

## MOLEKÜLSTRUKTUR VON PENTACARBONYL(PHENYL-THIOPHENYL-SELENIDO)CHROM

DIETMAR NEUGEBAUER und ULRICH SCHUBERT \*\*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, 8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Mai 1983)

### Summary

(CO)<sub>5</sub>Cr(PhSSePh) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a$  630(1),  $b$  1962(2),  $c$  1494(2) pm,  $\beta$  99.21(8)°. The PhSSePh ligand, having the choice between S or Se coordination, is bonded to the metal via the pyramidally-coordinated selenium atom. Cr–Se 253.1(4), Se–S 222.6(6) pm.

### Zusammenfassung

(CO)<sub>5</sub>Cr(PhSSePh) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a$  630(1),  $b$  1962(2),  $c$  1494(2) pm,  $\beta$  99.21(8)°. Der PhSSePh-Ligand, der die Wahl zwischen S- und Se-Koordination hat, ist über das pyramidal koordinierte Selenatom ans Metall gebunden. Cr–Se 253.1(4), Se–S 222.6(6) pm.

Bei der Umsetzung von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom mit Lithiumselenophenolat und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter sauren Bedingungen entstehen unter Verdrängung sowohl des Halogen- als auch des Carbin-Liganden Pentacarbonyl(diphenyldiselenido)chrom, (CO)<sub>5</sub>Cr(Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>), und der zweikernige Komplex Bis( $\mu$ -phenylselenotetracarbonylchrom), [(CO)<sub>4</sub>Cr( $\mu$ -SePh)]<sub>2</sub>, [1]. Aufgrund einer kleinen Verunreinigung (< 1%) des verwendeten Selenophenols durch Thiophenol wurde daneben in sehr geringen Mengen die Titelverbindung, (CO)<sub>5</sub>Cr(PhSSePh) (I) gebildet [2]. I kristallisierte gemeinsam mit (CO)<sub>5</sub>Cr(Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>), doch konnten aufgrund der besseren Kristallqualität Kristalle von I manuell leicht aussortiert werden.

In I konkurrieren bei annähernd gleicher Elektronegativität das etwas kleinere

\* Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.).

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON I. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
Se	0.3510(4)	-0.0072(1)	0.2153(2)	
C(11)	0.188(3)	0.076(1)	0.191(1)	2.4(5)
C(12)	0.280(4)	0.127(1)	0.144(1)	3.8(6)
C(13)	0.163(5)	0.189(1)	0.130(2)	5.0(6)
C(14)	-0.013(4)	0.198(1)	0.160(2)	4.4(6)
C(15)	-0.108(4)	0.149(1)	0.205(2)	5.2(6)
C(16)	-0.003(4)	0.086(1)	0.225(2)	4.0(6)
S	0.3683(9)	-0.0150(3)	0.3650(4)	
C(21)	0.534(4)	0.055(1)	0.400(1)	4.3(6)
C(22)	0.749(4)	0.046(1)	0.428(2)	4.2(6)
C(23)	0.875(4)	0.099(1)	0.464(2)	5.8(7)
C(24)	0.797(4)	0.160(1)	0.474(2)	4.7(6)
C(25)	0.582(5)	0.170(1)	0.449(2)	5.8(7)
C(26)	0.441(4)	0.119(1)	0.406(2)	5.5(7)
Cr	0.1193(7)	-0.1099(2)	0.1649(3)	
C(1)	-0.084(4)	-0.055(1)	0.087(1)	4.1(6)
O(1)	-0.215(3)	-0.0242(8)	0.042(1)	5.7(4)
C(2)	-0.041(4)	-0.104(1)	0.260(2)	5.0(6)
O(2)	-0.150(3)	-0.1017(8)	0.313(1)	5.5(4)
C(3)	-0.045(4)	-0.182(1)	0.124(2)	4.9(6)
O(3)	-0.150(3)	-0.2317(9)	0.100(1)	6.7(5)
C(4)	0.321(5)	-0.166(2)	0.236(2)	7.6(9)
O(4)	0.435(3)	-0.1999(9)	0.281(1)	7.0(6)
C(5)	0.277(5)	-0.123(1)	0.073(2)	6.2(7)
O(5)	0.379(3)	-0.1338(9)	0.014(2)	6.2(7)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Se	4.1(1)	3.0(1)	4.5(1)	-0.3(1)	1.0(1)	-0.2(1)
S	3.4(3)	3.4(3)	2.6(3)	-0.9(3)	0.0(3)	-0.3(2)
Cr	4.5(3)	2.6(2)	3.7(2)	-0.4(2)	0.4(2)	-0.2(2)

Schwefel- und das grössere Selenatom um die Bindung zum Metall. An I lässt sich somit überprüfen, welches der beiden Chalkogenatome vom  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest als Bindungspartner bevorzugt wird.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ( $^\circ$ )

Cr-C(1)	192(2)	Cr-Se	253.1(4)
Cr-C(2)	187(3)	Se-S	222.6(6)
Cr-C(3)	181(3)	Se-C(11)	193(2)
Cr-C(4)	187(3)	S-C(21)	175(3)
Cr-C(5)	183(3)		
Se-Cr-C(1)	91.6(7)	Cr-Se-S	100.2(2)
Se-Cr-C(2)	94.6(8)	Cr-Se-C(11)	110.6(6)
Se-Cr-C(3)	177.7(9)	S-Se-C(11)	100.7(6)
Se-Cr-C(4)	89.6(10)	Se-S-C(21)	100.4(8)
Se-Cr-C(5)	88.5(8)		

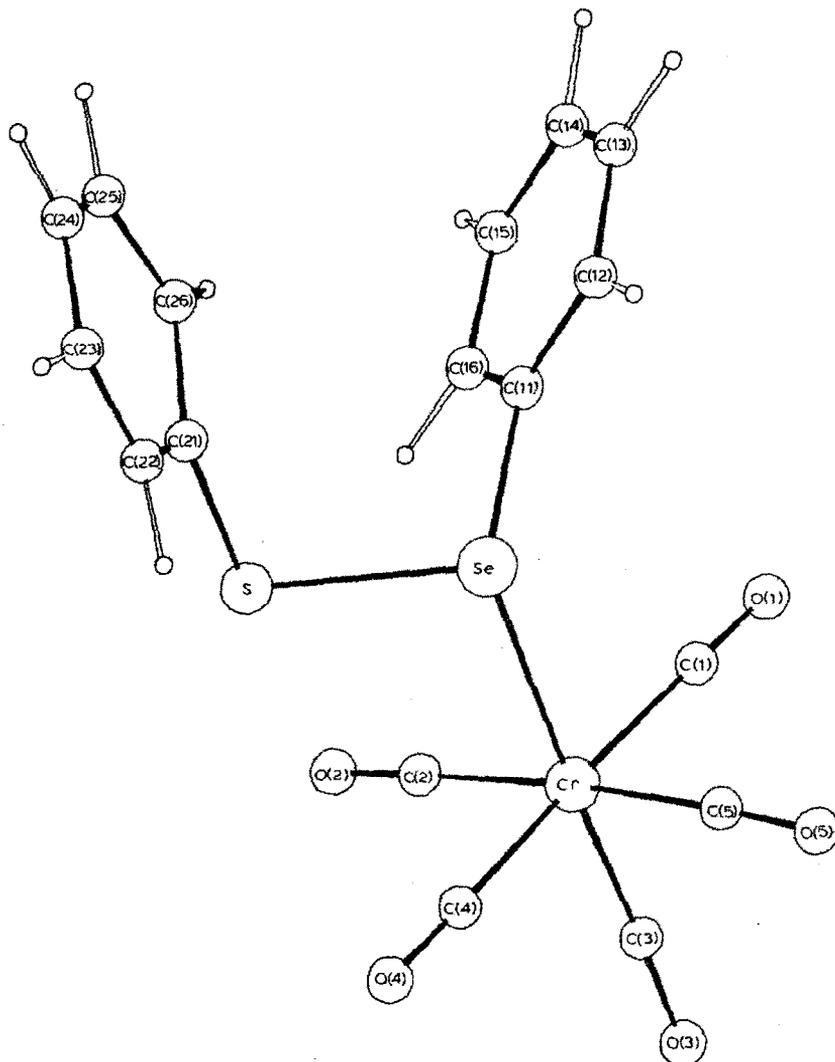


Fig. 1. Molekülsicht von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PhSSePh})$  (I).

## Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse von I (s. Fig. 1 und Tab. 1, 2) ergab, dass mit dem Selenatom das etwas "weichere" der beiden Atome ans Übergangsmetall gebunden wird. Sterische Gründe sollten für die Bevorzugung der Cr-Se- gegenüber einer Cr-S-Bindung keine entscheidende Rolle spielen, da sich die sterische Situation um das Metall auch bei S-Koordination nicht wesentlich ändern würde.

Analog zu  $(\text{CO})_5\text{WSe}(\text{SnMe}_3)_2$  [3] ist in I das Selenatom pyramidal von S, C(11) und Cr umgeben. Planare Koordination wäre zu erwarten, wenn das Selenatom mit einem der Bindungspartner  $\pi$ -Bindung eingehen würde. Man kann also davon ausgehen, dass auch in I die Bindung des Selenatoms ans Metall ausschliesslich über eines seiner freien Elektronenpaare und ohne wesentliche Rückbindungsanteile

erfolgt. Das zweite Elektronenpaar an Se steht annähernd auf Lücke zu den *cis*-Carbonyl-Liganden.

Gegen Se-S- $\pi$ -Bindung spricht nicht nur die pyramidale Koordination des Selens, sondern auch die Grösse des Torsionswinkels C(21)-S-Se-C(11) ( $68^\circ$ ; in freiem Diphenyldiselenid  $82^\circ$  [4]). Dadurch befinden sich die Substituenten bzw. freien Elektronenpaare an S und Se gegenseitig in der sterisch günstigen auf-Lücke-Konformation.

Der Se-S-Abstand in I ( $222.6(6)$  pm) ist gegenüber Verbindungen des Typs  $\text{Se}(\text{SR})_2$  (vgl. z.B. Ref. [5],  $219\text{--}222$  pm) kaum verändert; die Koordination des Selenatoms ans Metall wirkt sich demnach nur unwesentlich auf diese Bindung aus.

## Experimentelles

Röntgenstrukturanalyse von I: Kristalldaten:  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{SSe}$ , monoklin,  $a$  630(2),  $b$  1962(3),  $c$  1494(2) pm,  $\beta$   $99.21(8)^\circ$ ,  $V$   $1823 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z$  4),  $d(\text{ber.}) = 1.67$  g cm<sup>-3</sup>,  $(\text{Mo-K}_\alpha)$   $29.4$  cm<sup>-1</sup>.

Ein sehr kleiner, aber gut ausgebildeter Kristall von I wurde unter  $\text{N}_2$  in eine Glass-Kapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer montiert. Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte durch Zentrierung und Verfeinerung von 15 starken Reflexen mit möglichst hohen  $2\theta$ -Werten aus verschiedenen Teilen des reziproken Raumes. Mit Hilfe von Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator) wurden 2147 unabhängige Reflexe im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gemessen. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden daraus nur 1059 als beobachtet klassifizierte Reflexe ( $I \geq 1.96\sigma(I)$ ) erhalten. Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN, Syntex XTL), Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren lt. International Tables für ungeladene Atome). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Wegen des Mangels an Strukturparametern wurden nur Cr, Se und S mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Für 935 Strukturparametern mit  $F_0 \geq 4.5\sigma(F_0)$  konvergierten  $R_1$  und  $R_2$  gegen 0.082. Die abschliessenden Atomparameter sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

## Dank

Wir danken Herrn Dr. W. Röhl für die Überlassung der Kristalle, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, der BASF AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W. Röhl, E. O. Fischer, D. Neugebauer und U. Schubert, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1274.
- 2 Dissertation W. Röhl, Technische Universität München (1981).
- 3 J. Pickardt, H. Schumann, C. F. Campana und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 245.
- 4 R. E. Marsh, Acta Crystallogr., 5 (1952) 458.
- 5 (a) S. Furberg und P. Öyum, Acta Chem. Scand., 8 (1954) 42; (b) S. Ohlberg und P. A. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 2649; (c) A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard und R. F. Bryan, J. Organomet. Chem., 205 (1981) 395; (d) N. J. Brödmö, S. Esperas und S. Huseby, Acta Chem. Scand. Ser. A, 29 (1975) 93.