

## Zweifach Dialkylchalkogenid-verbrückte Carbonylzweikernkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Gerhard Bremer, Peter Klüfers und Thomas Kruck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln

Eingegangen am 27. Dezember 1984

Die Zweikernkomplexe  $[M(CO)_4(\mu-SEt_2)]_2$  ( $M = Cr, Mo$ ; **1a, b**),  $[Cr(CO)_4(\mu-SeEt_2)]_2$  (**2**) und  $[M(CO)_4(\mu-SMe_2)]_2$  ( $M = Cr, W$ ; **3a, b**) entstehen neben CO beim Bestrahlung von Lösungen der entsprechenden einkernigen Pentacarbonylkomplexe  $M(CO)_5(ER_2)$ . Der aus spektroskopischen Daten ermittelte Molekülaufbau wird für **1a** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gesichert.

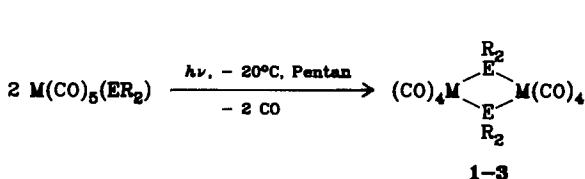
### Bifold Dialkyl Chalcogenide-bridged Dinuclear Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

The dinuclear complexes  $[M(CO)_4(\mu-SEt_2)]_2$  ( $M = Cr, Mo$ ; **1a, b**),  $[Cr(CO)_4(\mu-SeEt_2)]_2$  (**2**), and  $[M(CO)_4(\mu-SMe_2)]_2$  ( $M = Cr, W$ ; **3a, b**) are formed besides CO on irradiation of solutions of the corresponding mononuclear pentacarbonyl complexes  $M(CO)_5(ER_2)$ . The new compounds were characterized spectroscopically, the molecular geometry of **1a** was established by an X-ray analysis.

Komplexverbindungen mit Chalkogenid-Ionen  $ER^-$  ( $E = S, Se, Te$ ;  $R = \text{Alkyl-, bzw. Aryl-Rest}$ ) als endständige wie auch als Brückenliganden sind in großer Zahl bekannt<sup>1–3</sup>. Mit Dialkylchalkogeniden  $ER_2$  als Liganden geringeren Donorvermögens fehlten bislang  $ER_2$ -verbrückte mehrkernige Komplexe mit Zentralmetallen in niedriger Oxidationsstufe. Untersucht ist lediglich eine Platin(II)-Verbindung:  $[Br_2Pt(\mu-SEt_2)]_2$ <sup>4</sup>. Es gelang nun auf photochemischem Wege, Metall(0)-Komplexe mit  $ER_2$ -Brückenliganden zu synthetisieren.

### Synthese

Zur Darstellung der neuartigen Zweikernkomplexe **1–3** werden Lösungen der entsprechenden Pentacarbonyl(dialkylchalkogenid)metall(0)-Komplexe in Pentan bestrahlt.



	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>
<b>M</b>	Cr	Mo	Cr	Cr	W
<b>E</b>	S	S	Se	S	S
<b>R</b>	Et	Et	Et	Me	Me

Die Verbindungen **1a, b**, **2** und **3a** werden in Form orangefarbener Kristalle erhalten, **3b** fällt gelb und feinkristallin an. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien ist gering, die Zersetzung durch Oxidation an der Luft geht langsam vorstatten.

## Strukturuntersuchungen und Diskussion

IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen (Tab. 1) deuten auf eine *cis*-Disubstitution am Metall hin, wobei die Banden  $\text{B}_1$  und  $\text{A}''_1$  einander überlappen. Von den NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) belegt vor allem das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen eines  $\text{ER}_2$ -verbrückten Mehrkernkomplexes, indem ein Intensitätsverhältnis  $\text{CO}_e : \text{CO}_a : \text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$  von 1:1:1 beobachtet wird ( $e$  = äquatorial,  $a$  = axial).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungsfrequenzen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen, in  $\text{cm}^{-1}$ .  
m = mittel, st = stark, sst = sehr stark

Verbindung	$\text{A}'_1$	$\text{A}''_1$ und $\text{B}_1$	$\text{B}_2$
<b>1a</b>	2014 (m)	1925 (sst)	1884 (st)
<b>1b</b>	2025 (m)	1941 (sst) <sup>a)</sup>	1883 (st)
<b>2</b>	2005 (m)	1918 (sst)	1879 (st)
<b>3a</b>	2019 (m)	1924 (sst)	1880 (st)
<b>3b</b>	2016 (m)	1929 (sst)	1879 (st)

<sup>a)</sup> Mit Schulter bei 1928  $\text{cm}^{-1}$ .

Tab. 2. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$ , gegen TMS)

	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	
<b>1a</b>	3.49 (q)	1.80 (t)	<b>3a</b>	3.26 (s)
<b>1b</b>	3.48 (q)	1.83 (t)	<b>3b</b>	3.70 (s)
<b>2</b>	2.96 (q)	1.40 (t)	$\text{SMe}_2$	2.55 (s)
$\text{SEt}_2$	2.93 (q)	1.62 (t)		
$\text{SeEt}_2$	2.51 (q)	1.32 (t)		

Tab. 3. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$ , gegen TMS)

Verbindung	$\text{CO}_e$ <sup>a)</sup>	$\text{CO}_a$ <sup>b)</sup>	$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3$
<b>1a</b>	221.45	215.12	37.70	9.69
<b>1b</b>	217.95	207.12	40.36	13.16
<b>2</b>	226.02	220.14	31.14	12.83
<b>3a</b>	224.0	217.50		35.20
<b>3b</b>	209.0	202.0		40.0
$\text{SMe}_2$				18.56
$\text{SEt}_2$			25.11	14.81
$\text{SeEt}_2$			23.74	17.10

<sup>a)</sup>  $e$  = äquatorial. – <sup>b)</sup>  $a$  = axial.

Eine Röntgenstrukturanalyse\* an einem aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  gewonnenen Kristall von **1a** bestätigt die spektroskopisch ermittelten Strukturdetails. Im Kristall liegen dimeren Baueinheiten vor, die näherungsweise  $C_{2h}$ -Symmetrie besitzen (Abb. 1). Cr- und S-Atome bilden einen planaren  $\text{Cr}_2\text{S}_2$ -Vierring mit verzerrt tetraedrischer Koordination der Schwefelatome. Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch koordiniert, die größte Abweichung von dieser Geometrie ergibt sich aus der Lage der S-Atome, deren tetraedrische Umgebung einen verkleinerten S-Cr-S-Winkel ( $77^\circ$ ) bedingt. Die axialen Carbonylgruppen sind um  $2.5^\circ$  vom Brückenliganden weggeneigt.

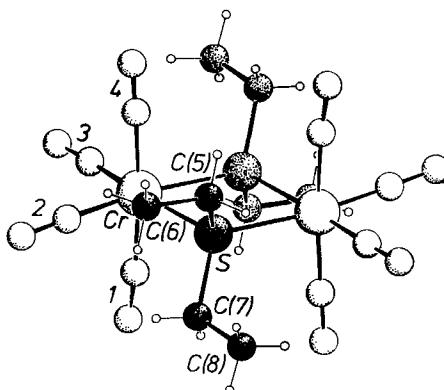


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Zur Bezeichnung der Atome siehe Tab. 4 und 5. Bei den Carbonylgruppen  $\text{C}(n)\text{O}(n)$  ist nur  $n$  angegeben

Tab. 4. Lageparameter ( $\cdot 10^4$ ) von **1a** mit Temperaturfaktoren, definiert durch  $\exp \{-2\pi^2 (\sum_{ij} U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)\}$  in  $10 \text{ pm}^2$ . Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $M = 508.453$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ).  
 $a = 844.2(2)$ ,  $b = 848.0(2)$ ,  $c = 918.7(2)$  pm,  $\alpha = 108.91(2)$ ,  $\beta = 109.43(2)$ ,  $\gamma = 100.19(2)^\circ$ ,  
 $V = 556.08 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_X = 1.518 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 260$

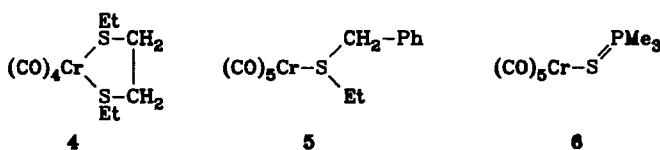
	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cr	4534.0(5)	5413.7(4)	3015.7(4)	32.6(2)	31.9(2)	29.9(2)	13.5(2)	14.3(2)	12.1(2)
S	6465.8(7)	6745.0(7)	6014.2(6)	28.0(3)	25.6(3)	31.8(3)	9.5(2)	11.9(2)	7.8(2)
C(1)	2906(3)	6567(3)	3424(3)	39(1)	40(1)	43(1)	21(1)	15(1)	12(1)
C(2)	2839(3)	4207(3)	804(3)	47(2)	50(2)	38(1)	19(1)	16(1)	16(1)
C(3)	5436(3)	7225(3)	2525(3)	45(1)	47(2)	44(1)	22(1)	22(1)	20(1)
C(4)	6149(3)	4308(3)	2449(3)	47(2)	43(1)	42(1)	16(1)	23(1)	17(1)
C(5)	6307(3)	8919(3)	7025(3)	47(2)	28(1)	48(2)	10(1)	17(1)	17(1)
C(6)	7431(5)	9870(5)	8903(4)	75(3)	49(2)	51(2)	-7(2)	4(2)	27(2)
C(7)	8841(3)	7243(4)	6560(3)	29(1)	44(2)	47(2)	13(1)	13(1)	8(1)
C(8)	9598(4)	8567(5)	6004(5)	44(2)	66(2)	89(3)	36(2)	32(2)	3(2)
O(1)	1908(2)	7293(2)	3581(2)	59(1)	69(1)	89(2)	33(1)	35(1)	41(1)
O(2)	1747(3)	3499(3)	-567(2)	69(1)	89(2)	40(1)	16(1)	4(1)	16(1)
O(3)	5942(2)	8361(2)	2181(2)	76(1)	60(1)	87(1)	50(1)	48(1)	27(1)
O(4)	7116(3)	3654(3)	2083(3)	76(1)	86(2)	85(2)	32(1)	53(1)	48(2)

\* Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Registriernummer CSD 51150, der Autoren und des Zeitschriftenartikels angefordert werden.

Tab. 5. Atomabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) von **1a**. Hochgestelltes  $\bar{1}$ : Durch Symmetriezentrum erzeugtes Atom

Cr – S	242.2(1)	S – Cr – S <sup>1</sup>	77.13(3)
Cr – S <sup>1</sup>	242.3(1)	C(1) – Cr – C(2)	86.4(1)
Cr – C(1)	188.9(3)	C(1) – Cr – C(3)	87.0(1)
Cr – C(2)	185.0(2)	C(1) – Cr – C(4)	175.2(1)
Cr – C(3)	184.5(3)	C(2) – Cr – C(3)	91.0(1)
Cr – C(4)	190.2(3)	C(2) – Cr – C(4)	90.7(1)
Cr – Cr <sup>1</sup>	378.8(1)	C(3) – Cr – C(4)	89.2(1)
		C(2) – Cr – S	95.15(9)
		C(3) – Cr – S	173.69(7)
S – C(5)	182.8(3)	C(5) – S – C(7)	102.0(1)
S – C(7)	182.9(3)	Cr – S – Cr <sup>1</sup>	102.87(3)
S – S <sup>1</sup>	302.0(1)		
C(1) – O(1)	114.7(3)	Cr – C(1) – O(1)	175.4(3)
C(2) – O(2)	115.7(3)	Cr – C(2) – O(2)	177.4(3)
C(3) – O(3)	116.3(4)	Cr – C(3) – O(3)	177.5(2)
C(4) – O(4)	114.4(4)	Cr – C(4) – O(4)	178.6(3)
C(5) – C(6)	150.5(4)	S – C(5) – C(6)	115.4(2)
C(7) – C(8)	150.5(6)	S – C(7) – C(8)	115.3(2)

Der Cr – S-Atomabstand (242.2 pm) ist in der  $\text{SEt}_2$ -verbrückten Verbindung **1a** etwa gleich groß wie in den verwandten Chromkomplexen **4** (241.9 pm)<sup>5)</sup> und **5** (245.8 pm)<sup>6)</sup> mit endständigem  $\text{SR}_2$ -Liganden. In  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{SPMe}_3)$  (**6**)<sup>7)</sup> ist der Cr – S-Atomabstand größer (251.0 pm). Für die Verbindungen **4** und **5** wird dabei ein Cr – S- $\pi$ -Rückbindungsanteil diskutiert<sup>5)</sup>. Im Einklang mit einem höheren Cr – S-Bindungsgrad sind in **4** und **5** die Cr – C<sub>trans</sub>-Abstände größer als in **6** (eine ausführliche Erörterung der Korrelation von  $d_{\text{Cr}-\text{S}}$  und  $d_{\text{Cr}-\text{C}_{\text{trans}}}$  siehe in Lit.<sup>5)</sup>). Thioether sind aufgrund dieser Befunde in ihrem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der Metall-Schwefel-Bindung mit Liganden wie  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{P(OPh)}_3$  zu vergleichen. Baker und Larsen diskutieren dabei eine schwächere  $\sigma$ -Donor- wie auch eine schwächere  $\pi$ -Akzeptor-Bindung bei den Schwefelverbindungen<sup>5)</sup>.

**4****5****6**

Für **1a** mit einem Thioether als Brückenliganden zeigen die gefundenen Strukturparameter nur geringe Unterschiede zu den Komplexen mit endständigem Thioether. Die gegenüber **4** geringfügig größeren Cr – C<sub>trans</sub>-Abstände entsprechen einem etwas kleinerem  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis in **1a**, wie es für einen Brückenliganden mit verminderter Elektronendichte am Schwefelatom zu erwarten ist.

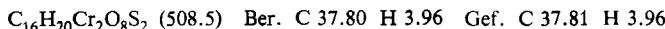
Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für die finanzielle Unterstützung. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. D. Theis, Dipl.-Chem. M. Stubenrauch sowie M. Strathmann, für die Anfertigung der Elementaranalysen Herrn Dipl.-Chem. S. Bohang und Frau C. Breitkopf.

## Experimenteller Teil

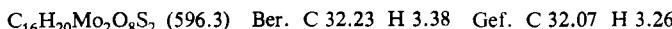
Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. SMe<sub>2</sub> und SEt<sub>2</sub> konnten kommerziell erhalten werden, SeEt<sub>2</sub><sup>8)</sup> sowie die M(CO)<sub>5</sub>(ER<sub>2</sub>)-Komplexe<sup>9)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Bruker WM 300 und WP 60. – IR: Perkin-Elmer 397 und 1320. – Röntgenstrukturanalyse von **1a**: Kristallgröße 0.18 · 0.18 · 0.35 mm<sup>3</sup>; Enraf-Nonius CAD 4, 295 K,  $\omega$ - $\frac{4}{3}$  Θ-scan, Mo-K<sub>α</sub>,  $\pm h \pm k \pm l$ ,  $2^\circ \leq \vartheta \leq 27^\circ$ , 4839 Reflexe, 2424 symmetrisch unabhängig [ $R = 0.020$ ]; Direkte Methoden, SHELX, 168 Parameter,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.026$ .

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 1–3:* Die Lösung der Ausgangskomplexe M(CO)<sub>5</sub>(ER<sub>2</sub>) in 350 ml Pentan wird bei –20°C in einer Umlaufapparatur 2.5–3 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner Q 150 der Fa. Hanau innenbestrahlt. Bei der Aufarbeitung hält man die Temperatur unter 0°C. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, durch MgSO<sub>4</sub> filtriert, bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und mit dem 5-fachen Volumen Pentan bei –40°C ausgefällt. Der Niederschlag wird dreimal durch Lösen in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ausfällen mit Pentan bei –40°C und durch Trocknen i. Hochvak. gereinigt.

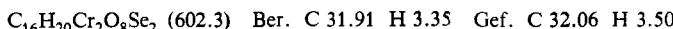
**Bis(μ-diethylsulfid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (1a):** Ansatz: 2.84 g (10.06 mmol) Cr(CO)<sub>5</sub>(SEt<sub>2</sub>), Ausb. 1.47 g (57.5%, bez. auf Chromkomplex), Schmp. 120–122°C (Zers.), orangefarbene Kristalle, an der Luft mehrere Tage unzersetzt haltbar.



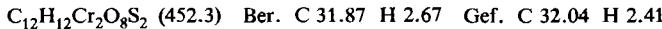
**Bis(μ-diethylsulfid)-bis[tetracarbonylmolybdän(0)] (1b):** Ansatz: 3.48 g (10.67 mmol) Mo(CO)<sub>5</sub>(SEt<sub>2</sub>), Ausb. 1.51 g (47%, bez. auf Mo-Komplex), Schmp. 145–148°C (Zers.), orangefarbene Kristalle, an der Luft mehrere Stunden stabil.



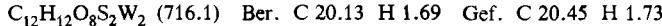
**Bis(μ-diethylselenid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (2):** Ansatz: 4.30 g (13.06 mmol) Cr(CO)<sub>5</sub>(SeEt<sub>2</sub>), Ausb. 1.81 g (46%, bez. auf Cr-Komplex), Schmp. 75–76°C (Zers.), orangerote Kristalle, an der Luft Zersetzung nach 2–3 h.



**Bis(μ-dimethylsulfid)-bis[tetracarbonylchrom(0)] (3a):** Ansatz: 3.80 g (14.95 mmol) Cr(CO)<sub>5</sub>(SMe<sub>2</sub>), Ausb. 1.20 g (35%, bez. auf Cr-Komplex), Schmp. 65–67°C (Zers.). Substanz ist thermochrom, bei Raumtemp. rotorange, bei –192°C schwach gelb, Kristalle an der Luft 2–3 h stabil.



**Bis(μ-dimethylsulfid)-bis[tetracarbonylwolfram(0)] (3b):** Ansatz: 4.16 g (10.78 mmol) W(CO)<sub>5</sub>(SMe<sub>2</sub>), Ausb. 1.49 g (39%, bez. auf W-Komplex), Schmp. 97–98°C (Zers.), gelbe, feinkristalline Substanz, an der Luft Zersetzung nach 2–3 h.



<sup>1)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

<sup>2)</sup> E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson, J. Chem. Soc. A **1968**, 687.

<sup>3)</sup> W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. **95**, 2027 (1962).

<sup>4)</sup> D. L. Sales, J. Stokes und P. Woodward, J. Chem. Soc. A **1968**, 1852.

<sup>5)</sup> E. N. Baker und N. G. Larsen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1769.

<sup>6)</sup> H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens und S. Lotz, J. Organomet. Chem. **112**, 145 (1976).

<sup>7)</sup> E. N. Baker und B. R. Reay, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2205.

<sup>8)</sup> L. Brandoma und H. E. Wijers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 68 (1973).

<sup>9)</sup> M. Keddo, Dissertation, Universität zu Köln 1982.