

Journal of Organometallic Chemistry, 216 (1981) 245–254
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINIGER PENTACARBONYL(ORGANOMETALLCHALKOGENID)CHROM- UND -WOLFRAM-KOMPLEXE

J. PICKARDT *, H. SCHUMANN,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

C.F. CAMPANA * und L.F. DAHL

Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706 (U.S.A.)

(Eingegangen den 4. Februar 1981)

Summary

The structures of the isostructural compounds $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SCr}(\text{CO})_5$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SeW}(\text{CO})_5$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$ have been determined by single crystal X-ray analyses. The compounds crystallize in the monoclinic system, space group $P2_1/n$. The substitution of one carbonyl group of the corresponding metal hexacarbonyls by the organometal chalcogenide causes a distortion of the $\text{M}(\text{CO})_5$ group. The metal—chalcogen bonds are single bonds without significant π -bond contributions. The coordination around the chalcogen atoms is nearly tetrahedral.

Zusammenfassung

Die Strukturen der isotypen Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SCr}(\text{CO})_5$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SeW}(\text{CO})_5$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$ wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelt. Die Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Substitution einer Carbonylgruppe im entsprechenden Metallhexacarbonyl verursacht eine Verzerrung des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Restes. Die Metall—Chalkogen-Bindungen sind Einfachbindungen ohne signifikante π -Bindungsanteile. Die Koordination um die Chalkogenatome ist nahezu tetraedrisch.

* Gegenwärtige Adresse: Nicolet-XRD, Cupertino, California 95014 (U.S.A.)

Einleitung

Organometallverbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen einem Element E (E = Si, Ge, Sn oder Pb) auf der einen Seite und einem Element X (X = S, Se oder Te) auf der anderen Seite sind oft bemerkenswert stabil. Diese ungewöhnliche Stabilität wurde vielfach mit einer Beteiligung der freien Elektronenpaare des Chalkogenatoms an der Chalkogen—Metall-Bindung im Sinne eines ($p \rightarrow d$) π -Mehrfachbindungsanteiles begründet [1]. Diese Hypothese wurde jedoch durch die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen, in denen diese Organometallchalkogenide als Liganden auftraten, z.B. Pentacarbonyl-(organometallchalkogenid)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe [2–4] zum Teil widerlegt. In diesen Verbindungen wird eines der beiden freien Elektronenpaare des Chalkogenatoms zur Bildung der Bindung mit dem Übergangsmetall benötigt; trotzdem wäre noch die Ausbildung eines π -Elektronen-Systems, das sich über die Elemente E, X und das Übergangsmetallatom erstreckt, denkbar. In diesem Falle sollte das Chalkogenatom X jedoch sp^2 -hybridisiert sein.

Bisher sind nur wenige Strukturdaten von Verbindungen, in denen ein Element der 4. Hauptgruppe an ein Chalkogenatom in metallorganischen Sulfiden und Seleniden gebunden ist, bekannt geworden. So wurden Röntgenstrukturanalysen am Bis(triphenylstannyl)sulfid [5] und -selenid [6], an $(C_6H_5)_3SnSPb(C_6H_5)_3$ [7] sowie am Bis(triphenylgermanium)sulfid [8] durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Kristall- und Molekülstrukturen von vier Komplexen des Typs $[(CH_3)_3E]_2XM(CO)_5$ (E = Si, Ge, Sn oder Pb; X = S, Se oder Te, M = Cr, Mo und W) berichtet, nämlich $[(CH_3)_3Sn]_2SCr(CO)_5$ (I), $[(CH_3)_3Sn]_2SeW(CO)_5$ (II), $[(CH_3)_3Ge]_2SW(CO)_5$ (III) und $[(CH_3)_3Pb]_2SW(CO)_5$ (IV). Diese vier Verbindungen wurden ausgewählt, da sich von ihnen, im Gegensatz zu anderen Verbindungen der Reihe, geeignete Kristalle züchten liessen und die Verbindungen gegenüber Röntgenstrahlen hinreichend stabil sind.

Experimentelles

Geeignete Kristalle der vier Verbindungen wurden durch Kristallisation aus Pentan erhalten [9]. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde für die Verbindung I ein Kristall der ungefähren Abmessungen $0.30 \times 0.50 \times 0.20$ mm, für II $0.12 \times 0.48 \times 0.26$ mm ausgewählt; von den Verbindungen III und IV standen keine Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen zur Verfügung, es wurden daher annähernd kugelförmige Kristalle ausgewählt, die so gut wie möglich sphärisch geschliffen wurden. Für III wurde ein Kristall mit ca. 0.35 mm, für IV ein solcher mit etwa 0.26 mm Durchmesser verwendet.

Die vier Verbindungen sind isotyp, sie kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ (nichtstandardgemässe Aufstellung der Raumgruppe $P2_1/c - C_{2h}^2$) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten, experimentelle Dichte (Schwebemethode), Röntgendichte und der lineare Absorptionskoeffizient (Molybdänstrahlung) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Intensitätsmessung erfolgte für I und II mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P1, bei III und IV mit einem Diffraktometer Syntex P2₁, unter

TABELLE 1

GITTERKONSTANTEN, DICHTE UND ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN DER VERBINDUNGEN I-IV

| | I | II | III | IV |
|--|-----------|-----------|-----------|------------|
| <i>a</i> (pm) | 1408.7(3) | 1416.3(3) | 1395.6(8) | 1413.2(11) |
| <i>b</i> | 1418.2(3) | 1433.5(3) | 1403.5(8) | 1441.0(8) |
| <i>c</i> | 968.5(2) | 980.6(3) | 965.3(6) | 964.1(6) |
| β (Grad) | 94.59(2) | 94.35(2) | 94.51(5) | 94.35(6) |
| <i>D</i> _{rönt} (g cm ⁻³) | 1.90 | 2.44 | 2.08 | 2.92 |
| <i>D</i> _{exp} (g cm ⁻³) | 1.85 | 2.42 | 1.95 | 2.80 |
| μ (cm ⁻¹) | 32.7 | 105.7 | 99.1 | 232.2 |

Verwendung monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator), wobei für I und II die $\theta-2\theta$ -Methode und für III und IV die $\omega-2\theta$ -Methode angewandt wurden. Die Gesamtzahl der vermessenen, unabhängigen Reflexe betrug für I 2735, für II 2749, für III 2779 (alle mit $2\theta_{\max} = 45^{\circ}$) und für IV 2080 ($2\theta_{\max} = 40^{\circ}$); die Anzahl der "beobachteten" Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$, die für die Strukturbestimmungen verwendet wurden, betrug für I 1517, für II 1933, für III 1929 und für IV 1301. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise nach Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Absorptionskorrektur (numerisches Integrationsverfahren [10] für I und II, Absorptionskorrektur für sphärische Kristalle für III und IV) in Strukturamplituden umgerechnet.

Die Struktur von I wurde nach der Schweratommethode bestimmt. Die Analyse der Vektoren einer Patterson-Synthese ergab die Atomkoordinaten der Zinnatome. Mit Hilfe einer Reihe von Fourier-Synthesen, gekoppelt mit Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, konnten

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN DES $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SnCr}(\text{CO})_5$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|--------|-------------|-------------|--------------|
| Cr | 0.06320(9) | 0.25068(12) | 0.56288(14) |
| S | 0.13899(16) | 0.09820(17) | 0.49522(22)[|
| Sn(1) | 0.13523(4) | 0.08226(5) | 0.24248(6) |
| Sn(2) | 0.30704(4) | 0.08449(5) | 0.58261(6) |
| C(1-1) | -0.0161(7) | 0.0815(10) | 0.1844(13) |
| C(1-2) | 0.2027(10) | -0.0500(9) | 0.1972(12) |
| C(1-3) | 0.2110(10) | 0.2005(11) | 0.1611(13) |
| C(2-1) | 0.3017(9) | 0.1030(10) | 0.8013(11) |
| C(2-2) | 0.3564(8) | -0.0522(8) | 0.5329(13) |
| C(2-3) | 0.3872(8) | 0.1907(11) | 0.4829(14) |
| C(1) | 0.0025(7) | 0.3538(9) | 0.6176(11) |
| C(2) | -0.0553(7) | 0.1931(8) | 0.5127(12) |
| C(3) | 0.0598(8) | 0.1982(9) | 0.7417(12) |
| C(4) | 0.1806(8) | 0.3134(8) | 0.6186(11) |
| C(5) | 0.0594(7) | 0.3084(8) | 0.3862(12) |
| O(1) | -0.0358(7) | 0.4225(7) | 0.6552(10) |
| O(2) | -0.1301(6) | 0.1631(7) | 0.4816(11) |
| O(3) | 0.0571(7) | 0.1694(8) | 0.8516(8) |
| O(4) | 0.2468(6) | 0.3531(7) | 0.6495(10) |
| O(5) | 0.0534(6) | 0.3471(7) | 0.2844(9) |

TABELLE 3
 ATOMKOORDINATEN DES $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SeW}(\text{CO})_5$

| | x | y | z |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| W | 0.05819(5) | 0.25319(6) | 0.56669(7) |
| Se | 0.13266(11) | 0.08439(14) | 0.50135(17) |
| Sn(1) | 0.13385(8) | 0.07524(10) | 0.23879(12) |
| Sn(2) | 0.30955(8) | 0.07944(10) | 0.58655(12) |
| C(1-1) | -0.0147(12) | 0.0830(17) | 0.1798(22) |
| C(1-2) | 0.1966(17) | -0.0605(19) | 0.1932(25) |
| C(1-3) | 0.2144(18) | 0.1871(22) | 0.1640(24) |
| C(2-1) | 0.3028(14) | 0.1016(22) | 0.8011(20) |
| C(2-2) | 0.3630(14) | -0.0542(15) | 0.5355(22) |
| C(2-3) | 0.3846(14) | 0.1901(17) | 0.4855(23) |
| C(1) | 0.0054(14) | 0.3653(16) | 0.6220(22) |
| C(2) | -0.0712(15) | 0.1991(15) | 0.5149(22) |
| C(3) | 0.0547(14) | 0.2020(18) | 0.7551(25) |
| C(4) | 0.1830(14) | 0.3138(17) | 0.6216(22) |
| C(5) | 0.0597(13) | 0.3098(14) | 0.3776(20) |
| O(1) | -0.0412(12) | 0.4325(12) | 0.6584(19) |
| O(2) | -0.1465(10) | 0.1711(12) | 0.4791(18) |
| O(3) | 0.0545(13) | 0.1728(13) | 0.8678(15) |
| O(4) | 0.2513(11) | 0.3554(14) | 0.6563(20) |
| O(5) | 0.0536(12) | 0.3459(14) | 0.2723(15) |

die restlichen Atome, mit Ausnahme der H-Atome, aufgefunden werden. Versuche zur Lokalisierung der Methyl-Wasserstoffatome verliefen erfolglos. Die anisotrope Verfeinerung unter Berücksichtigung anomaler Dispersion für Sn, Cr und S konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.041.

TABELLE 4
 ATOMKOORDINATEN DES $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$

| | x | y | z |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| W | 0.06712(7) | 0.25739(7) | 0.55185(11) |
| S | 0.14930(23) | 0.09804(21) | 0.48322(27) |
| Ge(1) | 0.14327(9) | 0.07895(12) | 0.24982(14) |
| Ge(2) | 0.30602(9) | 0.08969(12) | 0.56989(15) |
| C(1-1) | 0.0047(18) | 0.0866(24) | 0.1980(25) |
| C(1-2) | 0.1947(19) | -0.0453(17) | 0.2086(24) |
| C(1-3) | 0.2153(18) | 0.1801(19) | 0.1671(24) |
| C(2-1) | 0.3001(16) | 0.1120(19) | 0.7714(21) |
| C(2-2) | 0.3535(16) | -0.0372(16) | 0.5365(30) |
| C(2-3) | 0.3821(16) | 0.1871(18) | 0.4797(25) |
| C(1) | -0.0010(16) | 0.3683(14) | 0.6110(18) |
| C(2) | -0.0639(16) | 0.1967(15) | 0.4830(24) |
| C(3) | 0.0637(15) | 0.2035(16) | 0.7457(26) |
| C(4) | 0.9131(15) | 0.3261(15) | 0.6119(22) |
| C(5) | 0.0641(14) | 0.3163(14) | 0.3595(28) |
| O(1) | -0.0423(13) | 0.4369(11) | 0.6413(20) |
| O(2) | -0.1384(10) | 0.1669(11) | 0.4668(18) |
| O(3) | 0.0572(15) | 0.1751(14) | 0.8589(19) |
| O(4) | 0.2577(11) | 0.3710(12) | 0.6437(18) |
| O(5) | 0.0578(12) | 0.3535(12) | 0.2535(19) |

TABELLE 5
ATOMKOORDINATEN DES $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SW}(\text{CO})_5$

| | x | y | z |
|--------|-------------|-------------|------------|
| W | 0.0602(2) | 0.2481(2) | 0.5730(3) |
| S | 0.1396(10) | 0.0960(11) | 0.5044(14) |
| Pb(1) | 0.1344(2) | 0.0806(2) | 0.2382(2) |
| Pb(2) | 0.3138(1) | 0.0834(2) | 0.5923(2) |
| C(1-1) | -0.0177(25) | 0.0892(28) | 0.1447(32) |
| C(1-2) | 0.1976(23) | -0.0597(27) | 0.1924(35) |
| C(1-3) | 0.2204(22) | 0.1957(23) | 0.1475(34) |
| C(2-1) | 0.3398(25) | 0.0922(24) | 0.8261(42) |
| C(2-2) | 0.3675(31) | -0.0548(23) | 0.5259(39) |
| C(2-3) | 0.3873(23) | 0.2037(24) | 0.4932(33) |
| C(1) | -0.0015(23) | 0.3601(22) | 0.6548(28) |
| C(2) | -0.0694(24) | 0.1947(24) | 0.5154(27) |
| C(3) | 0.0542(22) | 0.1929(23) | 0.7649(36) |
| C(4) | 0.1879(22) | 0.3095(22) | 0.6231(29) |
| C(5) | 0.0479(27) | 0.3243(28) | 0.3943(33) |
| O(1) | -0.0489(17) | 0.4273(20) | 0.6651(25) |
| O(2) | -0.1476(18) | 0.1647(20) | 0.4828(24) |
| O(3) | 0.0585(19) | 0.1612(19) | 0.9001(28) |
| O(4) | 0.2656(21) | 0.3650(22) | 0.6618(26) |
| O(5) | 0.0506(17) | 0.3533(17) | 0.2780(25) |

Da die vier untersuchten Verbindungen isotyp sind, konnten die Strukturen der Verbindungen II–IV gelöst werden, indem die Lageparameter der Schweratome in I als Ausgangskordinaten für die entsprechenden Atome der anderen Verbindungen dienten. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome (auch hier ohne Wasserstoffatome) ergab für II und III *R*-Werte von 0.045 bzw. 0.061. Bei IV schliesslich wurden die Schweratome Pb und W sowie S anisotrop, die leichten Atome C und O jedoch nur isotrop verfeinert, der endgültige *R*-Faktor betrug 0.085. In den Tabellen 2–5 sind Koordinaten der Atome in den Verbindungen I–IV zusammengestellt. Tabellen der Strukturparameter und der anisotropen Temperaturparameter können bei der Autoren angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallines I besteht, ebenso wie die entsprechend aufgebauten Verbindungen II–IV, aus diskreten Molekülen der Verbindung, die Struktur des Moleküls I ist in Fig. 1 dargestellt. Im Kristall werden die Moleküle nur durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Die Moleküle besetzen in der Elementarzelle die allgemeinen Punktlagen der Raumgruppe $P2_1/n$, Fig. 2 zeigt die Packung dieser Moleküle in der Zelle.

Das Molekül besitzt idealisiert C_s -Symmetrie, die beiden Zinnatome, das Schwefel- und das Chrom-Atom in I bilden eine trigonale Pyramide mit dem Schwefelatom als Spitze.

Die Bindungslängen in I–IV sind in Tabelle 6, die wichtigsten Bindungswinkel in Tabelle 7 zusammengestellt.

Der mittlere Sn–S-Abstand in I beträgt 245.6 pm und entspricht damit gut dem Abstand, der sich aus der Summe der kovalenten Radien (Sn 140, S 104

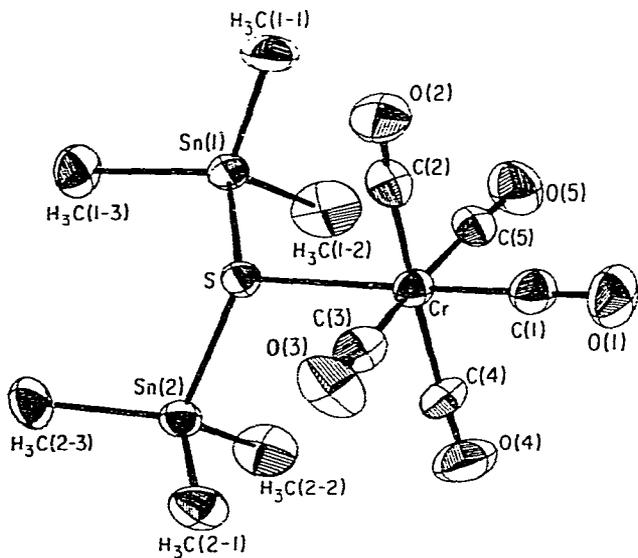


Fig. 1. Molekülstruktur von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SCr}(\text{CO})_5$.

pm) errechnet. In der Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ [5] beträgt der Sn—S-Abstand 240.3(3) pm, stimmt also mit dem in I gefundenen Abstand grössenordnungsmässig überein. In der Germanium-Verbindung III beträgt der mittlere Ge—S-Abstand 227.4 pm. Dieser Wert ist etwas grösser als der aus den kovalenten Radien nach Pauling ermittelte Wert von 223 pm [11] und auch grösser als die in einigen anderen Germanium—Schwefel-Verbindungen gefundenen Ge—S-

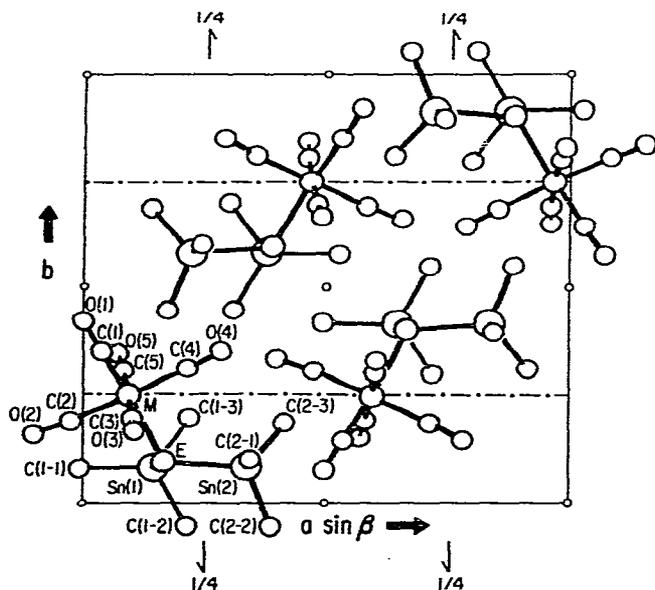


Fig. 2. Elementarzelle von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SCr}(\text{CO})_5$, Projektion parallel $[0\ 0\ 1]$.

TABELLE 6

VERGLEICH DER BINDUNGSLÄNGEN (pm) IN DEN KOMPLEXEN $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_2\text{XM}(\text{CO})_5$: I: E = Sn, X = S, M = Cr; II: E = Sn, X = Se, M = W; III: E = Ge, X = S, M = W; IV: E = Pb, X = S, M = W

| | I | II | III | IV |
|------------------------|----------|----------|----------|--------|
| M—X | 252.2(3) | 273.6(3) | 262.2(5) | 257(1) |
| X—E(1) | 245.5(2) | 257.7(2) | 226.4(5) | 258(1) |
| X—E(2) | 245.7(2) | 258.3(2) | 228.3(6) | 254(1) |
| Mittelwert: | 245.6 | 258.0 | 227.4 | 256 |
| E(1)—C(1-1) | 216(1) | 214(1) | 195(3) | 227(7) |
| E(1)—C(1-2) | 216(1) | 220(2) | 193(3) | 225(6) |
| E(1)—C(1-3) | 217(1) | 213(3) | 193(3) | 226(7) |
| E(2)—C(2-1) | 214(1) | 214(2) | 196(3) | 223(5) |
| E(2)—C(2-2) | 213(1) | 213(2) | 196(3) | 227(7) |
| E(2)—C(2-3) | 216(1) | 219(2) | 194(3) | 226(6) |
| Mittelwert: | 215(2) | 216(3) | 195(3) | 226(7) |
| M—C(1) | 180(1) | 194(2) | 194(2) | 202(4) |
| M—C(2) | 189(1) | 202(2) | 204(2) | 203(5) |
| M—C(3) | 189(1) | 199(3) | 203(2) | 204(6) |
| M—C(4) | 192(1) | 201(2) | 205(2) | 203(5) |
| M—C(5) | 189(1) | 202(2) | 204(2) | 206(6) |
| Mittelwert: | 190(2) | 201(2) | 204(2) | 204(6) |
| C(1)—O(1) ^a | 119(1) | 116(1) | 116(3) | |
| C(2)—O(2) | 115(1) | 117(2) | 116(3) | 121(9) |
| C(3)—O(3) | 114(1) | 119(3) | 117(3) | 119(9) |
| C(4)—O(4) ^a | 111(1) | 117(2) | 112(3) | |
| C(5)—O(5) | 113(1) | 115(2) | 114(3) | 120(8) |
| Mittelwert: | 113(2) | 117(2) | 115(3) | |

^a Die Lokalisierung der Atome O(1) und O(4) im Komplex IV bereitet Schwierigkeiten, die aus den ungenauen Positionen berechneten Bindungslängen sind daher fehlerhaft und deshalb nicht angegeben.

Bindungslängen, z.B. in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{S}$ mit 223.7 und 223.4 pm [8], in verschiedenen Thiogermanaten (221–226 pm, vgl. Literaturangaben in [8]) und in $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}_4\text{S}_6$ mit 221.8 pm [12]. Mit signifikanten π -Bindungsanteilen in III ist daher nicht zu rechnen. Auffällig ist, dass im Germaniumsulfidrest die beiden Ge—S-Abstände etwas unterschiedliche Werte aufweisen, nämlich 226.4(5) und 228.3(6) pm. Eine vergleichbare Unsymmetrie der Ge—S-Brücke findet man auch in der bereits erwähnten Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{S}$ [8]. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte bisher nicht gefunden werden, intermolekulare Wechselwirkungen, etwa zwischen den Ge- und den S-Atomen benachbarter Moleküle, können wohl ausgeschlossen werden, da der kürzeste Germanium—Schwefel-Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen 558 pm beträgt.

Der in der Bleiverbindung IV gefundene Pb—S-Abstand ist mit 256 pm (Mittelwert) ebenfalls deutlich grösser als der aus den kovalenten Radien (Pb 146 pm) berechnete Abstand von 248 pm. Strukturdaten von Verbindungen mit kovalenten Pb-S-Bindungen sind bisher kaum bekannt; Kristallstrukturanalysen wurden bisher nur am fehlgeordneten, unsymmetrischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-SPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [7] und kürzlich von uns am $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{S}$ [13] durchgeführt. In der Zinn—Blei-Verbindungen wird ein wesentlich kleinerer Pb—S-Abstand von 247.6(2) pm gefunden, im Hexaphenyldiplumbysulfid werden ebenfalls kürzere Pb—S-Bindungslängen beobachtet, nämlich 245.4 und 250.6 pm; wie im Germaniumkomplex, ist auch im Bleikomplex IV und auch im Hexaphenyl-

TABELLE 7

VERGLEICH DER BINDUNGSWINKEL [GRAD] IN DEN KOMPLEXEN $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_2\text{XM}(\text{CO})_5$. I: E = Sn, X = S, M = Cr; II: E = Sn, X = Se, M = W; III: E = Ge, X = S, M = W; IV: E = Pb, X = S, M = W

| | I | II | III | IV |
|--------------------|----------|-----------|------------|----------|
| E(1)—X—E(2) | 106.2(1) | 103.9(1) | 108.6(3) | 106.2(5) |
| M—X—E(1) | 111.2(1) | 108.1(1) | 111.7(3) | 110.5(5) |
| M—X—E(3) | 113.2(1) | 109.4(1) | 112.1(3) | 113.9(6) |
| X—E(1)—C(1-1) | 101.7(3) | 100.6(6) | 101.9(8) | 106(1) |
| X—E(1)—C(1-2) | 107.9(3) | 106.4(7) | 108.2(9) | 110(1) |
| X—E(1)—C(1-3) | 108.6(4) | 110.5(7) | 109.4(9) | 110(1) |
| X—E(2)—C(2-1) | 102.8(3) | 101.4(5) | 103.9(7) | 108(1) |
| X—E(2)—C(2-2) | 108.5(4) | 107.6(6) | 108.5(8) | 105(1) |
| X—E(2)—C(2-3) | 108.4(4) | 109.1(6) | 109.6(9) | 114(2) |
| C(1-1)—E(1)—C(1-2) | 112.5(6) | 113.3(10) | 111.7(11) | 110(2) |
| C(1-1)—E(1)—C(1-3) | 114.4(6) | 114.2(10) | 112.7(12) | 110(2) |
| C(1-2)—E(1)—C(1-3) | 111.0(5) | 111.1(11) | 114.1(13)1 | 109(2) |
| C(2-1)—E(2)—C(2-2) | 111.9(5) | 114.1(10) | 110.5(11) | 113(2) |
| C(2-1)—E(2)—C(2-3) | 114.7(5) | 113.4(10) | 112.9(12) | 109(2) |
| C(2-2)—E(2)—C(2-3) | 110.1(5) | 110.6(8) | 111.1(11) | 107(2) |
| X—M—C(1) | 175.5(4) | 173.7(6) | 175.1(6) | 172(3) |
| X—M—C(2) | 86.9(3) | 87.8(6) | 88.7(7) | 91(2) |
| X—M—C(3) | 86.7(4) | 85.4(7) | 87.5(6) | 87(2) |
| X—M—C(4) | 95.6(3) | 95.6(7) | 95.5(6) | 92(2) |
| X—M—C(5) | 96.8(3) | 96.2(6) | 95.4(6) | 105(2) |
| C(1)—M—C(2) | 89.8(5) | 87.5(8) | 87.9(6) | 90(2) |
| C(1)—M—C(3) | 90.1(5) | 90.6(9) | 89.1(9) | 85(2) |
| C(1)—M—C(4) | 87.7(5) | 89.1(9) | 88.0(8) | 90(2) |
| C(1)—M—C(5) | 86.3(5) | 87.8(9) | 87.8(8) | 84(2) |
| C(2)—M—C(3) | 88.7(5) | 91.3(8) | 92.9(6) | 90(3) |
| C(2)—M—C(4) | 177.4(4) | 176.6(9) | 175.1(6) | 176(3) |
| C(3)—M—C(4) | 90.5(5) | 88.8(9) | 89.8(9) | 85(2) |
| C(3)—M—C(5) | 176.1(5) | 178.0(9) | 176.7(9) | 168(2) |
| C(4)—M—C(5) | 90.9(4) | 90.0(8) | 91.4(9) | 84(2) |
| M—C(1)—O(1) | 179(1) | 178(2) | 174(2) | |
| M—C(2)—O(2) | 176(1) | 176(1) | 171(1) | 178(3) |
| M—C(3)—O(3) | 178(1) | 178(2) | 176(2) | 174(3) |
| M—C(4)—O(4) | 177(1) | 174(2) | 174(2) | |
| M—C(5)—O(5) | 176(1) | 174(2) | 175(2) | 166(5) |

diplumbylsulfid eine leichte Unsymmetrie der Pb—S—Pb-Brücke zu beobachten.

Die E—S—E-Bindungswinkel (E = Sn, Ge und Pb) in den untersuchten Verbindungen liegen im Bereich zwischen 106 und 109° und entsprechen damit den Daten, die in der Literatur für derartige Einheiten angegeben werden (vgl. Werte und Literaturangaben in [8]). Wesentliche d_π — p_π Wechselwirkungen können daher ausgeschlossen werden, die Koordination um die Schwefelatome ist in allen Fällen nahezu tetraedrisch, was möglicherweise für eine sp^3 -Hybridisierung am Schwefel spricht; die Abweichung der Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel wird in ersten Linie Abstossungseffekten zwischen den Carbonylgruppen der Pentacarbonylübergangsmetall-Reste und den relativ sperrigen $\text{E}(\text{CH}_3)_3$ -Resten zuzuschreiben sein. In Einklang damit steht, dass der Sn—Se—Sn-Winkel in II (und ebenfalls die Winkel Sn—Se—Übergangsmetall) etwas kleiner sind. Eine Ausbildung einer π -Elektronensystems, wie sie in [1] diskutiert wird, kann demnach aufgrund von Bindungslängen- und -winkelbetrachtungen ausgeschlossen werden.

Die Geometrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes in I zeigt nur geringfügige Abweichungen von der für ein ideales Koordinationsoktaeder zu erwartenden Anordnung; diese Abweichungen lassen sich zwanglos auf Abstossungseffekte zwischen den Liganden zurückführen. Der mittlere Cr—C-Abstand beträgt für die äquatorialen Carbonylgruppen 190(1) pm und ist damit praktisch identisch mit dem im Chromhexacarbonyl gefundenen Cr—C-Abstand von 190.9(3) pm [14]. Der Bindungsabstand Cr—C(1) zwischen dem Chromatom und dem Kohlenstoffatom der axialen Carbonylgruppe ist dagegen mit 180(1) pm signifikant kürzer. Ein solcher Unterschied wurde auch bei anderen Komplexen, welche die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe enthalten, gefunden, so z.B. in einigen Carben-pentacarbonylchrom-Komplexen [15], er wird durch einen geometrischen *trans*-Effekt des Liganden erklärt: die C-Atome der äquatorialen Carbonylgruppen besitzen annähernd gleiche Umgebung und in *trans*-Stellung als Liganden eine Carbonylgruppe. Dagegen befindet sich das Atom C(1) der axialen Carbonylgruppe in *trans*-Stellung zu einem Organometallsulfidliganden mit wesentlich geringeren π -Akzeptoreigenschaften. Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse für axiale und äquatoriale Carbonylgruppen lassen sich auch an den C—O-Bindungslängen erkennen: der Abstand C(1)—O(1) ist mit 119(1) pm deutlich länger als der mittlere C—O Abstand in den äquatorialen CO-Gruppen, 113(1) pm, was auf einen höheren Rückbindungsanteil der Cr—C(1)-Bindung schliessen lässt.

Die Geometrie des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Restes in den Komplexen II—IV ist offenbar nur wenig von der Art des Chalkogenatoms am Liganden abhängig. So führt der Ersatz des Atoms X (X = S) in der Verbindung II durch Se im Komplex III innerhalb der Messgenauigkeit zu keiner signifikanten Änderung der Winkel oder Bindungslängen im $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest, der Einfluss der Liganden macht sich in erster Linie durch sterische Effekte und durch das gegenüber dem Carbonylrest unterschiedliche Rückbindungsvermögen bemerkbar. Der gegenüber dem Carbonylrest grössere Raumbedarf der Organometallchalkogenidliganden bewirkt eine Verzerrung des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Restes derart, dass die äquatorialen Carbonylgruppen und das Übergangsmetallatom nicht mehr in einer Ebene liegen, wie es in der Idealanordnung der Fall sein sollte, sondern dass die den beiden $(\text{CH}_3)_3\text{E}$ -Gruppen benachbarten Carbonylreste in Richtung auf das axiale Kohlenstoffatom C(1) weggedrängt werden und die beiden übrigen äquatorialen Carbonylgruppen in entgegengesetzter Richtung auf das Chalkogenatom X hin ausweichen. Als Lokalsymmetrie des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Restes ist also nicht mehr die Idealsymmetrie C_{4v} , sondern idealisiert nur noch C_s -Symmetrie anzunehmen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.W. Abel, R.P. Bush, C.R. Jenkins und T. Zobel, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 1214.
- 2 H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi und R. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 48.
- 3 H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth und U. Frank, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1555.

- 4 H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth und U. Frank, Chem. Ber., 106 (1973) 2049.
- 5 O.A. Dyachenko, A.B. Zolotoi, L.O. Atovmian, R.G. Mirskov und M.G. Voronkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 237 (1977) 863.
- 6 B. Krebs und H.-J. Jacobsen, J. Organometal. Chem., 178 (1979) 301.
- 7 H. Schumann und P. Reich, Z. Anorg. Allg. Chem., 377 (1970) 63.
- 8 B. Krebs und H.-J. Korte, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 13.
- 9 R. Mohtachemi, Dissertation, Techn. Univ. Berlin, 1973.
- 10 J.F. Blount, "DEAR", ein FORTRAN-Absorptionsprogramm zur numerischen Korrektur nach der Methode von W.R. Busing und H.A. Levy, Acta Cryst., 10 (1957) 180.
- 11 V. Schomaker und D.P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 37.
- 12 R.H. Benno und C.J. Fritchie, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 543.
- 13 J. Pickardt, H. Schumann und N. Bruncks, in Vorbereitung.
- 14 B. Rees und A. Mitschler, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 7918.
- 15 G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber., 105 (1972) 67.