

NOTE

Die Struktur von Di- μ -jodotetramethyl- μ -(dimethylsulfid)-bis(dimethylsulfid)dirhodium(III)

Aus IR- und NMR-spektroskopischen Messungen¹ war für $\text{Rh}_2\text{J}_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{CH}_3)_4$ eine recht symmetrische Struktur vorgeschlagen worden. Das NMR-Spektrum zeigte, daß drei verschiedene Gruppen von Wasserstoffatomen vorhanden sind: Vier Methylgruppen sind direkt an Rhodium gebunden, vier weitere Methylgruppen können endständigen Dimethylsulfidliganden zugeordnet werden, während die restlichen zwei Methylgruppen einem Brücken-Dimethylsulfid angehören. Lage und Form der Rhodium-Jod-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 95 cm^{-1} kann nur dadurch erklärt werden, daß die beiden Jodatome als Brücken zwischen den zwei Rhodiumatomen vorliegen.

Über die *cis*- oder *trans*-Stellung der Atomgruppen oder gar über Atomabstände konnte naturgemäß nichts ausgesagt werden. Um diese beiden Problemstellungen für den festen Zustand zu lösen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die braunen, gut ausgebildeten Kristalle gehören zur Raumgruppe $P2_1/b$: $a=8.78\text{ \AA}$, $b=14.18\text{ \AA}$, $c=16.91\text{ \AA}$, $\gamma=96^\circ 52'$. Aus der experimentell bestimmten Dichte von 2.255 g/cm^3 ergeben sich vier Moleküle in der Elementarzelle.

Raumgruppe und Zellkonstanten wurden auf photographischem Wege mit Hilfe einer Precessionkamera bestimmt. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe wurden 2026 Reflexe vermessen. Die Absorptionskorrektur wurde durch Intensitätsmessungen vorgenommen².

Nach Finden der Koordinaten der Rhodium- und Jodatome aus einer Patter-

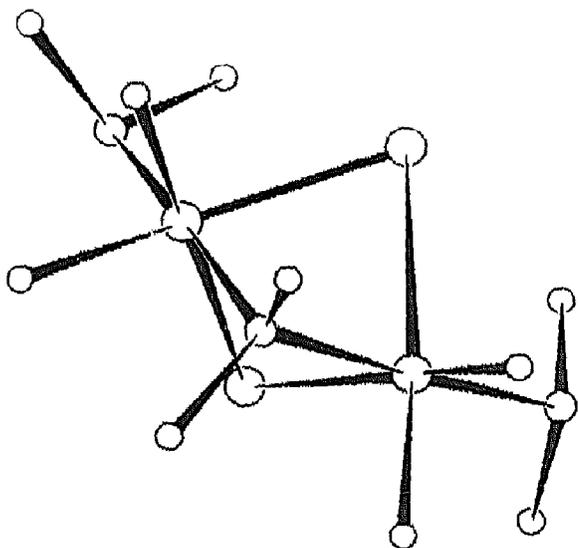


Fig. 1. Skizze der Projektion der Atomanordnung auf die a/c -Ebene.

synthese ließ sich die Struktur mit den üblichen kristallographischen Methoden lösen. Fünf Zyklen Atomparameterverfeinerung nach der Methode der Kleinsten-Quadrate senkten den *R*-Faktor auf 6.5%.

Die Abbildung zeigt eine Projektion der Atomanordnung im Molekül auf die *a/c*-Ebene. Die beiden Rhodiumatome besitzen eine nahezu oktaedrische Umgebung. Wenn die Methylgruppen der endständigen Dimethylsulfidliganden nicht berücksichtigt werden, besitzt das Molekül fast C_{2v} -Symmetrie. Die vier an die Rhodiumatome gebundenen Methylgruppen einerseits und die zwei Dimethylsulfidgruppen andererseits sind in *cis*-Stellung angeordnet.

Berücksichtigt man allerdings die Methylgruppen der endständigen Dimethylsulfidliganden, so wird die Molekülsymmetrie auf C_2 erniedrigt. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, daß auch diese niedrigere Symmetrie nicht ganz erreicht wird. Die eine Methylgruppe an einem Rhodiumatom ist vom Metall weiter entfernt (2.26 Å), als dies bei den anderen drei an Rhodium gebundenen Kohlenstoffatomen der Fall ist (2.08 Å). Eine Differenzfouriersynthese zeigt außerdem an der Stelle des fraglichen Kohlenstoffatoms einen Überschuß von $3 e/\text{Å}^3$. Daß dies durch eine teilweise Substitution der einen Methylgruppe durch ein Chloratom verursacht wird, was von der Synthese der Verbindung her verständlich wäre, kann durch eine quantitative Elementaranalyse der Substanz ausgeschlossen werden. Ein Modell des Moleküls zeigt, daß sich hier das Schwefelatom einer Dimethylsulfidgruppe befinden könnte, daß also im kristallinen Zustand das Molekül zum größten Teil in *cis*- und zu einem kleineren Teil in *trans*-Konfiguration vorliegt. Damit erklärt sich auch die geringfügige Abweichung des einen Dimethylsulfidliganden von der C_2 -Symmetrie des Moleküls.

Der Rhodium-Rhodium-Abstand ist mit 3.38 Å verhältnismäßig groß, wenn man ihn mit anderen Rhodium-Rhodium-Abständen in Verbindungen vergleicht, bei denen sicher eine starke Bindungsbeziehung zwischen den Rhodiumatomen besteht³⁻⁸. Wie in $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ⁹ dürfte auch hier nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Rhodiumatomen vorliegen.

Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. HOPPE und seinen Mitarbeitern für großzügige Überlassung von Institutseinrichtungen und Rechenprogrammen. Unsere Arbeit wurde außerdem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt einer von uns (E. F. PAULUS) für ein Stipendium.

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München
und

Abteilung für Röntgenstrukturforschung
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und
Lederforschung München (Deutschland)

E. F. PAULUS
H. P. FRITZ

K. E. SCHWARZHANS

1 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 283.

2 R. HUBER UND G. KOPFMANN, Vortrag auf der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 1967.

- 3 H. J. GOLDSCHMIDT UND T. LAND, *J. Iron Steel Inst. (London)*, 155 (1947) 221.
- 4 O. S. MILLS UND J. P. NICE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 337.
- 5 E. R. COREY, L. F. DAHL UND W. BECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1202.
- 6 O. S. MILLS UND E. F. PAULUS, *Chem. Commun.*, (1966) 815.
- 7 E. O. FISCHER, O. S. MILLS, E. F. PAULUS UND H. WAWERSIK, *Chem. Commun.*, (1967) 643.
- 8 E. F. PAULUS, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P3.
- 9 L. F. DAHL, C. MARTELL UND D. L. WAMPLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1761.

Eingegangen den 28. Juli 1967

J. Organometal. Chem., 11 (1968) 647-649