

Gerhard Thiele und Günter Liehr

Die Kristall- und Molekularstruktur des Tetracarbonyl-dithiobenzoat-rheniums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
(Eingegangen am 12. März 1971)

Tetracarbonyl-dithiobenzoat-rhenium, $C_6H_5CS_2Re(CO)_4$, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 15,88 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,92 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,08 \text{ \AA}$. Die Struktur wurde aus der durch Filmdaten erhaltenen Patterson-Funktion ermittelt. Re ist verzerrt oktaedrisch durch zwei Schwefelatome und vier CO-Gruppen umgeben.

Crystal and Molecule Structure of Tetracarbonyl-dithiobenzoate-rhenium

Tetracarbonyl-dithiobenzoate-rhenium crystallizes in the spacegroup $P2_12_1$ with cell constants: $a_0 = 15,88 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,92 \text{ \AA}$ and $c_0 = 7,08 \text{ \AA}$. The structure has been determined using a Patterson function derived from photographic data. Rhenium has a distorted octahedral environment consisting of 2 sulphur-atoms and 4 CO groups.

Im Rahmen der systematischen Arbeiten über das Verhalten von Säurehalogeniden gegenüber metallorganischen Lewisbasen erhielten *Lindner* und *Weber*^{1,2)} bei der Umsetzung von Thiobenzoylchlorid C_6H_5CSCl mit Natriumpentacarbonylrhenat $Na[Re(CO)_5]$ das Tetracarbonyl-dithiobenzoat-rhenium (**1**). Nach spektroskopischen Untersuchungen liegt eine Molekülstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Rhenium vor. Das Molekül sollte C_{2v} -Symmetrie besitzen.



Für die Bestimmung der Kraftkonstanten und eine Normalkoordinatenanalyse ist die Kenntnis des S–Re–S-Bindungswinkels und der wichtigsten Atomabstände unerlässlich. Aus diesem Grunde wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Strukturbestimmung

Die Elementarzellenabmessungen und die Raumgruppe von **1** konnten mit Hilfe von Einkristallaufnahmen bestimmt werden. Durch visuelle Schätzung der Intensitäten von 504 unabhängigen Reflexen nach der multiplen Filmmethode wurde die Patterson-Funktion berechnet. Die Auswertung bereitete keine Schwierigkeiten, da der Schwerpunkt des Moleküls auf einer speziellen Punktlage in $P2_12_1$ liegt. Das Re-Atom und drei der C-Atome des Moleküls besitzen deshalb nur eine freie Koordinate, die direkt der Patterson-Synthese zu entnehmen war. Die Koordinaten der übrigen Atome konnten einer ersten Fourier-Synthese entnommen werden.

¹⁾ E. Lindner und H. Weber, Z. Naturforsch. **24b**, 4 (1969).

²⁾ E. Lindner, Angew. Chem. **82**, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 114 (1970).

Strukturverfeinerung

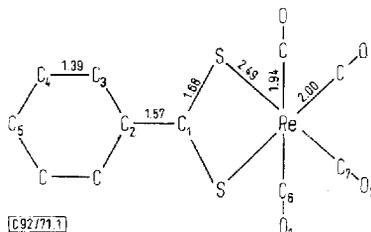
Das auf diesem Wege erhaltene Strukturmodell wurde in mehreren Iterationen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die Berechnungen wurde eine Algol-Version des Least-Squares-Programms nach *Busing, Levy* und *Martin* verwendet, die von *H. Burzlaff* an die Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen angepaßt wurde. Es konnte ein Zuverlässigkeitswert $R = 0.11$ erreicht werden.

Eine weitere Verfeinerung, z. B. unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren, wurde nicht versucht, da hierzu mindestens eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden muß. Für die hier angestrebte Konstitutionsaufklärung erschien das Ergebnis hinreichend, da in diesem Zusammenhang besonders der Re—S-Abstand und der S—Re—S-Bindungswinkel interessierte. Eine weitere Verfeinerung unter Verwendung von Daten eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers ist jedoch vorgesehen.

Gitterkonstanten und Parameter

Die Daten der Kristallstruktur sind in der Tab. zusammengefaßt. Die mit diesen Daten erhaltenen Atomabstände und Bindungswinkel können der Abbild. 1 entnommen werden.

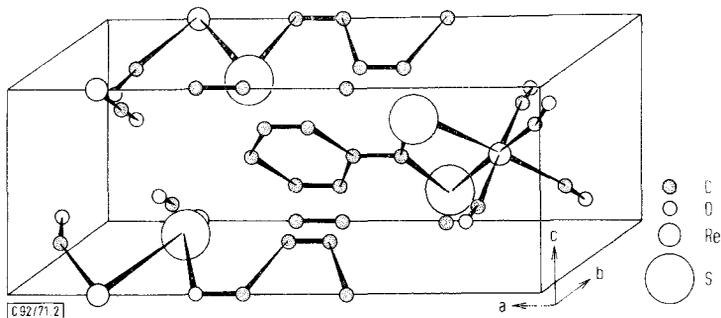
Raumgruppe und Gitterkonstanten				
	$a_0 = 15.88 \text{ \AA}$		$V = 649 \text{ \AA}^3$	
	$b_0 = 5.92 \text{ \AA}$		$Z = 2$	
	$c_0 = 7.08 \text{ \AA}$		$P22_12_1$	
Koordinaten				
Atom	x	y	z	
Re	0.1657	0	0	
S	0.294 ₆	0.101 ₆	0.205 ₆	
C-1	0.35 ₂	0	0	
C-2	0.45 ₁	0	0	
C-3	0.48 ₄	0.08 ₃	0.17 ₀	
C-4	0.57 ₈	0.09 ₁	0.17 ₃	
C-5	0.61 ₅	0	0	
C-6	0.17 ₂	0.22 ₆	0.82 ₆	
C-7	0.07 ₀	0.12 ₄	0.16 ₄	
O-1	0.16 ₅	0.40 ₆	0.74 ₅	
O-2	0.03 ₃	0.16 ₂	0.29 ₆	



Abbild. 1. Atomabstände und Bindungswinkel

Strukturdiskussion

1 bildet eine Molekülstruktur mit pseudooktaedrischer Umgebung des Rheniums durch zwei S-Atome und vier CO-Gruppen. Die Lage der Moleküle innerhalb der Elementarzelle ist aus Abbild. 2 zu entnehmen. In die Zwischenräume von je vier auf äquivalenten Lagen sitzenden Molekülen schiebt sich ein fünftes in umgekehrter Richtung. Die Benzolringe stehen um 60° zueinander geneigt. Ihre Ebenen fallen innerhalb der Maßgenauigkeit mit der Ebene des CS_2Re -Vierringes zusammen; damit besitzt das Molekül C_{2v} -Symmetrie. Die $\text{Re}\cdots\text{C}$ -Abstände der axialen CO-Gruppen werden zu 1.94 Å, die der äquatorialen zu 2.00 Å bestimmt. Demnach sind, wie theoretisch zu erwarten, die axialen $\text{Re}\cdots\text{C}$ -Bindungen infolge stärkerer π -Rückbindung gegenüber den äquatorialen verkürzt. Der gleiche Effekt wurde z. B. auch bei der Strukturbestimmung am *p*-Chlor-benzoyl-pentacarbonyl-rhenium beobachtet³⁾. Die stärkere π -Rückbindung der axialen CO-Gruppe führt zu einer Lockerung der CO-Dreifachbindung. Die ermittelten Abstände sind jedoch noch zu ungenau, um genauere Rückschlüsse zu gestatten.



Abbild. 2. Lage der Moleküle innerhalb der Elementarzelle

Herrn Dr. E. Lindner verdanken wir Proben der untersuchten Verbindung. Weiter gilt unser Dank den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg und Herrn Dr. H. Burzlaff für die Unterstützung bei den Berechnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Kristalle der Verbindung wurden aus mikrokristallinem Material durch Verdampfungs-kristallisation aus Äther bzw. Benzol gewonnen. Man erhält auf diesem Wege gelborange-farbene Kristalle von langem, messerförmigem bis kurzem, säulenförmigem Habitus. Unter dem Mikroskop lassen sich bei den säulenförmigen Kristallen „Sanduhrstrukturen“ erkennen, deren Anwachskegel auf einen geringen Gehalt an Fremdstoffen hindeutet. Von einem Kristall mit ungefähr quadratischem Querschnitt (ca. $9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$) wurden Weißenberg-Aufnahmen der nullten bis dritten Schichtlinie bei Drehung um [001] angefertigt.

³⁾ S. Astakhova, A. Johansson, A. Semion, T. Struchkov, N. Anisimov und E. Kolobova, Chem. Commun. 1969, 488.