

**CARBONYLMETALL-VERBINDUNGEN DES BIS(DI-t-BUTYL-  
PHOSPHINO)SCHWEFELDIIMIDS: BILDUNG VON  
ZWEIKERNKOMPLEXEN  $S\{NP^tBu_2[ML_n]\}_2$  ( $ML_n = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5,$   
 $W(CO)_5, Fe(CO)_4$ ) UND CHELATKOMPLEXEN  $S(NP^tBu_2)_2M(CO)_4$  ( $M = Cr,$   
 $Mo, W$ ). KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  \***

MAX HERBERHOLD\*, WOLFGANG BÜHLMAYER

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth  
(Bundesrepublik Deutschland)*

ALFRED GIEREN\*, THOMAS HÜBNER und JIN WU

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz, D-8033  
Martinsried (Bundesrepublik Deutschland) sowie Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 22. September 1986)

**Summary**

The reaction of bis(di-t-butylphosphino) sulphur diimide,  $S(NP^tBu_2)_2$  (**1**) \*\*, with coordinatively unsaturated 16-electron complex fragments  $[M(CO)_5]$  leads to both binuclear 1:2 adducts  $S\{NP^tBu_2[M(CO)_5]\}_2$  ( $M = Cr$  (**2B**),  $Mo$  (**3B**) and  $W$  (**4B**)) and mononuclear chelate complexes  $S(NP^tBu_2)_2M(CO)_4$  ( $M = Cr$  (**2C**),  $Mo$  (**3C**) and  $W$  (**4C**)). A binuclear compound  $S\{NP^tBu_2[Fe(CO)_4]\}_2$  (**5B**) is obtained from the reaction of **1** with  $Fe_2(CO)_9$ . The new complexes which all contain the intact sulphur diimide **1** are characterized on the basis of their infrared,  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectra. An X-ray structure analysis of  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  (**2C**) reveals a distorted octahedral coordination sphere around the central chromium atom and an almost planar but twisted six-membered  $Cr(PN)_2S$  heterocycle with angles of  $91.98(2)^\circ$  at chromium ( $P(1)-Cr-P(2)$ ) and  $124.6(1)^\circ$  at sulphur ( $N(1)-S-N(2)$ ).

**Zusammenfassung**

Die Reaktion von Bis(di-t-butylphosphino)schwefeldiimid,  $S(NP^tBu_2)_2$  (**1**), mit koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplexfragmenten  $[M(CO)_5]$  führt sowohl zu zweikernigen 1:2-Addukten  $S\{NP^tBu_2[M(CO)_5]\}_2$  ( $M = Cr$  (**2B**),  $Mo$

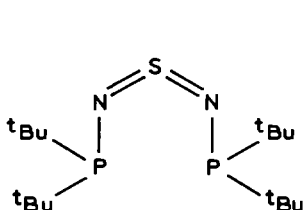
\* In memoriam Professor Dr. W. Hoppe († 3.11.86).

\*\* Abkürzungen: Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl,  $\eta^5-C_5H_5$ ; Ph = Phenyl,  $C_6H_5$ ;  $^tBu$  = t-Butyl,  $C_4H_9$ .

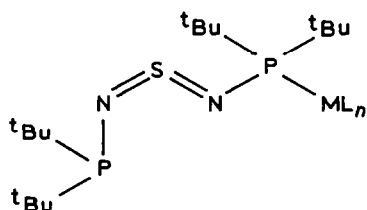
(3B) und W (4B)) als auch zu einkernigen Chelatkomplexen  $S(NP^tBu_2)_2M(CO)_4$  ( $M = Cr$  (2C),  $Mo$  (3C) und  $W$  (4C)). Eine zweikernige Verbindung  $S\{NP^tBu_2[Fe(CO)_4]\}_2$  (5B) wird bei der Umsetzung von 1 mit  $Fe_2(CO)_9$  erhalten. Die neuen Komplexe, die alle das unversehrte Schwefeldiimid 1 enthalten, lassen sich anhand der Infrarot- sowie der  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren charakterisieren. Eine Röntgenstrukturanalyse von  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  (2C) zeigt eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre um das Zentralatom Chrom und einen nahezu planaren, jedoch vertwisteten Sechsring-Heterocyclus  $Cr(PN)_2S$  mit Winkeln von  $91.98(2)^\circ$  am Chrom (P(1)–Cr–P(2)) und  $124.6(1)^\circ$  am Schwefel (N(1)–S–N(2)).

## Einleitung

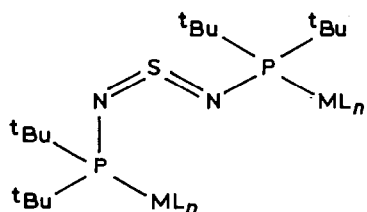
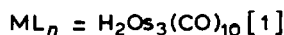
Als bifunktionaler Phosphanligand kann Bis(di-t-butylphosphino)schwefeldiimid (1) prinzipiell 3 Typen von Komplexverbindungen (A, B, C) bilden:



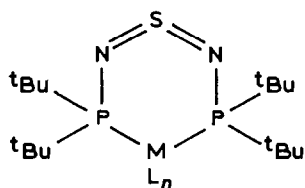
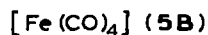
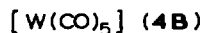
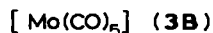
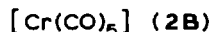
(1)



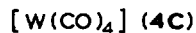
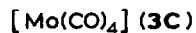
(A)



(B)



(C)

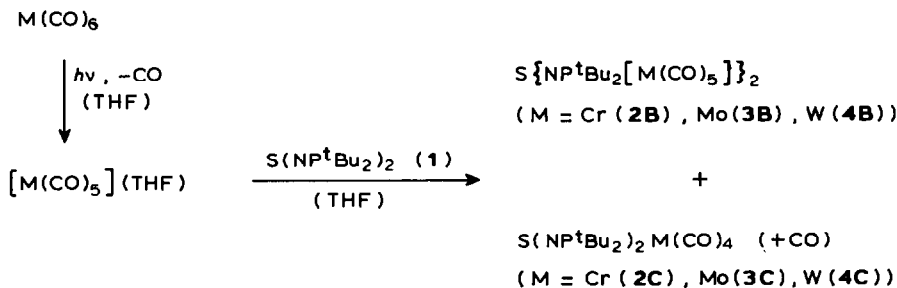


Eine Koordination über nur eines der beiden Phosphoratome (Struktur **A**) liegt im Primäraddukt von **1** an  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  vor [1], das allerdings bereits oberhalb  $0^\circ\text{C}$  unter Fragmentierung des NSN-Gerüsts zum Cluster  $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$  [1,2] weiterreagiert. Als Brückenligand (Struktur **B**) tritt **1** im 1:2-Addukt mit dem 16-Elektronen-Komplexfragment  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$  auf; nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt das Schwefeldiimid **1** im entstehenden  $\text{S}\{\text{NP}^t\text{Bu}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\}_2$  im Festkörper die *cis,trans*-Konfiguration (*Z,E*) [3]. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir die Komplexbildung von **1** mit Pentacarbonylmetall-Fragmenten  $[\text{M}(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) untersucht. Dabei konnten – zusätzlich zu den erwarteten Zweikernkomplexen  $\text{S}\{\text{NP}^t\text{Bu}_2[\text{M}(\text{CO})_5]\}_2$  (**2B–4B**) – auch Chelatkomplexe  $\text{S}(\text{NP}^t\text{Bu}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$  (**2C–4C**) erhalten werden. In diesen Chelatkomplexen liegt **1** – bedingt durch den Ringschluss – in der *cis,cis*-Konfiguration (*Z,Z*) vor, die auch für das freie Schwefeldiimid **1** anzunehmen ist [vgl. 4,5]. Über die Charakterisierung der neuen Komplexe wird im folgenden berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Bei der Photolyse der Hexacarbonylmetalle  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Tetrahydrofuranlösung entstehen die solvens-stabilisierten 16-Elektronen-Komplexfragmente  $[\text{M}(\text{CO})_5]$ , die sich glatt an  $\text{S}(\text{NP}^t\text{Bu}_2)_2$  (**1**) anlagern. Neben den 1:2-Addukten **2B–4B**, die orange gefärbt sind, werden als Hauptprodukt jedoch die weinroten Chelatkomplexe **2C–4C** isoliert. Die beiden Komplexotypen, **B** und **C**, können durch Chromatographie an Silicagel getrennt werden.



Ein über **1** verbrückter Komplex (**5B**) wird auch bei der Umsetzung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhalten, das sich als Quelle für 16-Elektronen-Komplexfragmente  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  verwenden lässt:

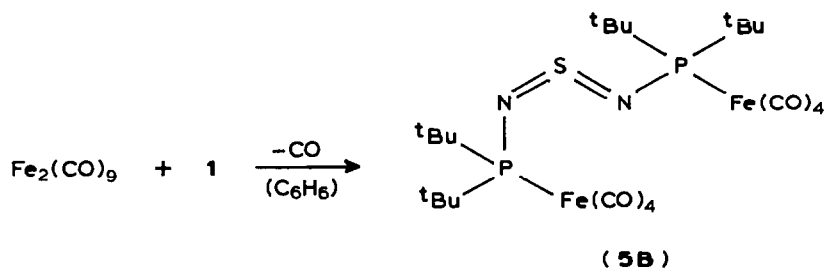


TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE 2B-5B

Komplex	S(NP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>3</sub> ]) <sub>2</sub> (2B)	S(NP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> [Mo(CO) <sub>3</sub> ]) <sub>2</sub> (3B)	S(NP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> [W(CO) <sub>3</sub> ]) <sub>2</sub> (4B)	S(NP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]) <sub>2</sub> (5B)
IR (cm <sup>-1</sup> )	2062w, 1942s, 1938s, 1917vw	2072m, 1964s, 1940sh, 1922m	2071m, 1942s, 1937s, 1908w	2048s, 2026vw, 1970sh, 1963vs, 1952vs, 1938s, 1930vs 1175 ca. 1073
$\nu_{as}(\text{NSN})$ } $\nu_s(\text{NSN})$ } (Csl) <sup>a</sup>	1176 1077	1173 1069	1172 1068	
<sup>1</sup> H-NMR (ppm) <sup>b</sup>				
$\delta(\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ( <sup>3</sup> J(P,H) (Hz))	1.38d (14.4)	1.36d (14.4)	1.33d (15.0)	1.36d (15.3)
<sup>13</sup> C({ <sup>1</sup> H})-NMR (ppm) <sup>b</sup>				
$\delta(\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ( <sup>2</sup> J(P,C) (Hz))	28.7d <sup>c</sup> (6.0)	28.6d <sup>c</sup> (6.8)	28.8d <sup>c</sup> (4.7)	28.7d <sup>c</sup> (4.3)
$\delta(\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ( <sup>1</sup> J(P,C) (Hz))	41.4d (9.4)	39.8d (10.2)	40.8d (14.5)	42.6d (18.0)
$\delta(\text{CO})$	217.1d <sup>d</sup> 220.8d <sup>e</sup> (12.0) (4.3)	206.3d <sup>d</sup> 209.9d <sup>e</sup> (8.6) (24.8)	198.0d <sup>d</sup> 198.9d <sup>e</sup> (6.8) (23.0)	216.5d (12.0)
<sup>31</sup> P-NMR (ppm) <sup>b</sup>	154.7	137.1	120.2 (241.7)	157.9
$\delta(\text{MP}_2)$ ( <sup>1</sup> J(W,P) (Hz))	734 (M <sup>+</sup> ) <sup>g</sup>	826 (M <sup>+</sup> )	998 (M <sup>+</sup> )	687 (M <sup>+</sup> + 1)

<sup>a</sup> Versuchsweise Zuordnung der  $\nu(\text{NSN})$ -Valenzschwingungen in Anlehnung an die dem freien Liganden S(NP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (I) zugeordneten Werte (1170 und 1070 cm<sup>-1</sup> (KBr) (4)). <sup>b</sup> CDCl<sub>3</sub>-Lösung, Raumtemperatur (d Dublett, t Triplet), <sup>c</sup> Verbreitertes Signal, <sup>d</sup> Cis-ständige CO-Liganden, <sup>e</sup> Trans-ständiger CO-Ligand, <sup>g</sup> Höchster Peak; bezogen auf <sup>52</sup>Cr, <sup>98</sup>Mo bzw. <sup>184</sup>W (M<sup>+</sup> = Molekülion).

Orientierende Versuche mit der zu **1** analogen Arsenverbindung,  $S(NAs^tBu_2)_2$ , und  $[W(CO)_5]$ -Fragmenten ergaben den zu **4B** analogen Zweikernkomplex  $S\{NAs^tBu_2[W(CO)_5]\}_2$ . In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen [1,6,7] reagiert das Arsinoschwefeldiimid langsamer als das entsprechende Phosphinoschwefeldiimid **1**. Im Falle des gemischten Phosphino/Arsino-Schwefeldiimids,  $S(NP^tBu_2)(NAs^tBu_2)$ , wurde das einkernige 1:1-Addukt (des Typs A),  $S(NP^tBu_2[W(CO)_4])(NAs^tBu_2)$ , zusammen mit dem Tetracarbonylwolfram-Chelatkomplex (des Typs C) erhalten.

Einige analoge Komplexverbindungen des – in freier Form nicht bekannten – Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimids,  $S(NPPh_2)_2$ , wurden vor kurzem von Chivers und Mitarbeitern [8] auf indirektem Wege über das Salz  $K_2SN_2$  [31] erhalten. So können Zweikernkomplexe des Typs B,  $S\{NPPh_2[ML_n]\}_2$  ( $ML_n = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, (CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ ), aus den Diphenylchlorphosphan-Komplexen  $ML_n(PClPh_2)$  und  $K_2SN_2$  dargestellt werden, während einkernige Chelatkomplexe des Typs C,  $S(NPPh_2)_2M(CO)_4$  ( $M = Cr, Mo$ ), aus den *cis*-Bis(diphenylchlorphosphan)-Derivaten  $M(CO)_4(PPh_2Cl)_2$  und  $K_2SN_2$  zugänglich sind [8].

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der IR- und NMR-spektroskopischen Daten, die zur Charakterisierung der neuen Bis(di-*t*-butylphosphino)schwefeldi-

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE **2C–4C**

Komplex	$S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$ (2C)	$S(NP^tBu_2)_2Mo(CO)_4$ (3C)	$S(NP^tBu_2)_2W(CO)_4$ (4C)
<i>IR</i> ( $cm^{-1}$ )			
$\nu(CO)$ (Hexan)	1999s, 1912s, 1891vs, 1883vs	2018s, 1918s, 1900sh, 1896vs	2018m, 1913s, 1900vs, 1887vs
$\nu_{as}(NSN)$ } (CsI) <sup>a</sup>	1169	1170	1168
$\nu_s(NSN)$ }	1119	1123	1122
<sup>1</sup> H-NMR (ppm) <sup>b</sup>			
$\delta(P-C(CH_3)_3)$	1.36	1.26	1.32
<sup>3</sup> J(P,H) (Hz)	(13.7)	(13.9)	(14.4)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (ppm) <sup>b</sup>			
$\delta(P-C(CH_3)_3)$	28.7 <sup>c</sup>	28.3vt <sup>c</sup>	28.4 <sup>c</sup>
<sup>2</sup> J(P,C) (Hz)		(6.8)	
$\delta(P-C(CH_3)_3)$	42.6vt	40.5vt	41.6vt
<sup>1</sup> J(P,C) (Hz)	(9.4)	(10.2)	(14.5)
$\delta(CO)$	223.8t <sup>d</sup> 224.6vt <sup>e</sup>	213.2t <sup>d</sup> 214.6vt <sup>e</sup>	204.0vt <sup>e</sup> 206.1t <sup>d</sup>
<sup>2</sup> J(P,CO) (Hz)	(12.0) (~1.6) [13.6] <sup>f</sup>	(7.7) (~28.2) [20.5] <sup>f</sup>	(~29) (6.8) [22.2] <sup>f</sup>
<sup>31</sup> P-NMR (ppm) <sup>b</sup>			
$\delta(MP_2)$	118.0	102.6	83.9
<sup>1</sup> J(W,P) (Hz)			(236.8)
<i>MS</i> ( <i>m/e</i> ) <sup>g</sup>			
	514 ( $M^+$ )	532 ( $M^+ - CO$ )	618 ( $M^+ - CO$ )

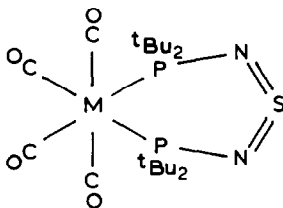
<sup>a</sup> Versuchsweise Zuordnung der  $\nu(NSN)$ -Valenzschwingungen in Anlehnung an die dem freien Liganden  $S(NP^tBu_2)_2$  (**1**) zugeordneten Werte (1170 und 1070  $cm^{-1}$  (KBr) [4]). <sup>b</sup>  $CDCl_3$ -Lösung, Raumtemperatur (d Dublett, t Triplett, vt virtuelles Triplett). <sup>c</sup> Verbreitertes Signal. <sup>d</sup> Axiale CO-Liganden. <sup>e</sup> Äquatoriale CO-Liganden. <sup>f</sup> Summe der Kopplungskonstanten,  $\Sigma^2J(P,CO_{eq})-cis + ^2J(P,CO_{eq})-trans$ . <sup>g</sup> Höchster Peak; bezogen auf <sup>52</sup>Cr, <sup>98</sup>Mo bzw. <sup>184</sup>W ( $M^+ =$  Molekülion).

imid-Komplexe **2B–5B** herangezogen werden können; Tab. 2 enthält die entsprechenden Daten für **2C–4C**.

Die IR-Lösungsspektren der Zweikernkomplexe **2B–4B** zeigen im Carbonylbereich das typische Absorptionsmuster einer Pentacarbonylmetall-Gruppierung; die beobachteten  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind denen phosphan-monosubstituierter Hexacarbonyle sehr ähnlich [9]. Für die Chelatkomplexe **2C–4C** wird das bekannte  $\nu(\text{CO})$ -Muster *cis*-disubstituierter  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe gefunden. Nach den IR-Feststoffspektren im Bereich zwischen  $1500$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  bestehen keine Zweifel, dass **1** unverehrt und unter Erhalt des NSN-Bindungssystems in die Komplexe eingebaut wird.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **2B–5B** und **2C–4C** ist das Signal der *t*-Butylprotonen erwartungsgemäss durch  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung aufgespalten. Bei den zweikernigen Verbindungen **2B–5B** (Tab. 1) macht sich das Vorliegen eines  $\text{A}_{18}\text{A}'_{18}\text{XX}'$ -Spinsystems nur in einer Verbreiterung am Fuss der Dublett-Komponenten bemerkbar ( $N = {}^3J(\text{P},\text{H}) + {}^7J(\text{P}',\text{H})$ ;  ${}^7J(\text{P}',\text{H}) \approx 0$ ;  ${}^3J(\text{P},\text{H}) \approx 14\text{--}15$  Hz). In den Chelat-Verbindungen **2C–4C** (Tab. 2) wird die komplexe Natur des Spinsystems jedoch offenkundig, vermutlich weil die PMP'-Kopplung einen merklichen Beitrag leistet ( $N = {}^3J(\text{P},\text{H}) + {}^5J(\text{P}',\text{H})$ ;  ${}^5J(\text{P}',\text{H}) \approx 0$ ;  ${}^3J(\text{P},\text{H}) \approx 14$  Hz).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der zweikernigen Komplexe **2B–5B** sind analog wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu interpretieren (AXX'-Spinsysteme). Die beiden Carbonylresonanzen lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Intensität zweifelsfrei den (vier) zum Phosphanliganden *cis*-ständigen und dem (einen) *trans*-ständigen CO-Liganden zuordnen. Die Trends in den Kopplungskonstanten  ${}^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{CO})$  entsprechen den bei anderen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen gemachten Erfahrungen [10–12]. Bei Berücksichtigung der Vorzeichen der Kopplungskonstanten [12] ist die *trans*-Kopplung immer grösser als die *cis*-Kopplung. Nach [12] ergibt sich  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-cis} < 0$  für **2B–4B** sowie  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-trans} < 0$  für **2B**, aber  $> 0$  für **3B** und **4B**.



(M = Cr (**2C**), Mo (**3C**), W (**4C**))

In den Chelatkomplexen **2C–4C** resultiert für die axialen CO-Liganden jeweils ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem, für die equatorialen CO-Liganden jeweils ein  $\text{AXX}'$ -Spinsystem. Dies ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen und ergibt Richtwerte für die Kopplungskonstanten  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-cis}$ . Somit lässt sich aus der experimentell beobachteten Grösse  $N = \sum {}^2J(\text{P},\text{CO}_{\text{eq}})\text{-cis} + {}^2J(\text{P},\text{CO}_{\text{eq}})\text{-trans}$  der Wert für  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-trans}$  abschätzen, wenn man das Vorzeichen [11,12] für  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-cis}$  berücksichtigt. Die so gefundenen Werte für  ${}^2J(\text{P},\text{CO})\text{-trans}$  liegen recht gut im Bereich der entsprechenden Werte, die für die zweikernigen Komplexe **2B–4B** bestimmt wurden (Tab. 1 und 2).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aller hier untersuchten Komplexe des Bis(di-*t*-butylphosphino)schwefeldiimid (**1**) zeigen bei Raumtemperatur stets nur ein Signal

für die beiden Phosphoratome. Bei den Zweikernkomplexen  $S\{NP^tBu_2[ML_n]\}_2$  (**2B–5B**) liegt in Lösung sicherlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der *cis,trans*- und der *trans,cis*-Form ( $Z, E \rightleftharpoons E, Z$ ) vor, die sich bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln; das Gleichgewicht kann bei tiefer Temperatur ( $< -50^\circ C$ ) eingefroren werden [8]. Sowohl bei den Zweikern- als auch bei den Chelatkomplexen verschieben sich die  $^{31}P$ -NMR-Resonanzen in der Reihe Cr–Mo–W nach höherem Feld (vgl. [13]). Die Spektren der Wolframkomplexe erhalten aufgrund der  $^{183}W$ - $^{31}P$ -Spin–Spin-Kopplung Satellitensignale; die Kopplungskonstanten  $^1J(^{183}W, ^{31}P)$  betragen 241.7 Hz bei **4B** und 236.8 Hz bei **4C**. (Vergleichbare  $^1J(^{183}W, ^{31}P)$ -Werte wurden für Komplexe wie  $W(CO)_5P^tBu_3$  (228.5 Hz [14]) und  $W(CO)_5PPh_3$  ( $+245 \pm 10$  Hz [15]) gefunden; für Chelatkomplexe des Typs  $W(CO)_4(L-L)$  wurden Werte im Bereich von 200–233 Hz [11] angegeben.)

#### Molekül- und Kristallstruktur von $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$ (**2C**)

Die Molekülstruktur von **2C** ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt; Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 zusammengefasst. Das Molekül besitzt in grober Näherung *mm*2-Symmetrie. Das Zentralmetall Chrom ist wie in  $Cr(CO)_6$  [16], von dem es sich durch Ersatz zweier *cis*-ständiger Carbonylgruppen durch Phosphinoreste ableitet, oktaedrisch koordiniert; das Oktaeder ist jedoch durch die sperrigen  $^tBu_2P$ -Reste des Chelatliganden deformiert.

Aufgrund der sterischen Wechselwirkung der *t*-Butylgruppen mit den axialen CO-Liganden C(1)–O(1) und C(2)–O(2) – *t*-Butylreste und axiale CO-Liganden stehen an den P–Cr-Bindungen paarweise nahezu auf Deckung (eclipsed) – sind die

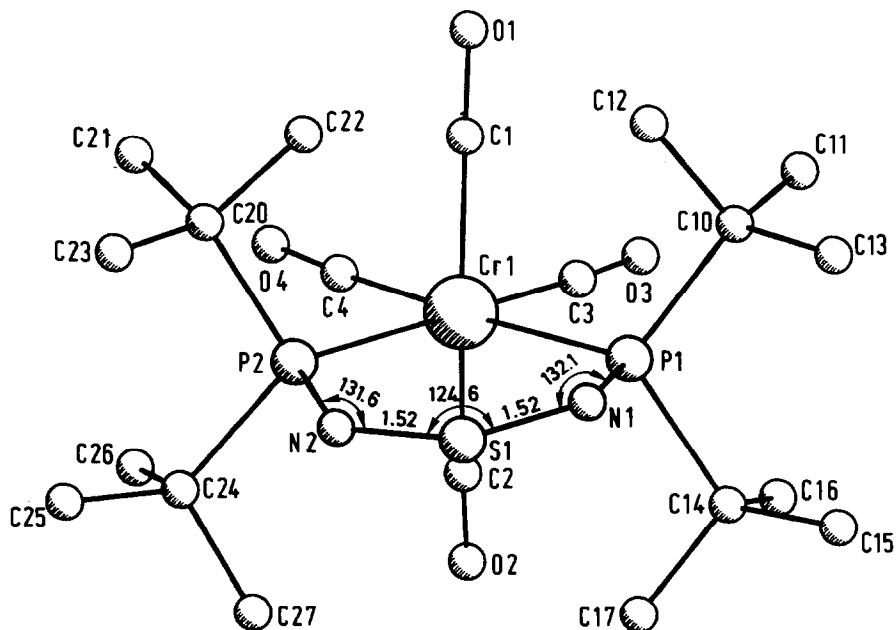


Fig. 1. Molekülstruktur von Tetracarbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino)schwefeldiimid-*P,P'*]chrom (**2C**), ohne H-Atome.

C–Cr–P-Winkel dieser Carbonylgruppen im Mittel auf 96.2° aufgeweitet, während die analogen C–Cr–P-Winkel der equatorialen CO-Gruppen nahe bei 90° (90.8°) liegen. Die C–Cr–C-Winkel zwischen axialen und equatorialen CO-Gruppen sind

TABELLE 3

DURCH NICHTWASSERSTOFFATOME DEFINIERTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) IN  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  (2C) (Größen, die über eine *mm*2-Symmetrie äquivalent sind, wurden zu Gruppen zusammengefasst.)

Cr(1)–P(1)	2.4738(6)	P(1)–C(10)	1.899(2)
Cr(1)–P(2)	2.4704(5)	P(2)–C(24)	1.905(2)
S(1)–N(1)	1.515(2)	P(1)–C(14)	1.910(2)
S(1)–N(2)	1.518(2)	P(2)–C(20)	1.903(2)
P(1)–N(1)	1.719(2)	C(10)–C(11)	1.517(4)
P(2)–N(2)	1.721(2)	C(24)–C(26)	1.532(4)
Cr(1)–C(1)	1.884(2)	C(14)–C(16)	1.525(3)
Cr(1)–C(2)	1.881(2)	C(20)–C(21)	1.514(4)
Cr(1)–C(3)	1.845(2)	C(10)–C(12)	1.530(4)
Cr(1)–C(4)	1.843(2)	C(24)–C(27)	1.533(4)
C(1)–O(1)	1.147(2)	C(14)–C(17)	1.530(3)
C(2)–O(2)	1.146(2)	C(20)–C(22)	1.531(3)
C(3)–O(3)	1.150(2)	C(10)–C(13)	1.536(4)
C(4)–O(4)	1.153(3)	C(24)–C(25)	1.530(3)
		C(14)–C(15)	1.536(3)
		C(20)–C(23)	1.551(4)
P(1)–Cr(1)–P(2)	91.98(2)	Cr(1)–P(1)–C(10)	117.0(1)
N(2)–S(1)–N(1)	124.6(1)	Cr(1)–P(2)–C(24)	115.4(1)
		Cr(1)–P(1)–C(14)	114.5(1)
		Cr(1)–P(2)–C(20)	116.1(1)
P(1)–Cr(1)–C(1)	96.2(1)	N(1)–P(1)–C(10)	96.4(1)
P(2)–Cr(1)–C(2)	94.3(1)	N(2)–P(2)–C(24)	96.7(1)
P(1)–Cr(1)–C(2)	94.8(1)	N(1)–P(1)–C(14)	96.2(1)
P(2)–Cr(1)–C(1)	99.6(1)	N(2)–P(2)–C(20)	96.1(1)
P(1)–Cr(1)–C(3)	91.8(1)		
P(2)–Cr(1)–C(4)	89.8(1)	P(1)–C(10)–C(11)	109.6(2)
P(1)–Cr(1)–C(4)	177.9(1)	P(2)–C(24)–C(26)	110.7(1)
P(2)–Cr(1)–C(3)	175.7(1)	P(1)–C(14)–C(16)	109.7(2)
C(1)–Cr(1)–C(2)	162.0(1)	P(2)–C(20)–C(21)	109.3(2)
C(3)–Cr(1)–C(4)	86.4(1)	P(1)–C(10)–C(12)	106.8(2)
		P(2)–C(24)–C(27)	107.0(2)
		P(1)–C(14)–C(17)	106.4(2)
		P(2)–C(20)–C(22)	106.7(2)
C(1)–Cr(1)–C(3)	82.1(1)		
C(2)–Cr(1)–C(4)	86.2(1)	P(1)–C(10)–C(13)	115.2(2)
C(2)–Cr(1)–C(3)	83.3(1)	P(2)–C(24)–C(25)	114.6(2)
C(1)–Cr(1)–C(4)	82.4(1)	P(1)–C(14)–C(15)	114.8(2)
		P(2)–C(20)–C(23)	115.5(2)



TABELLE 3 (Fortsetzung)

Cr(1)–C(1)–O(1)	167.4(2)		
Cr(1)–C(2)–O(2)	170.0(2)	C(11)–C(10)–C(12)	110.2(2)
		C(26)–C(24)–C(27)	109.0(2)
Cr(1)–C(3)–O(3)	173.5(2)	C(16)–C(14)–C(17)	110.7(2)
Cr(1)–C(4)–O(4)	174.7(2)	C(21)–C(20)–C(22)	109.7(2)
Cr(1)–P(1)–N(1)	118.8(1)	C(11)–C(10)–C(13)	109.6(2)
Cr(1)–P(2)–N(2)	119.0(1)	C(26)–C(24)–C(25)	108.3(2)
		C(16)–C(14)–C(15)	108.8(2)
P(1)–N(1)–S(1)	132.1(1)	C(21)–C(20)–C(23)	110.4(2)
P(2)–N(2)–S(1)	131.6(1)		
		C(12)–C(10)–C(13)	105.3(2)
C(10)–P(1)–C(14)	110.8(1)	C(27)–C(24)–C(25)	107.1(2)
C(20)–P(2)–C(24)	110.5(1)	C(17)–C(14)–C(15)	106.4(2)
		C(22)–C(20)–C(23)	104.9(2)

auf  $83.5^\circ$  verkleinert, und der Winkel C(axial)–Cr–C(axial) differiert um  $18^\circ$  vom Idealwert  $180^\circ$ . Die Cr–CO(axial)–Gruppen weichen stark von der Linearität ab; die Winkel am C-Atom der axialen Carbonylgruppen betragen im Mittel  $168.7^\circ$  gegenüber einem mittleren Cr–C–O-Winkel von  $178.9^\circ$  in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  [16]. Auch die equatorialen C–O–Gruppen sind gegenüber der Stammverbindung  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  etwas stärker geknickt (Cr–C–O:  $174.1^\circ$ ).

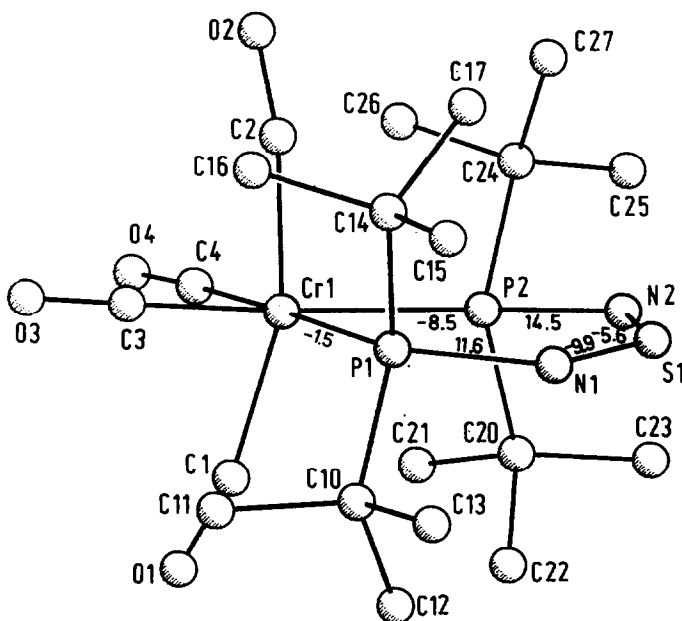
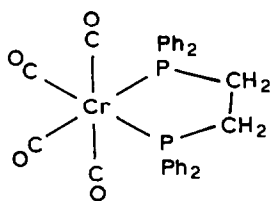


Fig. 2. Molekülstruktur von  $\text{S}(\text{NP}^t\text{Bu}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  (2C) in einer Seitenansicht der Equatorebene, ohne H-Atome. Ebene Cr(1), P(2), N(2) senkrecht zur Projektionsebene. Die angegebenen Winkel sind die Torsionswinkel ( $^\circ$ ) im Metallaheterocyclus.

Die Verzerrung des Oktaedergertists ist in **2C** wesentlich stärker ausgeprägt als im Bis(diphenylphosphino)ethan-Chelatkomplex  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  (**6**), der einen ähnlichen Bau mit einem allerdings nicht-ebenen Metallacyclus besitzt [17].



(6)

So wird der Winkel C(axial)–Cr–C(axial) in **6** zu  $176.7(4)^\circ$  gefunden, und die Cr–C–O-Winkel liegen alle zwischen  $176.9(8)$  und  $177.8(8)^\circ$  [17]. Der P(1)–Cr–P(2)-Winkel im Bis(phosphino)schwefeldiimid-Komplex **2C** ( $91.98(2)^\circ$ ) ist erwartungsgemäss grösser als in **6** ( $83.41(8)^\circ$ ) (vgl. [32]).

Die Cr–C-Abstände in **2C** zeigen aufgrund des *trans*-Effekts des Bis(phosphino)-Chelatliganden signifikante Unterschiede zwischen axialen ( $1.883 \text{ \AA}$ ) und equatorialen ( $1.844 \text{ \AA}$ ) Carbonylgruppen. Die entsprechenden Bindungslängen im Vergleichskomplex **6** liegen mit  $1.884$  (axial) und  $1.831 \text{ \AA}$  (equatorial) ähnlich; sowohl in **2C** als auch in **6** sind alle Cr–C-Abstände kürzer als diejenigen in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $1.909 \text{ \AA}$ ) [16]. In Korrelation hiermit sind die C–O-Bindungslängen sowohl in **2C** ( $1.147$  und  $1.152 \text{ \AA}$ ) als auch in **6** ( $1.145$  und  $1.163 \text{ \AA}$ ) [17] länger als in der Stammverbindung  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $1.137 \text{ \AA}$ ) [16]. Die Differenz zwischen C–O-Bindungslängen axialer und equatorialer Carbonylgruppen ( $0.005 \text{ \AA}$  in **2C**,  $0.018 \text{ \AA}$  in **6**) ist signifikant und korrespondiert mit den Cr–C-Bindungslängen: längere Cr–C-Abstände bedingen kürzere C–O-Abstände. Eine Verkürzung der zu den Phosphoratomen *trans*-ständigen Cr–C-Bindungen und eine Verlängerung der zugehörigen C–O-Bindungen wird analog auch bei *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$  [18] beobachtet; derselbe Effekt ist für phosphan-substituierte Pentacarbonylchrom-Komplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  (L =  $\text{PPh}_3$  [19],  $\text{PMe}_2(\text{SH})$  [20],  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-1,3,5)=\text{CPh}_2$  [21]) wohlbekannt.

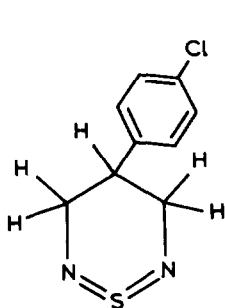
Die Phosphor–Chrom-Bindungen sind in **2C** länger ( $2.472 \text{ \AA}$ ) als in Vergleichsverbindungen wie  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  (**6**) ( $2.360 \text{ \AA}$  [17]) oder  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  ( $2.422 \text{ \AA}$  [19]). Dies kann auf den sterischen Einfluss der *t*-Butylgruppen zurückgeführt werden. Verhältnismässig lange Chrom–Phosphor-Bindungen werden auch in kationischen Carbin-Komplexen wie *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNEt}_2)\text{PPh}_3]\text{BF}_4$  ( $2.464 \text{ \AA}$  [22]) und *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CMe})(\text{PMe}_3)]\text{BCl}_4$  ( $2.474 \text{ \AA}$  [23]) gefunden.

Der die Schwefeldiimid-Einheit enthaltende Sechsring in **2C** ist näherungsweise eben; somit ist das Koplanaritätsprinzip der Schwefeldiimide [24] erfüllt, nach dem die  $\text{SN}_2$ -Gruppe und die unmittelbaren Bindungsnachbarn der N-Atome in einer Ebene liegen. Der S=N-Doppelbindungsabstand beträgt im Mittel  $1.517 \text{ \AA}$ , der Winkel am S  $124.6^\circ$  und die Winkel an den N-Atomen  $131.9^\circ$ . Diese Abstände und Winkel entsprechen denjenigen in *cis,cis*-konfigurierten Bis(arsino)schwefeldiimiden wie dem offenkettigen Bis(diphenylarsino)schwefeldiimid ( $1.521(3) \text{ \AA}$ ,  $125.7(2)^\circ$

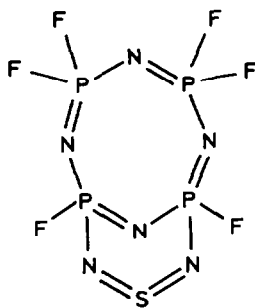
bzw.  $127.3(2)^\circ$ ) [5] sowie dem cyclischen Bis-schwefeldiimid 3,7-Di-*t*-butyl-3*H*,7*H*- $1\lambda^4,5\lambda^4,2,4,6,8,3,7$ -dithiatetrazadiarsocin [5] und den analogen Verbindungen, die anstelle der *t*-Butylreste an den As-Atomen Phenyl- bzw. Mesitylreste enthalten ( $1.51$ – $1.52$  Å,  $125.3$ – $126.5^\circ$ ,  $128.1$ – $131.9^\circ$ ) [25]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem unkomplexierten *cis,cis*-Bis(diphenylarsino)schwefeldiimid [5] und dem Chelatkomplex **2C** liegt in der Konformation an den As–N-Bindungen im Vergleich mit derjenigen an den analogen P–N-Bindungen in **2C**. Während beim unkomplexierten Schwefeldiimid eine zweizählige Symmetrieachse zwischen den beiden Molekülhälften vorliegt, die die sich abstossenden freien Elektronenpaare an den As-Atomen voneinander wegdreht, sind die beiden Molekülhälften in **2C** spiegelsymmetrisch zueinander angeordnet. Dadurch werden die P–Cr-Bindungen, die den Achsen der freien Elektronenpaare in der Vergleichsverbindung  $S(NAsPh_2)_2$  entsprechen, aufeinander zuge dreht. Aus der nicht-bindenden Abstossung der freien Elektronenpaare wird bei **2C** eine koordinative Bindung an das Übergangsmetall.

Im Vergleich zu den Schwefeldiimiden **7**–**9**, die ebenfalls heterocyclische Sechsringe enthalten, sind die S–N-Abstände in **2C** infolge der Aufweitung der Winkel an den N-Atomen geringfügig (ca.  $0.015$  Å) kürzer. Der Winkel am Schwefel ist gegenüber **7**–**9** merklich aufgeweitet. (In den Vergleichsverbindungen **7**–**9** werden S=N-Abstände von  $1.525$ – $1.535$  Å, Winkel am Schwefel (N–S–N) von  $118.5$ – $119.8^\circ$  und Winkel am Stickstoff von  $117.7$ – $122.2^\circ$  beobachtet [24,26,27]). Auch die Ringkonformation im Chelatkomplex **2C** unterscheidet sich von derjenigen in den Heterocyclen **7**–**9**, wo die Sechsringe jeweils eine Halbwanne(Sofa)-Konformation aufweisen; dabei liegt das dem Schwefel gegenüberstehende Ringatom, das dem Metall Cr in **2C** entspricht, ausserhalb der Ebene der fünf anderen Ringatome. In **2C** erzwingt offenbar die Symmetrie des  $Cr(CO)_4$ -Fragments eine nahezu ebene Sechsringkonformation.

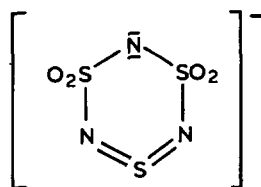
Vergleicht man  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  (**2C**) mit dem zweikernigen Komplex  $S\{NP^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$  [3], in dem das Schwefeldiimid **1** in der *cis,trans*-Konfiguration vorliegt, dann differieren im Mangankomplex zwar die S=N-Abstände und die Winkel an den N-Atomen aufgrund der unterschiedlichen Konfiguration der Schwefeldiimideinheit, aber die Mittelwerte (S–N  $1.515$  Å, P–N–S  $135.6^\circ$ ) sind wieder vergleichbar. Der Winkel am Schwefelatom ist in der Manganverbindung



( 7 [26] )



( 8 [24] )



( 9 [27] )

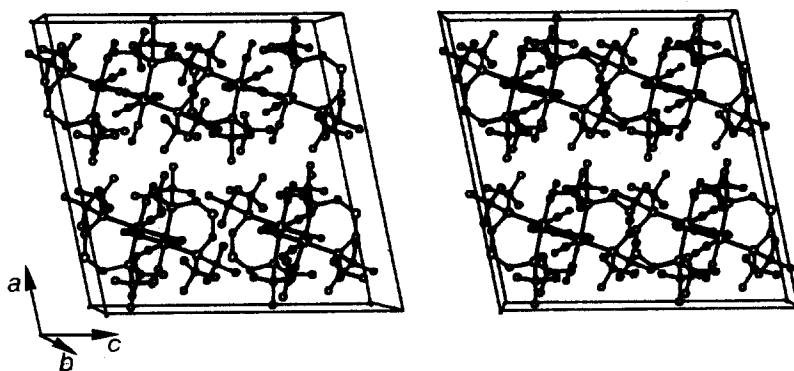


Fig. 3. Kristallstruktur von  $S(NP^tBu_2)_2Cr(CO)_4$  (**2C**) in einem stereoskopischen Bildpaar mit Blickrichtung auf die (010)-Ebene.

( $118.4(2)^\circ$ ) deutlich kleiner als in **2C** ( $124.6(1)^\circ$ ). Auch der mittlere S=N-Abstand ( $1.50(2)$  Å) und die Winkel am N ( $133(2)^\circ$ ) im *trans,trans*-konfigurierten  $S\{NAs^tBu_2[Os_3(CO)_{11}]\}_2$  [28] sind mit **2C** vergleichbar; der Winkel am Schwefel ( $111(2)^\circ$ ) ist wieder deutlich kleiner als in **2C**. Die P–N-Bindungslängen in **2C** (Mittelwert:  $1.720(1)$  Å) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich denjenigen in  $S\{NP^tBu_2[Mn(CO)_2Cp]\}_2$  ( $1.722(2)$  Å [3]) und entsprechen auch dem P–N-Abstand im Addukt  $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2PNSNAs^tBu_2)$  ( $1.69(2)$  Å [1]), in dem das Schwefeldiimid über die Phosphinogruppe an den Metallcluster koordiniert ist.

Die *mm*2-Symmetrie von **2C** ist nur in grober Näherung erfüllt. Während die Bindungslängen (Tab. 3) noch recht gut dieser Symmetrie gehorchen, treten bereits bei den Bindungswinkeln (Tab. 3) Abweichungen von bis zu  $5.3^\circ$  auf. Noch eklatanter wird die Symmetrierniedrigung, wenn man die Konformation an den am stärksten determinierenden Torsionswinkeln betrachtet: Hier betragen die Differenzen bis zu  $19^\circ$ . Die Symmetrierniedrigung wird in Fig. 2. gut sichtbar: Der Sechsring weist merkliche Abweichungen von einer ebenen Konformation auf; er ist vertwistet, wobei seine Symmetrie auf eine zweizählige Symmetrieachse durch Cr(1)–S(1) erniedrigt wird, die aber auch nur näherungsweise erfüllt ist. Die Verdrillung um die Cr(1)–S(1)-Achse wirkt sich entsprechend auch auf die Cr(CO)<sub>4</sub>-Gruppierung und die *t*-Butylreste aus.

In der Kristallpackung (Fig. 3) sind die Komplexe schichtartig parallel zur *b,c*-Ebene angeordnet. Die Oberflächen der Schichten und die Wechselwirkungen zu den Nachbarschichten sind wesentlich von den *t*-Butylgruppen geprägt. Die Kristallstruktur lässt sich aber auch als Schichtstruktur mit Schichten parallel zur *a,c*-Ebene beschreiben. Wie auch in den Schichten parallel zur *b,c*-Ebene verhalten sich die Moleküle in diesen Schichten wie Kugeln in einer pseudoheptagonalen Packung. Die in *b*-Richtung aufeinander folgenden Schichten sind in *c*-Richtung auf Lücke gegeneinander verschoben.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden routinemässig unter Schutzgas ( $N_2$ ) und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.  $S(NP^tBu_2)_2$  (**1**) wurde nach der publizierten Methode [4] aus  $K_2SN_2$  und  $^tBu_2PCl$  synthetisiert.

Für die Charakterisierung der Komplexe **2B–5B** und **2C–4C** wurden folgende Spektrometer verwendet: IR-Spektren: Perkin–Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle, 70 eV).

#### *Darstellung der Komplexe*

*Darstellung von  $S\{NP^iBu_2[Cr(CO)_5]\}_2$  (**2B**) und  $S(NP^iBu_2)_2Cr(CO)_4$  (**2C**).* Eine farblose Lösung von 484 mg (2.2 mmol)  $Cr(CO)_6$  in 200 ml THF wurde unter Druckausgleich 5 h bestrahlt. Die gelb gefärbte  $[Cr(CO)_5](THF)$ -Lösung wurde anschliessend mit 350 mg (1 mmol)  $S(NP^iBu_2)_2$  (**1**) versetzt und über Nacht (15 h) bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Solvens im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 5 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die Lösung über Dünnschichtplatten (Kieselgel TLC-60,  $GF_{254}$ ) chromatographiert (Cyclohexan/THF = 9/1 als Laufmittel). Die orange und die dunkelrote Hauptzone (**2B** und **2C**) wurden abgenommen und mit  $CH_2Cl_2$  eluiert. Nach Abdampfen des Methylenchlorids wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und bei  $-30^\circ C$  auskristallisiert.

Orange Kristalle von **2B**, Schmp.  $158^\circ C$ , Ausbeute 132 mg (18%).

Weinrote Kristalle von **2C**, Schmp.  $156^\circ C$ , Ausbeute 257 mg (50%). Gef.: C, 46.49; H, 6.99; N, 5.46; P, 11.70; S, 6.14.  $C_{20}H_{36}CrN_2O_4P_2S$  (514.52) ber.: C, 46.69; H, 7.05; N, 5.44; P, 12.04; S, 6.23%.

In analoger Weise wurden **3B** und **3C** sowie **4B** und **4C** aus jeweils 2.2 mmol  $M(CO)_6$  ( $M = Mo, W$ ) und 1 mmol  $S(NP^iBu_2)_2$  (**1**) erhalten:

$S\{NP^iBu_2[Mo(CO)_5]\}_2$  (**3B**). Orange Kristalle, Schmp.  $145^\circ C$ , Ausbeute 173 mg (21%).

$S(NP^iBu_2)_2Mo(CO)_4$  (**3C**). Weinrote Kristalle, Schmp.  $150^\circ C$ , Ausbeute 206 mg (37%).

$S\{NP^iBu_2[W(CO)_5]\}_2$  (**4B**). Orange Kristalle, Schmp.  $174^\circ C$ , Ausbeute 170 mg (17%).

$S(NP^iBu_2)_2W(CO)_4$  (**4C**). Weinrote Kristalle, Schmp.  $185^\circ C$ , Ausbeute 310 mg, (48%). Gef.: C, 37.81; H, 5.76; N, 4.32; P, 9.36; S, 4.74.  $C_{20}H_{36}N_2O_4P_2SW$  (646.37) ber.: C, 37.16; H, 5.61; N, 4.33; P, 9.58; S, 4.96%.

*Darstellung von  $S\{NP^iBu_2[Fe(CO)_4]\}_2$  (**5B**).* Eine Lösung von 200 mg (0.54 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  und 186 mg (0.54 mmol)  $S(NP^iBu_2)_2$  (**1**) in 50 ml Hexan wurde 90 min am Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Solvens im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 5 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und durch Dünnschichtchromatographie gereinigt (Laufmittel Cyclohexan). Die dunkelrote Hauptzone wurde abgenommen, das Produkt **5B** mit  $CH_2Cl_2$  eluiert und aus Pentan bei  $-30^\circ C$  auskristallisiert. Weinrote Kristalle, Schmp.  $116^\circ C$ , Ausbeute 130 mg (35%). Gef.: C, 42.26; H, 5.45; N, 4.04; P, 9.06; S, 4.77.  $C_{24}H_{36}Fe_2N_2O_8PS$  (686.26) ber.: C, 42.01; H, 5.29; N, 4.08; P, 9.03; S, 4.67%.

#### *Röntgenstrukturanalyse von $S(NP^iBu_2)_2Cr(CO)_4$ (**2C**)*

Der Komplex der Zusammensetzung  $C_{20}H_{36}CrN_2O_4P_2S$  kristallisiert bei  $-30^\circ C$  aus n-Pentan in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Ein weinroter Kristall der Dimensionen  $0.30 \times 0.28 \times 0.20$  mm wurde für die röntgenographischen Messungen auf einen Glasfaden aufgeklebt. Mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf–Nonius) erfolgte unter Verwendung graphitmonochromatisierter  $Mo-K_\alpha$ -

Strahlung über die Orientierungsparameter von 25 Reflexen im Bereich  $14.3 \leq \theta \leq 22.4^\circ$  die Bestimmung der Gitterkonstanten:  $a$  19.067(2),  $b$  14.553(2),  $c$  18.702(3) Å,  $\beta$  101.47(1)°;  $V$  5085.8 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $D_x$  1.344 g cm<sup>-3</sup>. Mit dem erwähnten Diffraktometer wurden die Intensitäten von 7431 Reflexen bis zu einem maximalen  $\theta$ -Winkel von 26.0° im  $\omega$ -2 $\theta$ -Abtastmodus vermessen. Aus diesen ergaben sich nach Lp- und Absorptionskorrektur ( $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  0.627 mm<sup>-1</sup>, PSI-Abtastung von 9 Reflexen [29]) 5204 unabhängige, beobachtete ( $I > 2\sigma(I)$ ) Reflexe, die zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen wurden. Die Entscheidung zwischen der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  und der azentrischen  $Cc$  wurde zugunsten der ersten über eine Reflexstatistik getroffen und durch das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Einer mit den 613 grössten, phasierten  $E$ -Werten zwischen  $1.50 \leq |E| \leq 3.95$  berechneten  $E$ -Fourier-Synthese

TABELLE 4

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON  $\text{S}(\text{NP}^i\text{Bu}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  (2C)

(Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren berechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen  $B_{ij}$ -Tensors)

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Cr(1)	0.27971(1)	0.52518(2)	0.19300(1)	1.97(1)
P(1)	0.32246(2)	0.47159(3)	0.08363(2)	2.13(2)
P(2)	0.15448(2)	0.48602(3)	0.13821(2)	2.24(2)
S(1)	0.18051(2)	0.42469(4)	-0.00487(3)	3.08(2)
N(2)	0.1336(1)	0.4537(1)	0.0479(1)	3.1(1)
N(1)	0.2616(1)	0.4262(1)	0.0121(1)	3.2(1)
C(1)	0.3057(1)	0.4185(1)	0.2491(1)	2.9(1)
O(1)	0.3274(1)	0.3648(1)	0.2929(1)	4.7(1)
C(2)	0.2707(1)	0.6488(1)	0.1633(1)	2.9(1)
O(2)	0.2715(1)	0.7268(1)	0.1548(1)	4.6(1)
C(3)	0.3706(1)	0.5613(1)	0.2379(1)	3.0(1)
O(3)	0.4243(1)	0.5865(1)	0.2713(1)	4.9(1)
C(4)	0.2510(1)	0.5638(1)	0.2766(1)	3.0(1)
O(4)	0.2385(1)	0.5877(1)	0.3314(1)	5.1(1)
C(10)	0.3862(1)	0.3699(1)	0.0958(1)	3.2(1)
C(11)	0.4524(2)	0.3929(2)	0.1526(2)	5.1(1)
C(12)	0.3462(2)	0.2893(2)	0.1218(2)	5.0(1)
C(13)	0.4084(2)	0.3361(2)	0.0258(2)	5.2(1)
C(14)	0.3560(1)	0.5670(1)	0.0288(1)	3.2(1)
C(15)	0.3880(1)	0.5336(2)	-0.0358(1)	4.8(1)
C(16)	0.4119(1)	0.6247(2)	0.0791(2)	4.5(1)
C(17)	0.2907(1)	0.6252(2)	-0.0037(2)	4.4(1)
C(20)	0.1168(1)	0.3791(1)	0.1755(1)	3.5(1)
C(21)	0.1153(2)	0.3937(2)	0.2554(2)	5.2(1)
C(22)	0.1676(1)	0.2999(1)	0.1676(2)	3.9(1)
C(23)	0.0424(2)	0.3473(2)	0.1333(2)	5.6(2)
C(24)	0.0881(1)	0.5851(1)	0.1311(1)	3.1(1)
C(25)	0.0094(1)	0.5565(2)	0.1102(2)	4.6(1)
C(26)	0.0987(1)	0.6387(2)	0.2029(2)	4.2(1)
C(27)	0.1030(1)	0.6490(2)	0.0707(2)	4.5(1)

wurden die Lagen des Chromatoms, der beiden Phosphoratome und des Schwefelatoms entnommen. Nachdem diese Atompositionen mit isotropen Temperaturfaktoren "anverfeinert" worden waren, konnten die Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden bei einem  $R$ -Wert von 0.050 einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Diese konvergierte bei folgenden  $R$ -Werten:  $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.033$  und  $R_w = \sum w^{0.5} \|F_o\| - |F_c| / \sum w^{0.5} |F_o| = 0.035$ ; als Gewichtsschema wurde verwendet:  $w = k / (\sigma^2(|F_o|) + 0.0003|F_o|^2)$ . Bei den letzten Verfeinerungsschritten wurden 44 Reflexe mit  $\|F_o\| - |F_c| > 8$  nicht mehr berücksichtigt. Die Computerrechnungen wurden grösstenteils mit dem Programm SHELX-76 [30] auf einer VAX-11/782-Anlage durchgeführt. In Tab. 4 sind die Atomkoordinaten und die (aus den anisotropen berechneten) isotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Die Autoren sind Herrn Prof. B. Wrackmeyer, Bayreuth, für ausgedehnte Diskussionen und Herrn Prof. T. Chivers, Calgary (Canada), für die Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse zu grossem Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie förderten die Arbeiten durch Sachbeihilfen.

#### Literatur

- 1 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Süss-Fink, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 183.
- 2 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süss-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 3 M. Herberhold, W. Bühlmeyer, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 37.
- 4 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1999.
- 5 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 513 (1984) 160.
- 6 M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, W. Jellen, U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1383.
- 7 M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer und K. Guldner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1424.
- 8 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, persönliche Mitteilung (1986); vgl. (a) *Organometallics*, 5 (1986) 819 und (b) *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 9 Vgl. D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1965.
- 10 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2694.
- 11 G.T. Andrews, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, 2 (1983) 783.
- 12 I.J. Colquhoun, S.O. Grim, W. McFarlane, J.D. Mitchell und P.H. Smith, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2516.
- 13 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in: *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 16, Springer-Verlag, Berlin, 1979.

- 14 H. Schumann und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 768.
- 15 W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1977.
- 16 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 17 M.J. Bennett, F.A. Cotton und M.D. LaPrade, *Acta Cryst.*, B27 (1971) 1899.
- 18 L.J. Guggenberger, U. Klabunde und R.A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1143.
- 19 H.J. Platas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 20 W.-P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 154.
- 21 T.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C.H. Stam und A. van Herk, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211.
- 22 H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 483; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 463.
- 23 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 133.
- 24 A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 68.
- 25 N.W. Alcock, E.M. Holt, J. Kuyper, J.J. Mayerle und G.B. Street, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2235.
- 26 A. Gieren und F. Pertlik, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 853; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 782.
- 27 H.W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 735.
- 28 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süß-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 538 (1986) 21.
- 29 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 30 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, England (1976).
- 31 M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1346.
- 32 Der kürzlich untersuchte [8b] Chelatkomplex des Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimids,  $S(NPPH_2)_2Cr(CO)_4$ , zeigt eine geringere Verzerrung der oktaedrischen Geometrie als **2C**, jedoch ist die  $S(NP)_2$ -Ebene des Chelatliganden gegen die Equatorialebene  $C_2CrP_2$  des Komplexes um  $53.3^\circ$  abgeknickt. Die Bindungsabstände (P-N 1.727(2), S=N 1.525(2) und 1.523(2), Cr-P 2.341(1) und 2.349(1) Å) und die Bindungswinkel (P-Cr-P 90.0(0), P-N-S 129.4(1) und 128.8(1), N-S-N 123.0(1)°) sind mit den entsprechenden Grössen in **2C** (Tab. 3) gut vergleichbar.