

Kristall- und Molekülstruktur von Bis[tricarboxyl(diäthyl-dithiophosphinato)rhenium(+I)]

Gerhard Thiele*, Günter Liehr*) und Ekkehard Lindner**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg*
und Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen**

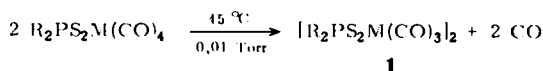
Eingegangen am 4. Oktober 1973

Die Kristallstruktur des dimeren Tricarboxyl(diäthyl-dithiophosphinato)rheniums(+I) wurde unter Verwendung von 922 unabhängigen Diffraktometerdaten mit Hilfe konventioneller Methoden bestimmt. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}-C_1$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Es konnte ein Zuverlässigkeitswert $R_1 = 0.062$ erreicht werden.

Crystal and Molecular Structure of Bis[tricarboxyl(diethyl-dithiophosphinato)rhenium(+I)]

The crystal structure of dimeric tricarboxyl(diethyl-dithiophosphinato)rhenium(+I) has been determined by conventional methods from 922 independent diffractometer values. The compound crystallizes triclinic in the space group $P\bar{1}-C_1$ with one molecule per unit cell. The structure has been refined to an R value of 0.062.

In mehreren ausführlichen Arbeiten wurde über das komplexchemische Verhalten von Dithiophosphinaten gegenüber Metallen in niedrigen Oxidationsstufen und über das reaktive Verhalten von Carbonyl-dithiophosphinato-Komplexen des Mangans und Rheniums berichtet¹⁻⁵⁾. Hierbei stellte sich heraus, daß speziell die monomeren Dithiophosphinato-Komplexe von Mangan und Rhenium des Typs $R_2PS_2M(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) bei 45°C im Hochvakuum nur teilweise sublimierbar sind. Während es sich bei den Sublimaten tatsächlich nur um die reinen Monomeren handelte, erwiesen sich die nichtflüchtigen Rückstände aufgrund verschiedener spektroskopischer Untersuchungen mit Wahrscheinlichkeit als Dimere der Zusammensetzung $[R_2PS_2M(CO)_3]_2$. Während der Sublimation muß offensichtlich eine CO-Abspaltung stattgefunden haben.



Besonders gut ließen sich die Verhältnisse am Beispiel $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ studieren, von dem IR-, Raman- und Massenspektren untersucht wurden. Als Strukturmodell wurde zunächst eine über zwei Schwefelatome verbrückte, pseudookta-

1) E. Lindner und K. M. Matejcek, J. Organomet. Chem. 24, C 57 (1970).

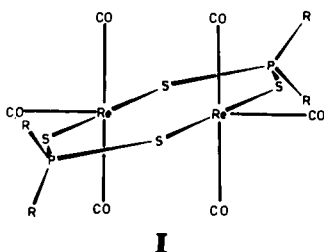
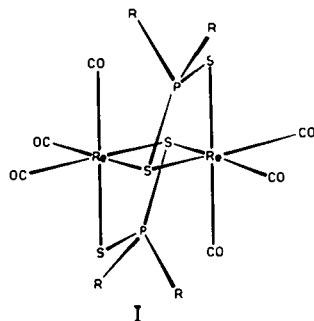
2) E. Lindner und K. M. Matejcek, J. Organomet. Chem. 29, 283 (1971).

3) E. Lindner und K. M. Matejcek, J. Organomet. Chem. 34, 195 (1972).

4) E. Lindner und H. Berke, J. Organomet. Chem. 39, 145 (1972).

5) E. Lindner und H. Berke, Z. Naturforsch. 27B, 767 (1972).

edrisch konfigurierte, dimere Rheniumverbindung (I) postuliert. Nachdem die spektroskopischen Daten jedoch grundsätzlich auch andere Strukturen, wie sie z. B. in einigen Metall(II)-acetaten von Übergangsmetallen vorliegen (II), zulassen, wurde zur Entscheidung eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt.



Tab. 1 Ortskoordinaten und thermische Parameter (alle Werte $\times 10^{-5}$)

	x	y	z	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₂	B ₂₃	B ₃₃
Re	35716 (14)	22405 (14)	7046 (18)	8603	8740	- 8070	7995	6630	4821
S ₁	48138 (74)	- 120 (79)	20434 (103)	6821	5936	- 8934	10320	9060	8350
S ₂	81918 (76)	91552 (79)	30906 (106)	6430	6300	- 6957	9783	8134	8608
C ₁	47913 (244)	32930 (242)	38669 (484)	- 2050	- 2170	9938	- 3373	7168	47564
C ₂	25343 (189)	53681 (148)	22241 (270)	- 6474	- 6171	38070	- 18451	- 21131	11502
C ₃	70716 (327)	66094 (397)	8620 (453)	9965	9754	- 10143	39601	21468	14381
C ₄	16866 (346)	14087 (340)	18180 (415)	17420	17340	- 4994	15537	3497	2673
C ₅	- 319 (350)	18979 (349)	3425 (598)	513	611	8835	5867	8284	55318
C ₆	74071 (347)	18679 (300)	20380 (450)	14555	14412	7546	5809	- 3077	20128
C ₇	65460 (405)	25645 (414)	- 403 (522)	19415	19300	- 4469	24972	21226	36184
O ₁	43461 (213)	61732 (216)	39279 (317)	15837	15438	- 712	14742	4908	20389
O ₂	14824 (229)	47928 (247)	31621 (316)	19706	19612	- 8391	22397	21824	34874
O ₃	77466 (297)	55987 (240)	18595 (344)	23619	23684	7767	9255	7316	27274
P	73473 (82)	99443 (88)	4096 (110)	7751	7616	- 7108	11094	6956	8478

[C.367/73.196.]

Tab. 2 Abstände (\bar{R}) und Winkel ($^{\circ}$) innerhalb des MolekülsBindende Abstände

Re	-	S ₁	2.570 (11)	S ₁	-	Re	-	S ₁	80.85 (0.31)
Re	-	S ₁	2.535 (08)	S ₁	-	Re	-	S ₂	77.85 (0.33)
Re	-	S ₂	2.543 (09)	S ₁	-	Re	-	S ₂	84.52 (0.27)
Re	-	C ₁	1.857 (22)	S ₁	-	Re	-	C ₁	96.56 (1.16)
Re	-	C ₂	1.519 (22)	S ₁	-	Re	-	C ₂	99.87 (0.92)
Re	-	C ₃	1.793 (60)	S ₁	-	Re	-	C ₁	102.88 (0.95)
P	-	S ₁	2.084 (12)	S ₁	-	Re	-	C ₃	84.09 (1.13)
P	-	S ₂	2.016 (16)	S ₂	-	Re	-	C ₂	93.34 (0.79)
P	-	C ₄	1.808 (39)	S ₂	-	Re	-	C ₃	98.33 (1.42)
P	-	C ₆	1.855 (11)	C ₁	-	Re	-	C ₂	79.39 (1.13)
C ₁	-	O ₁	1.197 (26)	C ₁	-	Re	-	C ₃	89.17 (1.70)
C ₂	-	O ₂	1.310 (30)	C ₂	-	Re	-	C ₃	95.10 (1.51)
C ₃	-	O ₃	1.305 (63)	S ₁	-	P	-	S ₂	101.83 (0.54)
C ₄	-	C ₅	1.527 (51)	S ₁	-	P	-	C ₄	106.49 (1.92)
C ₆	-	C ₇	1.542 (44)	S ₁	-	P	-	C ₆	115.83 (0.51)

Nichtbindende Abstände

				S ₂	-	P	-	C ₄	114.39 (2.20)
				S ₂	-	P	-	C ₆	113.68 (0.51)
				C ₄	-	P	-	C ₆	104.76 (1.92)
Re	-	Re	3.886 (02)	C ₇	-	C ₆	-	P	112.19 (0.38)
Re	-	P	3.102 (14)	C ₅	-	C ₄	-	P	116.26 (2.20)
\bar{Re}	-	P	3.767 (10)	Re ₁	-	S ₁	-	\bar{Re}_1	99.16 (0.07)
S ₁	-	S ₁	3.310 (18)	Re ₁	-	S ₁	-	P	82.88 (0.33)
S ₁	-	S ₂	3.213 (08)	\bar{Re}_1	-	S ₁	-	P	108.91 (0.27)
P	-	S ₁	4.171 (20)	Re ₁	-	S ₂	-	P	84.89 (0.27)

C367/73, tab. 2

Strukturbestimmung

Die farblosen Kristalle liegen als sehr dünne, rautenförmige Blättchen vor, deren stark ausgebildetes Parallellflächenpaar keilförmig aufeinander zuläuft. Versuche, diese wegen der zu erwartenden erheblichen Absorptionseinflüsse ungünstigen Abmessungen zu verbessern, z. B. in einer Kristallmühle, scheiterten an der zu geringen Größe der Bruchstücke. Schließlich wurde ein Blättchen mit den Abmessungen $0.175 \times 0.3 \times 0.02$ mm mit einer Ecke auf einen Quarzfaden aufgeklebt und vermessen. Die angenäherten Elementarzellenabmessungen und die Raumgruppe konnten mit Hilfe von Filmdata bestimmt werden. Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate⁶⁾ standen die Daten eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (Typ Y 290 der Fa. Hilger & Watts) zur Ver-

⁶⁾ M. Dräger, Dissertation Univ. Mainz 1972.

fügung. Für die Datensammlung wurde der $\omega/2\theta$ -scan gewählt, wobei die Meßzeiten für Untergrund und Reflex gleich waren. Der Meßbereich wurde vom Instrument in Schritten von 0.01° durchfahren und die Gesamtintensität durch Summation über alle Punktmessungen bestimmt. Die Möglichkeiten der Datensammlung waren zum Zeitpunkt der Messung insofern eingeschränkt, als Reflexionsstellungen, bei denen das Verhältnis der Zählraten Untergrund/Peak ungefähr 1 war, automatisch übersprungen wurden. Diese in der Software vorgesehene Meßroutine hat sich leider nur bedingt bewährt, da sie im Zusammenhang mit kleinen Fehlern in der Orientierung zur unkontrollierten Unterdrückung vor allem schwacher Reflexe führte. Weiterhin lieferte der Graftmonochromator im Bereich kleiner Glanzwinkel einen sehr hohen Anteil an diffuser Untergrundstrahlung, so daß die für die Bestimmung der leichten Atome besonders wichtigen Reflexe mit hohen Meßfehlern behaftet waren.

Nachdem triklone Symmetrie feststand, wurde die volle Reflexionskugel vermessen, der Datensatz gemittelt und halbiert. Damit standen 922 unabhängige Reflexe für die Strukturbestimmung zur Verfügung, mit denen eine Patterson-Synthese gerechnet wurde. Dieser konnten die Koordinaten für die Schweratome direkt entnommen werden, die nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert⁷⁾ wurden. Die Lagen der leichten Atome konnten mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen erhalten werden, wobei die Festlegung der C-Atome der CO-Gruppen Schwierigkeiten bereitete. Die abschließende Verfeinerung, die sich über alle Ortskoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der vierzehn Atome in der asymmetrischen Einheit erstreckte, führte zu einem Zuverlässigkeitswert $R = 0.062$. Die Strukturdaten sind im folgenden Abschnitt zusammengestellt.

Kristalldaten

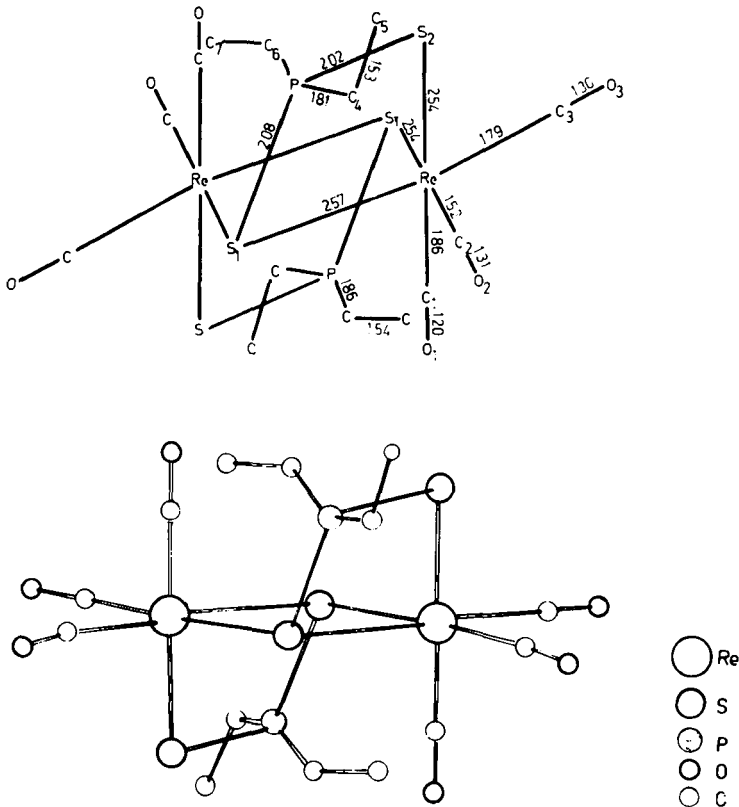
$[(C_2H_5)_2PSSRe(CO)_3]_2$, Mol.-Masse 905.1, kristallisiert in farblosen Blättchen. Die Elementarzelle hat folgende Abmessungen: $a = 13.14(5) \text{ \AA}$, $b = 12.34(2) \text{ \AA}$, $c = 7.20(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 131.76(9)^\circ$, $\beta = 132.13(42)^\circ$, $\gamma = 47.15(9)^\circ$, $V = 585 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P1-C_1^1$ (No. 2), $D_{\text{gem.}} = 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_{\text{ber.}} = 2.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 1$.

Strukturbeschreibung

Die Struktur baut sich durch Packung zweikerniger $[(OC)_3ReS_2P(C_2H_5)_2]_2$ -Moleküle auf (Strukturmodell I).

Wie aus der Abb. 1, der auch die Bezeichnung der Atome im Molekül sowie einige wichtige Bindungsabstände zu entnehmen sind, zu ersehen ist, werden die beiden zentralen Rheniumatome durch zwei Schwefelatome aus verschiedenen $(C_2H_5)_2PS_2$ -Gruppen verknüpft. So entsteht ein Re—S—Re—S-Vierring, in dessen Schwerpunkt das Symmetriezentrum liegt. Der Re···Re-Abstand im Ring ist mit 3.886 \AA groß genug um Metall-Metall-Bindungen auszuschließen. An der verzerrt oktaedrischen Koordination des Rheniums ist in *cis*-Stellung auch das zweite Schwefelatom der $(C_2H_5)_2PS_2$ -Gruppe beteiligt. Drei Carbonylgruppen vervollständigen das Oktaeder. Da sich der Phosphor zwischen jeweils ein axiales und ein äquatoriales Schwefelatom

⁷⁾ R. Böhme, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.



[C 367733]

Abb. 1. Die Geometrie von Bis[tricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium(I)]

schiebt, werden zwei Re—S—P—S-Vierringe gebildet, die jeweils eine Kante mit dem Re—S—Re—S-Vierring gemeinsam besitzen, an dieser Verbindungslinie jedoch fast im rechten Winkel *trans*-ständig abgeknickt sind.

Die drei Re—S-Abstände sind nahezu gleich (2.45–2.50 Å): Sie entsprechen der Summe der kovalenten Radien von Re und S. Alle bekannten Re(I)—S-Abstände liegen in dieser Größenordnung, so im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)_4]^8$ zwischen 2.48 und 2.52 Å, im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^9$ bei 2.50 Å und 2.53 Å, in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2\text{Re}(\text{CO})_4^{10}$ bei 2.49 Å und in $[\text{CO}]_4\text{ReS}_2\text{CSRe}(\text{CO})_4]_2^{11}$ bei 2.49 und 2.51 Å. Im Vergleich dazu sind die Werte für $\text{Re}^{\text{VI}}-\text{S}$ im $\text{Re}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3^{12}$ mit 2.30 und 2.33 Å und für $\text{Re}^{\text{V}}-\text{S}$ in $\text{Re}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4^{13}$ sowie $\text{ReN}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2^{14}$ mit 2.38–2.41 Å erheblich kürzer.

⁸⁾ W. Harrison, W. C. Marsh und J. Trotter, J. C. S. Dalton 1972, 1009.

⁹⁾ V. G. Albano, P. L. Bellon und G. Ciano, J. Organomet. Chem. 31, 75 (1971).

¹⁰⁾ G. Thiele und G. Liehr, Chem. Ber. 104, 1877 (1971).

¹¹⁾ G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, J. Organomet. Chem. (im Druck).

¹²⁾ R. Eisenberg und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 3, 111 (1966).

¹³⁾ S. R. Fletcher und A. C. Skapski, J. C. S. Dalton 1972, 1073.

Die Verzerrung des Koordinationsoktaeders um das Rhenium drückt sich in den S—Re—S-Bindungswinkeln aus, die für den Re—S—Re—S-Vierring zu 80.8° und im Re—S—P—S-Vierring zu 77.8° bestimmt wurden. Sie sind mit den Werten von $76-78^\circ$ im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)_4]^{8)}$ und 78.6° im $[(\text{OC})_4\text{ReS}_2\text{CSRe}(\text{CO})_4]_2^{11)}$ vergleichbar.

Bei den Carbonylgruppen sind die Angaben der Bindungslängen leider aus den bei der Beschreibung der Strukturbestimmung erläuterten Gründen nur von geringerer Aussagekraft, da die Koordinatenfehler der leichten Atome für die Diskussion von Bindungsfragen zu groß sind. Es fällt jedoch auf, daß alle Re—C-Abstände (Durchschnittswert 1.72 \AA) im Vergleich zu $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}^{15,16)}$, wo der Mittelwert 2.01 \AA beträgt, sehr kurz berechnet werden. Vergleicht man allerdings die hier gefundenen Werte mit den Abständen aus zwei anderen Rheniumverbindungen, in denen zum Schwefel *trans*-ständige Carbonylgruppen auftreten, so erhalten zumindest zwei eine realere Bedeutung. Im $\text{Re}(\text{HCS}_2)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^{9)}$ werden mit 1.91 \AA und im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)_4]^{8)}$ mit 1.83 \AA ähnlich kleine Bindungsabstände berechnet. Entsprechend werden die C—O-Abstände (im Durchschnitt 1.27 \AA) in allen Verbindungen gegenüber dem Vergleichswert von 1.16 \AA für $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ vergrößert.

Der Phosphor besitzt zwei unterschiedlich gebundene Schwefelnachbarn, wobei der Abstand zum zweibindigen, axialen Schwefelatome mit 2.01 \AA geringer als zum dreibindigen, äquatorialen (2.07 \AA) ist. Legt man die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von P und S zugrunde, so sollte der kürzeren Bindung ein gewisser Doppelbindungsanteil zukommen. Auch die IR-Spektren weisen darauf hin, daß unterschiedlich gebundener Schwefel vorliegen muß. Vier Absorptionsbanden mittlerer Intensität bei $642, 614, 522$ und 497 cm^{-1} ließen sich zweifelsfrei als P—S-Valenzschwingungen zuordnen (Frequenzen des freien $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2^{2-}$ -Anions: $\nu_s(\text{PS}_2) = 513 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{PS}_2) = 621 \text{ cm}^{-1}$)³⁾. Damit weisen sowohl die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse als auch die spektroskopischen Befunde darauf hin, daß keine delokalisierte π -Bindung mehr vorliegt.

Die beiden Äthylgruppen nehmen zueinander eine Mittelstellung zur *syn*- und *anti*-Konfiguration ein. Die P—C- und C—C-Abstände entsprechen mit $1.82-1.85 \text{ \AA}$ bzw. $1.52-1.54 \text{ \AA}$ den Erwartungswerten für Einfachbindungen.

Nachdem die kürzesten zwischenmolekularen Abstände über 3.5 \AA liegen, scheinen intermolekular nur schwache Wechselwirkungen vorzuherrschen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Burzlaff und Frau Dr. R. Böhme für die Überlassung von Rechenprogrammen und den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg für die Unterstützung bei den kristallographischen Berechnungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie hat uns wertvolle Sachmittel zur Verfügung gestellt.

¹⁴⁾ S. R. Fletcher und A. C. Skapski, J. C. S. Dalton **1972**, 1079.

¹⁵⁾ L. F. Dahl, E. Ishishi und R. E. Rundle, J. Chem. Phys. **26**, 1750 (1957).

¹⁶⁾ N. J. Gapotchenko, N. V. Aleskev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, J. A. Ronova und A. A. Johansson, J. Organomet. Chem. **35**, 3191 (1972).