Abstände [kleinster Wert: O(12)...O(24) = 3,23 (1) \AA] mit den intermolekularen [kleinster Wert: O(25)...O(24)' = 3,03 (1) \AA] ergibt zunächst, dass ersteren für die Molekülgeometrie nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Dagegen findet man als Folge einer dicht gedrängten Packung der Kohlenstoff- um die Metallatome rechte kurze nichtbindende C...C-Kontakte $\leq 2,91$ (2) \AA . Deren kürzeste erreichen mit 2,60 (2) - 2,70 (2) \AA jedoch noch nicht die für $\{(\text{CH}_3)_2\text{Ge}\}$ -

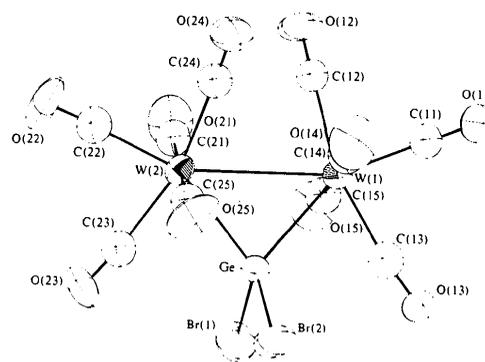


Fig. 1. Molekülstruktur von μ -Dibromgermandiyl-bis(pentacarbonylwolfram)(W-W) [ORTEP-Programm (Johnson, 1976), Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%].

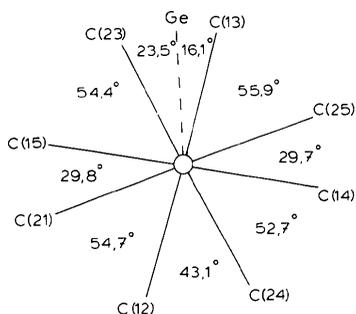


Fig. 2. Stafflung der Liganden um die Achse der W-W-Bindung bei Blickrichtung von W(1) auf W(2). Die Standardabweichung der angegebenen Torsionswinkel wird einheitlich auf 0,5° geschätzt.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_9$] (Triplett & Curtis, 1975) mit 2,55 (1) – 2,61 (1) Å angegebenen bzw. die für $[\mu\text{-}\{(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{H})\text{PhGe}\}\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ nach Literaturangaben (Curtis, Butler & Scibelli, 1980) mit 2,40 – 2,52 (1–2) Å berechneten Werte.

Im Vergleich zu den genannten Abständen, die jeweils zwischen CO-Liganden des gleichen $M(\text{CO})_n$ -Fragmentes auftreten, ist der kürzeste Kontakt zwischen Liganden verschiedener Metallzentren $\text{C}(12)\cdots\text{C}(24)$ mit 2,89 (2) Å zwar schon merklich länger, jedoch wird bei einer Winkelstellung der besten Ebenen $\text{C}(12)\text{C}(13)\text{C}(14)\text{C}(15)$ und $\text{C}(21)\text{C}(23)\text{C}(24)\text{C}(25)$ in Höhe von 47,3° eine ekliptische Anordnung der Liganden verhindert. Das Ausmass der Stafflung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es scheint bemerkenswert, dass sie nicht ideal ist.

Obwohl sich offenbar die C-Atome unter starker Spannung noch weiter nähern können {z.B. bei erzwungener ekliptischer Stellung in $[\mu\text{-}\{(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{H})\text{PhGe}\}\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ bis auf 2,84 (1) Å}, wird z.B. in $[\text{HW}_2(\text{CO})_5(\text{NO})]$ schon bei einer Entfernung von 2,96 (1) Å eine annähernd gleichmässige Stafflung beobachtet. Das Ausweichen der CO-Gruppen von einer ideal gestaffelten Anordnung in Richtung auf eine bezüglich des Dreirings äquatoriale bzw. axiale Lage kann mit der Symmetrie der beteiligten Molekülorbitale erklärt werden, die vom GeW_2 -Ring mehr, vom HW_2 -Ring weniger geprägt wird.

Einer äquatorialen Ausrichtung der Liganden $\text{CO}(13)$ und $\text{CO}(23)$ stehen indes in der vorliegenden Struktur auch nichtbindende $\text{Ge}\cdots\text{C}$ -Kontakte entgegen, die Werte von 2,71 (2) und 2,84 (2) Å erreichen. Vergleichbar kurze Abstände wurden in

anderen Verbindungen schon gefunden, so z.B. in $[\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)_2\text{Ge}\}\text{Mn}_2(\text{CO})_9]$ [$\text{Ge}\cdots\text{C} = 2,66$ (1), 2,74 (1) Å], in $[\mu\text{-}\{(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{H})\text{PhGe}\}\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ [$\text{Ge}\cdots\text{C} = 2,79$ (1) – 2,88 (1) Å] und in $[\{\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ [$\text{Ge}\cdots\text{C} = 2,87$ (3), 2,88 (3) Å, Elder & Hall, 1969], wobei in ersterer die betreffenden CO-Gruppen gezwungenermassen in äquatorialer Position, in letzterer bezüglich der Ge-Atome gestaffelt stehen. Interessanterweise bildet jedoch z.B. $[\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)_2\text{As}\}\text{Cr}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (Röttinger & Vahrenkamp, 1978) eine Struktur, in der bei äquatorialer Lage einer CO-Gruppe ein $\text{As}\cdots\text{C}$ -Kontakt von 2,78 (3) Å in Kauf genommen wird. Die intramolekulare Spannung äussert sich dort wie auch hier darin, dass die Winkel zwischen äquatorialen Liganden und dem apikalen C-Atom des $M(\text{CO})_5$ -Fragmentes Werte $\leq 90^\circ$ annehmen, während sie in offenen Systemen wie z.B. $[\text{Br}_2\text{Sn}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$ (Preut, Wolfes & Haupt, 1975) gewöhnlich alle $> 90^\circ$ sind.

Literatur

- BENNETT, M. J. & SIMPSON, K. A. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7156–7160.
- CHURCHILL, M. R., HOLLANDER, F. J. & HUTCHINSON, J. P. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(10), 2655–2659.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Bd. IV, S. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.
- CURTIS, M. D., BUTLER, W. M. & SCIBELLI, J. (1980). *J. Organomet. Chem.* **191**, 209–218.
- ELDER, M. & HALL, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**(7), 1424–1427.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HOFMANN, P. (1979). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**(7), 591–593.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JUTZI, P. & STROPPEL, K. (1981). *Chem. Ber.* Im Druck.
- LEVISALLES, J., RUDLER, H., DAHAN, F. & JEANNIN, Y. (1980). *J. Organomet. Chem.* **187**, 233–242.
- OLSEN, J. P., KOETZLE, T. F., KIRTLEY, S. W., ANDREWS, M., TIPTON, D. L. & BAU, R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6621–6627.
- PREUT, H., WOLFES, W. & HAUPT, H.-J. (1975). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412**, 121–128.
- RÖTTINGER, E. & VAHRENKAMP, H. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 2199–2205.
- Syntex-XTL-Systeme (1976). Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
- TRIPLETT, K. & CURTIS, M. D. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5747–5751.