

Darstellung und Kristallstruktur von $\{[(\text{CO})_5\text{WPhP}]_2\text{S}_2\}$

Synthesis and Crystal Structure of $\{[(\text{CO})_5\text{WPhP}]_2\text{S}_2\}$

Kurt Merzweiler* und Hans-Jörg Kersten
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45,
D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **48b**, 541–543 (1993);
eingegangen am 21. September 1992

Phosphorus, Sulfur, Tungsten Complex,
Crystal Structure

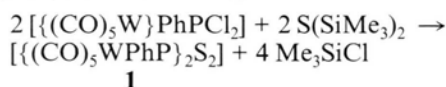
The reaction of $\{[(\text{CO})_5\text{W}]\text{PhPCl}_2\}$ with $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ leads to the formation of $\{[(\text{CO})_5\text{WPhP}]_2\text{S}_2\}$ (**1**). **1** crystallizes in the space group $P2_1/n$. The lattice constants (at 298 K) are: $a = 658.9(3)$, $b = 2287.6(11)$, $c = 1905.5(9)$ pm, $\beta = 94.53(3)^\circ$. According to the crystal structure determination **1** contains a four-membered P_2S_2 ring which is coordinated to two $\{(\text{CO})_5\text{W}\}$ units.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von offenkettigen und cyclischen Phosphor-Selen-Verbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen [1]. Wir sind nun der Frage nachgegangen, ob sich analoge Phosphor-Schwefel-Heterocyclen auf entsprechendem Wege darstellen lassen, und untersuchten dazu die Reaktion von $\{[(\text{CO})_5\text{W}]\text{PhPCl}_2\}$ mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$.

Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine Lösung von $\{[(\text{CO})_5\text{W}]\text{PhPCl}_2\}$ in Cyclohexan mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$, so beobachtet man innerhalb mehrerer Tage eine allmähliche Vertiefung der gelben Farbe der Reaktionslösung. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, der aus Ether umkristallisiert werden kann. Dabei bilden sich gelbe, stäbchenförmige Kristalle von **1**.



Zur Klärung des molekularen Aufbaus von **1** führten wir eine Kristallstrukturanalyse durch. Allgemeine Angaben zur Kristallstrukturanalyse

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. K. Merzweiler.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0400-0541/\$ 01.00/0

sind in Tab. I zusammengestellt. Tab. II enthält die Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren. In Tab. III sind die wichtigsten Bindungsparameter von **1** aufgelistet.

Nach dem in Abb. 1 dargestellten Resultat der Röntgenstrukturanalyse enthält **1** einen zentralen P_2S_2 -Vierring mit alternierender Anordnung von P- und S-Atomen. Die P-Atome sind verzerrt tetraedrisch an jeweils zwei S-Atome, eine Phenylgruppe und einen $\{(\text{CO})_5\text{W}\}$ -Rest gebunden. Die P–S-Abstände betragen 213,6(3)–214,1(3) pm und sind im Rahmen der Standardabweichungen als gleich lang anzusehen. Ähnliche P–S-Abstände konnten auch in anderen Verbindungen beobachtet werden. Einige typische Werte sind in Tab. IV zum Vergleich zusammengestellt.

Innerhalb des P_2S_2 -Vierrings findet man zwei praktisch gleich große P–S–P-Winkel von $87,0(1)^\circ$ und $87,1(1)^\circ$. An den Phosphoratomen sind die endocyclischen Winkel etwas größer und betragen $90,4(1)^\circ$. Diese starke Abweichung vom Tetraederwinkel ist für P–S-Vierringverbindungen typisch, beispielsweise beobachtet man in $(\text{PhP})_2\text{S}_4$ einen S–P–S-Winkel von $93,1(1)^\circ$ [4] und in $(\text{MesP})_2\text{S}_4$ (Mes = Mesityl) ergibt sich ein Wert von $93,8(1)^\circ$ [5]. Im Gegensatz dazu findet man in höhergliedrigen, weniger gespannten P–S-Heterocyclen eine zunehmende Annäherung des S–P–S-Winkels an den Tetraederwinkel z. B. $(\text{MesP})_4\text{S}_4$: $105,8(1)^\circ$ – $106,6(1)^\circ$ [5] und $(\text{PhP})_3\text{S}_3$: $104,6(1)^\circ$ [4].

Geht man von der isolobalen Beziehung $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Chalkogen aus, so kann **1** als ein metallorganisches Analogon zu $(\text{PhP})_2\text{S}_4$ aufgefaßt werden. $(\text{PhP})_2\text{S}_4$ unterscheidet sich von **1** jedoch in zwei strukturellen Aspekten. So beobachtet man in $(\text{PhP})_2\text{S}_4$ einen ebenen Vierring und *trans*-stän-

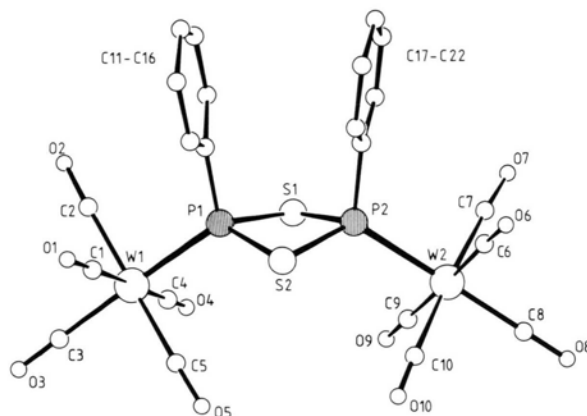


Abb. 1. Molekülstruktur von $\{[(\text{CO})_5\text{WPhP}]_2\text{S}_2\}$ im Kristall.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Verbindung	$C_{22}H_{10}O_{10}P_2S_2W_2$
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	
<i>a</i>	658,9(3) pm
<i>b</i>	2287,6(11) pm
<i>c</i>	1905,5(9) pm
β	94,53(3) $^\circ$
Zellvolumen	2,863 · 10 ⁹ pm ³
Formeleinheiten	4
Dichte (ber.)	2,16 g/cm ³
Meßtemperatur	Raumtemperatur
Strahlung	MoK α
Meßbereich (2 θ)	3–56 $^\circ$
Gemessene Reflexe	7947
Unabhängige Reflexe	6194
Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	4857
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK\alpha)$	79,22 cm ⁻¹
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Alle Atome anisotrop, H-Lagen wurden nicht lokalisiert
Zahl der verfeinerten Parameter	343
R-Werte <i>R</i>	0,041
<i>R_w</i>	0,031
Meßgerät	Siemens AED II
Verwendete Rechenprogramme	SHELX [6], SCHAKAL [7]

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1***.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Temperaturfaktoren (pm² × 10⁴) von **1**. U_{eq} definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
W1	0,92317(6)	-0,06050(2)	0,17970(2)	0,0394(4)
W2	0,62933(7)	0,13175(2)	0,43216(2)	0,0446(1)
S1	0,5478(4)	0,0561(1)	0,2474(1)	0,0435(8)
S2	0,9912(4)	0,0857(1)	0,2869(1)	0,0458(8)
P1	0,8286(4)	0,0402(1)	0,2019(1)	0,0386(8)
P2	0,7052(4)	0,1224(1)	0,3096(1)	0,0410(8)
O1	0,330(1)	-0,0180(3)	0,1162(4)	0,077(3)
O2	0,719(1)	-0,0493(4)	0,0227(4)	0,108(4)
O3	0,068(2)	-0,1912(3)	0,1543(4)	0,105(4)
O4	0,508(1)	-0,1086(4)	0,2332(5)	0,115(5)
O5	0,117(1)	-0,0706(4)	0,3372(4)	0,102(4)
O6	0,833(1)	0,2587(3)	0,4402(6)	0,112(5)
O7	0,206(1)	0,1939(3)	0,3863(4)	0,081(4)
O8	0,513(2)	0,1421(5)	0,5892(4)	0,140(6)
O9	0,429(2)	0,0041(4)	0,4210(5)	0,108(5)
O10	0,046(1)	0,0742(5)	0,4916(5)	0,120(5)
C1	0,187(2)	-0,0327(4)	0,1414(5)	0,050(4)
C2	0,792(2)	-0,0534(4)	0,0799(6)	0,060(4)
C3	0,015(2)	-0,1446(5)	0,1639(5)	0,060(4)
C4	0,655(2)	-0,0906(5)	0,2155(6)	0,067(5)
C5	0,051(2)	-0,0672(4)	0,2796(5)	0,061(4)
C6	0,761(2)	0,2137(5)	0,4354(6)	0,064(4)
C7	0,355(2)	0,1717(4)	0,4000(5)	0,056(4)
C8	0,559(2)	0,1383(5)	0,5331(6)	0,075(5)
C9	0,500(2)	0,0499(5)	0,4257(5)	0,067(5)
C10	0,908(2)	0,0952(5)	0,4695(6)	0,077(5)
C11	0,837(2)	0,0932(4)	0,1293(4)	0,049(3)
C12	0,026(2)	0,1181(5)	0,1186(5)	0,065(4)

C13	0,033(2)	0,1576(5)	0,0614(7)	0,083(6)
C14	0,853(2)	0,1710(5)	0,0176(6)	0,080(6)
C15	0,662(2)	0,1444(5)	0,0298(6)	0,088(6)
C16	0,653(2)	0,1048(4)	0,0878(5)	0,061(4)
C17	0,672(2)	0,1871(4)	0,2524(5)	0,047(3)
C18	0,837(2)	0,2226(4)	0,2399(5)	0,064(4)
C19	0,798(2)	0,2718(5)	0,1957(7)	0,089(6)
C20	0,599(3)	0,2833(5)	0,1663(7)	0,090(7)
C21	0,440(2)	0,2480(5)	0,1814(6)	0,087(6)
C22	0,471(2)	0,1996(4)	0,2235(6)	0,065(4)

Tab. III. Wichtigste Bindungsparameter in **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungsabstände (pm)			
P1–S1	213,6(3)	P1–S2	214,1(3)
P2–S1	214,0(4)	P2–S2	213,8(4)
W1–P1	243,2(2)	W2–P2	243,6(2)
P1–C11	184,4(9)	P2–C17	184,2(9)
Bindungswinkel ($^\circ$)			
P1–S1–P2	87,1(1)	P1–S2–P2	87,0(1)
S1–P1–S2	90,4(1)	S1–P2–S2	90,4(1)
W1–P1–S1	118,3(1)	W1–P1–S2	118,2(1)
W2–P2–S1	117,8(1)	W2–P2–S2	118,6(1)
W1–P1–C11	118,0(3)	W2–P2–C17	118,2(3)
S1–P1–C11	105,7(4)	S2–P1–C11	101,9(3)
S1–P2–C17	102,3(3)	S2–P2–C17	105,2(3)

Tab. IV. P-S-Einfachbindungsabstände in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	P-S (pm)	Lit.
(MeP) ₂ S ₄	214,1(6)	[2]
[{(CO) ₄ MoPh ₂ P} ₂ S]	213,1(3)	[3]
(PhP) ₃ S ₃	210,6(3)–212,1(2)	[4]
(PhP) ₂ S ₃	210,8(2)–213,3(2)	[4]
(MesP) ₂ S ₄	209,3(1)	[5]
(Mes = Mesityl)		
(MesP) ₄ S ₄	211,4(1)–212,8(1)	[5]

dig angeordnete Phenylringe. Dagegen liegt **1** in *cis*-Konfiguration vor und der Vierring ist nicht planar, sondern entlang der Geraden S1–S2 um 25° gefaltet. Die Ursache für diese Verzerrung dürfte im hohen sterischen Anspruch der {(CO)₅W}-Gruppen zu suchen sein.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel wurden durch Destillation über Na/Benzophenon gereinigt. Die Reaktion

wurde unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. S(SiMe₃)₂ [8] und [{(CO)₅W}PhPCl₂] [9] erhielten wir nach Literaturverfahren.

Darstellung von **1**

7,54 g (15,0 mmol) [{(CO)₅W}PhPCl₂] werden in 150 ml Cyclohexan gelöst, mit 2,67 g (15,0 mmol) S(SiMe₃)₂ versetzt und bei R.T. vier Wochen gerührt. Die gelbe Lösung wird dabei allmählich dunkler. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, der in 50 ml Ether aufgenommen wird. Beim Abkühlen auf 265 K fällt **1** in kristalliner Form aus. Ausbeute: 40%.

C₂₂H₁₀O₁₀P₂S₂W₂ (928,1)

Ber. C 28,47 H 1,09%,

Gef. C 29,0 H 1,22%.

Fp.: 405 K.

IR-Spektrum (KBr): νCO(cm⁻¹): 2090 (Sch), 2080 (Sch), 1950 (sst, br), 1935 (Sch). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 65,1 ppm (s), ¹⁸³W-Satelliten nicht vollständig aufgelöst.

- [1] K. Merzweiler und H.-J. Kersten, Z. Naturforsch. **46b**, 1025 (1991); K. Merzweiler und H.-J. Kersten, Z. Naturforsch. **47b**, 1649 (1992).
 [2] J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 4065; P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1962**, 300.
 [3] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomas, G. M. Gray und C. Kraihanzel, Inorg. Chim. Acta **82**, 129 (1984).
 [4] G. M. Sheldrick, C. Lensch und W. Clegg, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 723.
 [5] C. Lensch und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 2855.

- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
 [7] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
 [8] M. Schmidt und H. Ruf, Z. Anorg. Chem. **321**, 270 (1963).
 [9] W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).