

## Pentacarbonyl(triisopropylcyclotriphosphan)wolfram(0), $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_7\text{P}_3)]^*$

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. November 1983; angenommen am 14. Mai 1984)

**Abstract.**  $M_r = 546.09$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.535$  (2),  $b = 11.645$  (3),  $c = 14.631$  (2) Å,  $\beta = 100.75$  (1)°,  $V = 2098.21$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.728$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5.864$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1056$ ,  $T = 293$  K.  $R_F = 0.045$  for 2996 observed reflections [ $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ ]. The structure consists of the mononuclear complex molecule with the three-membered ring (*i*-PrP)<sub>3</sub> as unidentate two-electron  $\sigma$ -donor ligand. The length of the coordinative bond [ $d(\text{W}-\text{P}) = 2.535$  (2) Å] is in the expected range. As a result of the coordination the P<sub>3</sub> ring is slightly distorted. The geometry of the isopropyl substituents and the pentacarbonyl group is normal.

**Einleitung.** In den vergangenen Jahren konnten Verbindungen mit Gerüsten aus Phosphor-Ketten oder-Ringen in bis dahin unerwarteter Vielfalt dargestellt und umfassend charakterisiert werden [Übersicht in Baudler (1982)]. Dieses gilt im besonderen für die Phosphor-Dreiringverbindungen, wobei ausser solchen mit verschiedenen Heteroatom-Typen im Ring auch bemerkenswert beständige homocyclische Vertreter (RP)<sub>3</sub> in reiner Form erhalten wurden. Inzwischen liegt vom Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan, (*t*-BuP)<sub>3</sub>, eine Kristallstrukturanalyse vor (Hahn, Baudler, Krüger & Tsay, 1982).

Die in den ausgezeichneten Donor-Eigenschaften der dreibindigen Phosphoratom begründete Fähigkeit dieser Verbindungen zur Koordination an Übergangsmetalle liess sich durch die Darstellung der ein- und zweikernigen Komplexe [(RP)<sub>3</sub>M(CO)<sub>5</sub>] [ $M = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $R = \text{Isopropyl (i-Pr), tert-Butyl (t-Bu)}$ ] und [(*i*-PrP)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> nachweisen (Baudler, Salzer & Hahn, 1982), die ausser der unerwartet bei Versuchen zur Darstellung eines Phosphiniden-Komplexes erhaltenen Verbindung Triphenylcyclotriphosphan-tris(dicarbonylcyclopentadienylmangan) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>3</sub>{Mn(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] (Huttner, Müller, Frank & Lorenz, 1975) die bisher einzigen bekannten Cyclotriphosphan-Komplexe sind. Durch eine Röntgenstrukturanalyse an [(*t*-BuP)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>5</sub>] konnte das Strukturprinzip gesichert werden (Tebbe & Fehér, 1984). Als

Ligand liegt hier ein nahezu unveränderter, einzähnig mit einem Phosphoratom als  $\sigma$ -Donor-Atom an das Metall-Zentrum koordinierter P<sub>3</sub>-Ring vor. Ergänzend haben wir die Verbindung [(*i*-PrP)W(CO)<sub>5</sub>] aus den folgenden Gründen bearbeitet:

Einmal sind die Kenntnisse über die Strukturen der Alkyl-substituierten Cyclotriphosphane begrenzt, da diese allein auf Messungen an Kristallen mässiger Qualität der Verbindungen (*t*-BuP)<sub>3</sub> (Hahn *et al.*, 1982) und [(*t*-BuP)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>5</sub>] (Tebbe & Fehér, 1984) beruhen.

Zum anderen erscheint die Untersuchung einer Verbindung mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten und mit einer längeren koordinativen Bindung notwendig, um die koordinativen Einflüsse auf den P<sub>3</sub>-Ring von den sterischen innerhalb des Cyclotriphosphan-Systems trennen zu können.

**Experimentelles.** Schwach gelbe, durchsichtige Prismen mit rautenförmiger Grundfläche, Fp. = 353 K unter Zersetzung (Baudler *et al.*, 1982); unregelmässiges Kristallbruchstück, sämtliche Kanten  $\leq 0,2$  mm, Einschluss in eine Glaskapillare, Ar-Schutzgas. CAD-4 Enraf-Nonius, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 50 kV/20 mA, Scintillationszähler;  $\omega$ -2 $\theta$ -Abtastung, Abtastbreite  $\Delta\omega = \pm(1,0 + 0,35 \text{ tg}\theta)^\circ$ , Apertur  $4,0 \times (1,0 + 1,0 \text{ tg}\theta)$  mm<sup>2</sup>, variable Scangeschwindigkeit  $1,34 \leq v \leq 6,71^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $\sin\theta/\lambda \leq 0,66$  Å<sup>-1</sup>,  $0 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 15$ ,  $-19 \leq l \leq 18$ . 5402 Reflexe, davon 4949 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0,051$ ), 1953 später nach dem Kriterium  $|F_o| \leq 4\sigma(F_o)$  als unbeobachtet eingestuft, Messzeit 107,8 h. Kontrollreflexe 800, 060, 008, anisotrope zeitliche Intensitätsabnahme, Korrektur mit den über die Richtungskosinus gewichteten Faktoren  $K_i = \exp(\beta_i t)$  (Churchill & Kalra, 1974),  $\beta_{800} = 0,16$  (2),  $\beta_{060} = 0,02$  (2),  $\beta_{008} = 0,14$  (2)  $\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \leq K \leq 1,065$ . PL-Korrektur, keine Korrektur der Absorptionseffekte, Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung, additive Korrektur nach  $\sigma_{\text{corr}}^2(I) = \sigma^2(I) + (0,0135I)^2$ . Gitterkonstanten aus den Winkelpositionen von 18 Reflexen: 350, 503, 507, 046, 800, 060, 008 und den Symmetrieäquivalenten; eindeutige Zuordnung der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Symmetrie-Matrizen nach  $x, y, z$ ;  $\frac{1}{2} - x$ ,  $\frac{1}{2} + y$ ,  $\frac{1}{2} - z$ ;  $\frac{1}{2} + x$ ,  $\frac{1}{2} - y$ ,  $\frac{1}{2} + z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ) auf Grund der

\* Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe. 10. Teil 9: Tebbe & Fehér (1984).

Laue-Symmetrie  $2/m$  und der Auslöschungen  $h + l = 2n + 1$  für  $h0l$  und  $k = 2n + 1$  für  $0k0$ . Herleitung der Schweratom-Teilstruktur mit Patterson- und Ergänzung des Modells mit Fourier-Methoden. Anisotrope Verfeinerung über  $|F_o|$  nach der Methode der kleinsten Quadrate. H-Lagen aus  $\Delta F$ -Synthesen, Berücksichtigung bei der Verfeinerung in starren Methylgruppen, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren. 229 Parameter.  $R_F = 0,045$ ,  $wR_F = 0,053$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00074|F|^2$ . Sekundäre Extinktion nach  $F^* = F[1 - (g \times 10^{-4})|F|^2/\sin\theta]$  mit  $g = 0,00042$  (7). Relative Parameterverschiebungen im letzten Verfeinerungsschritt  $|\Delta|/\sigma < 0,1$ .  $-2,46 \leq \Delta\rho \leq 2,17 e \text{ \AA}^{-3}$ . Atomformfaktoren für H, C, O, P, W und Dispersionskorrekturen aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). CDC Cyber 72/76M, Rechenzentrum der Universität zu Köln, eigene Programme (Tebbe & Fröhlich, 1979), *SHELX76* (Sheldrick, 1976), *ORFFE4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977), *ORTEPII* (Johnson, 1976).

**Diskussion.** Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Durch die Kristallstrukturanalyse konnte der mit spektroskopischen Methoden hergeleitete Strukturvorschlag (Baudler *et al.*, 1982) bestätigt werden. Wie bei dem analogen einkernigen Komplex  $[(t\text{-BuP})_3\text{Cr}(\text{CO})_5]$  ist das Molekül Triisopropylcyclotriphosphan über nur ein Phosphoratom an den  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest gebunden (Fig. 1) und liegt daher als einzähniger  $\sigma$ -Donor-Ligand vor (Haiduc, 1981). Die Struktur des Komplexes entspricht grundsätzlich der Erwartung. Die beobachteten Bindungslängen (Tabelle 2) stimmen weitgehend mit denen vergleichbarer Strukturen überein [vgl. Tebbe & Fehér (1984) und die dort zitierte Literatur]. Die Abweichungen von der quasi-oktaedrischen Symmetrie des Zentralatoms W bleiben gering und lassen sich ausser mit den unterschiedlichen Atomradien der an der Koordination beteiligten Atomsorten C und P mit intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem sperrigen Liganden  $(i\text{-PrP})_3$  und dem Rest  $\text{W}(\text{CO})_5$  und (weniger ausgeprägt) mit Packungseffekten erklären. Die zum Phosphor *trans*-ständige  $\text{W}-\text{C}$ -Bindung [ $d_{\text{ax}} = 1,97$  (1)  $\text{\AA}$ ] ist auch hier deutlich kürzer als die vier restlichen [ $d_{\text{äq}} = 2,04$  (1)  $\text{\AA}$ ]. Für die zugehörigen  $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen gilt das umgekehrte [ $d_{\text{ax}} = 1,15$  (1),  $d_{\text{äq}} = 1,128$  (9)  $\text{\AA}$ ]. Das durch die

† Listen mit den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den Wasserstofflagen, den Bindungswinkeln, den Torsionswinkeln, den Strukturdaten, ein Strukturvergleich mit  $[(t\text{-BuP})_3\text{Cr}(\text{CO})_5]$ , Strukturdaten in der Standardaufstellung  $P2_1/c$  und ein Bild der Zelle sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39485: 31 pp.) hinterlegt worden. Kopien können angefordert werden bei: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1.  $[(i\text{-PrP})_3\text{W}(\text{CO})_5]$ . Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für W, P, O, C (Standardabweichungen)

Die über  $T = \exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2\theta/\lambda^2)$  definierten thermischen Parameter  $U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$  sind der abschliessenden isotropen Verfeinerung entnommen worden.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
W	0,45408 (3)	0,49358 (3)	0,24601 (2)	0,0391 (3)
P(1)	0,5622 (2)	0,3102 (2)	0,2841 (2)	0,0370 (8)
P(2)	0,6406 (2)	0,2018 (2)	0,1945 (2)	0,0482 (10)
P(3)	0,4824 (2)	0,1515 (2)	0,2277 (2)	0,0491 (10)
C(1)	0,3584 (9)	0,4432 (8)	0,3374 (7)	0,048 (3)
O(1)	0,3035 (7)	0,4203 (8)	0,3877 (6)	0,084 (3)
C(2)	0,5520 (8)	0,5828 (8)	0,3466 (8)	0,053 (3)
O(2)	0,6048 (7)	0,6383 (7)	0,4005 (6)	0,075 (3)
C(3)	0,5431 (9)	0,5551 (10)	0,1546 (7)	0,058 (3)
O(3)	0,5914 (8)	0,5963 (8)	0,1048 (6)	0,095 (3)
C(4)	0,3525 (8)	0,4116 (9)	0,1394 (7)	0,054 (3)
O(4)	0,2965 (7)	0,3717 (8)	0,0799 (6)	0,081 (3)
C(5)	0,3626 (9)	0,6323 (9)	0,2248 (8)	0,069 (4)
O(5)	0,3075 (8)	0,7118 (7)	0,2167 (7)	0,095 (3)
C(10)	0,6480 (8)	0,2860 (8)	0,4012 (6)	0,050 (3)
C(11)	0,5840 (10)	0,3107 (11)	0,4775 (7)	0,068 (4)
C(12)	0,7514 (9)	0,3601 (10)	0,4119 (9)	0,069 (4)
C(20)	0,6002 (9)	0,2651 (9)	0,0758 (7)	0,057 (3)
C(21)	0,6919 (11)	0,3427 (11)	0,0557 (9)	0,078 (4)
C(22)	0,5763 (11)	0,1684 (11)	0,0059 (8)	0,080 (4)
C(30)	0,5194 (10)	0,0321 (8)	0,3150 (8)	0,061 (3)
C(31)	0,4268 (14)	0,0174 (12)	0,3680 (12)	0,100 (6)
C(32)	0,5322 (14)	-0,0771 (11)	0,2588 (11)	0,096 (5)

Tabelle 2.  $[(i\text{-PrP})_3\text{W}(\text{CO})_5]$ . Bindungslängen in  $\text{\AA}$  (Standardabweichungen)

W-P(1)	2,535 (2)	P(1)-P(2)	2,181 (4)
		P(2)-P(3)	2,207 (4)
W-C(1)	2,042 (12)	P(3)-P(1)	2,188 (3)
-C(2)	2,019 (10)		
-C(3)	2,026 (12)	P(1)-C(10)	1,867 (9)
-C(4)	2,055 (10)	C(10)-C(11)	1,52 (2)
-C(5)	1,972 (11)	-C(12)	1,54 (2)
C(1)-O(1)	1,13 (2)	P(2)-C(20)	1,868 (10)
C(2)-O(2)	1,13 (1)	C(20)-C(21)	1,53 (2)
C(3)-O(3)	1,14 (2)	-C(22)	1,51 (2)
C(4)-O(4)	1,11 (1)		
C(5)-O(5)	1,15 (1)	P(3)-C(30)	1,886 (11)
		C(30)-C(31)	1,52 (2)
		-C(32)	1,54 (2)

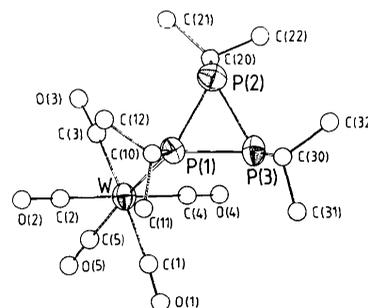


Fig. 1.  $[(i\text{-PrP})_3\text{W}(\text{CO})_5]$ . Bild des Komplexes mit den thermischen Ellipsoiden für die schweren Atome (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome.

Koordination ausgezeichnete Phosphoratom gewinnt durch die Knüpfung der W–P-Bindung in Näherung eine Tetraeder-Konfiguration, wobei die  $W(CO)_5$ -Gruppe durch den am Nachbar-Ringatom *cis*-ständigen Substituenten  $\{\varphi[W-P(1)-P(2)] = 129,6 (1)^\circ\}$  stärker als durch den *trans*-ständigen  $\{\varphi[W-P(1)-P(3)] = 116,1 (1)^\circ\}$  weggedrückt wird. Die koordinative Bindung selbst  $\{d[W-P(1)] = 2,535 (2) \text{ \AA}\}$  ist nur wenig länger als die in dem sterisch unbelasteten Komplex  $\{[(H_3C)_3P]W(CO)_5\}$  beobachtete  $\{d(W-P) = 2,516 (2) \text{ \AA}\}$  (Cotton, Darensbourg & Kolthammer, 1981)], aber deutlich kürzer als diejenige in dem durch grosse Substituenten gekennzeichneten Molekül  $\{[(t-Bu)_3P]W(CO)_5\}$   $\{d(W-P) = 2,686 (4) \text{ \AA}\}$  (Pickardt, Rösch & Schumann, 1976)].

Die Phosphordreiring-Moleküle  $(RP)_3$  unterscheiden sich in den beiden strukturell charakterisierten Komplexen  $[(RP)_3M(CO)_5]$  merklich. Während das Molekül  $(t-BuP)_3$  durch die Koordination an Cr kaum verändert wird, weil dessen Geometrie im wesentlichen durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden zueinander *cis*-ständigen sperrigen Substituenten festgelegt bleibt (Tebbe & Fehér, 1984), sind die Isopropyl-Gruppen in der Struktur der hier beschriebenen Verbindung  $[(i-PrP)_3W(CO)_5]$  so gedreht, dass die Methylgruppen nach aussen und der am tertiären C-Atom gebundene Wasserstoff jeweils zur Ringmitte weisen. Dadurch wird eine gegenseitige sterische Hinderung der *cis*-ständigen Substituenten soweit vermieden, dass dem freien Molekül vermutlich ein gleichseitiges Dreieck zugrunde liegt und hier daher der Einfluss der Koordination auf den Ring deutlich wird. Die Strukturdaten des 'freien' Moleküls  $(i-PrP)_3$  im Kristall sind allerdings für Vergleichszwecke nicht verfügbar. Die zur W–P-Bindung benachbarten P–P-Bindungen sind deutlich kürzer  $\{d_{vic}(P-P) = 2,185 (4) \text{ \AA}\}$  als die gegenüberliegende  $\{d_{trans}(P-P) = 2,207 (4) \text{ \AA}\}$ ;  $\Delta/\sigma = 3,9$ ], bleiben aber trotz der unterschiedlichen Anordnung der Substituenten (*cis* bzw. *trans*) nahezu gleich lang. Im gleichen Sinne zerfallen auch die Ringinnenwinkel  $\varphi(P-P-P)$  in zwei

Klassen  $[60,7 (1); 59,8 (1), 59,5 (1)^\circ]$ . Die bei der Koordination des Nortricyclan-analogen Moleküls  $P_4[Si(CH_3)_2]_3$  an  $Cr(CO)_5$  auftretenden Veränderungen der Geometrie der  $P_3$ -Basis entsprechen den hier beobachteten und sind mit dem elektrophilen Angriff auf das freie Elektronenpaar des koordinativ gebundenen Phosphoratoms durch die  $Cr(CO)_5$ -Gruppe erklärt worden (Hönle & von Schnering, 1980). Ein allerdings weniger gesicherter Trend zur Verkürzung der den koordinierten Atomen benachbarten Bindungen lässt sich auch bei den Strukturen der Verbindungen  $[(H_3C_2P)_3Mo(CO)_4]$  (Bush & Woodward, 1968) und  $[(H_3CP)_6W(CO)_4]$  (Elmes, Gatehouse & West, 1974) erkennen, in denen die Phosphorringe als zweizählige Liganden vorliegen.

Wegen der im Vergleich zum entsprechenden Chromkomplex längeren koordinativen Bindung  $P(1)-W$  bleibt auch der sterische Einfluss des Restes  $W(CO)_5$  auf das Dreiring-Molekül, im besonderen auf den dazu *cis*-ständigen Substituenten am Atom P(2) gering, so dass dieses insgesamt kaum durch intramolekulare sterische Effekte geprägt wird. Allein die Bindungswinkel vom Ring zu den Substituenten sind für die *cis*-ständigen Isopropyl-Gruppen  $\{[C(10)-P(1)-P(3)-C(30)], \varphi(P-P-C) = 110 (1)^\circ\}$  deutlich grösser als für die *trans*-ständigen  $\{[C(10)-P(1)-P(2)-C(20)], [C(20)-P(2)-P(3)-C(30)], \bar{\varphi}(P-P-C) = 103 (1)^\circ\}$ . Die Substituenten selbst weisen keine strukturellen Besonderheiten auf.

Die Verbindung  $[(i-PrP)_3W(CO)_5]$  ist chiral. Im Kristall liegen die beiden Enantiomeren nebeneinander vor. Fig. 2 zeigt das Packungsschema für die Moleküle. Erwähnenswerte intra- oder intermolekulare Kontakte werden nicht beobachtet.

Diese Untersuchung wurde in enger Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. M. Baudler und Herrn Dipl.-Chem. F. Salzer durchgeführt, die mir die Substanz überlassen und bei der Diskussion der Ergebnisse geholfen haben. Die Vorbereitung der Messung wurde durch Frau Dr. M. Fehér, die Messung am Diffraktometer durch Herrn Dr. R. Fröhlich unterstützt. Der Verband der Chemischen Industrie hat diese Arbeit durch eine Sachmittelpende gefördert. Den Genannten sei für ihre Hilfe gedankt.

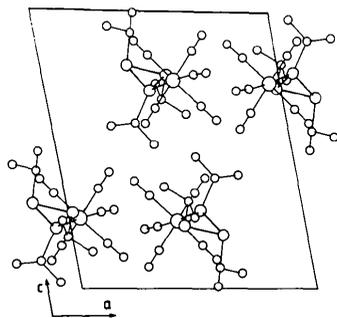


Fig. 2.  $[(i-PrP)_3W(CO)_5]$ . Projektion der Kristallstruktur nach  $[010]$ .

#### Literatur

- BAUDLER, M. (1982). *Angew. Chem.* **94**, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 492–512.  
 BAUDLER, M., SALZER, F. & HAHN, J. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1529–1533.  
 BUSH, M. A. & WOODWARD, P. (1968). *J. Chem. Soc. A*, S. 1221–1231.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V.St.A.  
 CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1427–1434.

- COTTON, F. A., DARENSBOURG, D. J. & KOLTHAMMER, B. W. S. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 4440–4442.
- ELMES, P. S. GATEHOUSE, B. M. & WEST, B. O. (1974). *J. Organomet. Chem.* **82**, 235–241.
- HAHN, J., BAUDLER, M., KRÜGER, C. & TSAY, Y.-H. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 797–805.
- HAIDUC, I. (1981). *Chem. Br.* **17**, 330–333.
- HÖNLE, W. & VON SCHNERING, H. G. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 72–82.
- HUTTNER, G., MÜLLER, H.-D., FRANK, A. & LORENZ, H. (1975). *Angew. Chem.* **87**, 597–598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 572–573.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Ber. ORNL-5138 (ORNL-3794, 3. Revision). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V.St.A.
- PICKARDT, J., RÖSCH, L. & SCHUMANN, H. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 66–76.
- SHELDRIK, G. M. (1976). Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England (unveröffentlicht).
- TEBBE, K.-F. & FEHÉR, M. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 37–42.
- TEBBE, K.-F. & FRÖHLICH, R. (1979). *IREFL* und *DATNEU*. Programme zur Analyse von CAD-4-Daten und zur Datenreduktion, Univ. zu Köln, Bundesrepublik Deutschland (unveröffentlicht).

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1555–1556

## [Disulphidothionitrato(1–)](triphenylphosphine sulphide)copper(I), [Cu(NS<sub>3</sub>)(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>PS)]: a Trigonal Coordinated Cu<sup>I</sup> Complex

BY HERBERT W. ROESKY, KRISHNA KUMAR PANDEY, MATHIAS NOLTEMAYER AND GEORGE M. SHELDRIK\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany*

(Received 22 December 1983; accepted 25 May 1984)

**Abstract.**  $M_r = 468.08$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.523$  (9),  $b = 21.748$  (6),  $c = 8.880$  (2) Å,  $\beta = 98.74$  (3)°,  $U = 2008.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.548$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 1.57$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 952$ ,  $T = 291$  K,  $R = 0.046$  for 2677 observed reflections. The complex was prepared from S<sub>7</sub>NH and CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Cu is trigonally coordinated by Ph<sub>3</sub>PS and the two terminal S atoms of a bidentate [SSNS]<sup>-</sup> ligand [Cu–S distances are 2.214 (2), 2.200 (3) and 2.191 (3) Å, respectively].

**Introduction.** Cu<sup>I</sup> complexes of the type Cu<sub>2</sub>XL, where X is bidentate and L monodentate, are almost invariably dimers or tetramers. Transition-metal complexes of the S<sub>3</sub>N<sup>-</sup> ligand have previously been prepared from S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> or [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>[S<sub>3</sub>N]<sup>-</sup> (Herberhold, Haumaier & Schubert, 1981; Bojes, Chivers, Laidlaw & Trsic, 1982). We report here the preparation (by a new method) and X-ray structure determination of an unusual monomeric Cu<sup>I</sup> complex.

**Experimental.** A solution of S<sub>7</sub>NH (0.24 g, 1 mmol) in methanol (50 mL) was added to [CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.88 g, 1 mmol) in methylene chloride (50 mL) and allowed to stand for 4 h at room temperature, giving a red solution. The solvent was removed under vacuum and the red

residue washed with *n*-hexane (2 × 20 mL). Recrystallization from 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gave red crystals of [Cu(S<sub>3</sub>N)(SPPH<sub>3</sub>)] in low yield. The IR spectrum exhibits bands at 920, 740 and 600 cm<sup>-1</sup> assigned to the S<sub>3</sub>N<sup>-</sup> ligand and a band at 635 cm<sup>-1</sup> corresponding to  $\nu(\text{PS})$ , together with PPh<sub>3</sub> bands. The UV/visible spectrum in ethanol shows  $\lambda_{\text{max}}$  474 ( $\epsilon = 6130$ ), 335 (sh,  $\epsilon = 5844$ ) and 298 nm ( $\epsilon = 6500$ ).

Crystal 0.4 × 0.4 × 0.4 mm mounted in capillary. Stoe–Siemens four-circle diffractometer. Unit cell from 30 reflections,  $20 < 2\theta < 25^\circ$ . Data collected for  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $+l$  to  $2\theta = 50^\circ$  with profile fitting (Clegg, 1981). No significant variation of three standard reflections. No absorption or extinction corrections applied. 4883 data merged ( $R_{\text{int}} = 0.020$ ) to 3533 unique reflections; 2677 with  $F > 4\sigma(F)$  used for all calculations. Structure solved by multiresolution direct methods and refined on  $F$  with riding isotropic H [C–H 0.96 Å on external C–C–C bisectors,  $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] and other atoms anisotropic to  $R = 0.046$ ,  $wR = 0.046$ . 226 parameters.  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$ . Slope of normal probability plot 1.52. Scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Max.  $\Delta/\sigma = 0.015$ , mean = 0.0004. Largest peak in final difference map 0.34 e Å<sup>-3</sup>, largest hole -0.49 e Å<sup>-3</sup>. All calculations performed with *SHELXTL* program (Sheldrick, 1983).

\* To whom correspondence should be addressed.