

Über Verbindungen subvalenter Hauptgruppenmetallkationen mit Dithiolaten, 3. Mitteilung [1]

Die Kristallstruktur von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]$

Compounds of Subvalent Main Group Metal Cations with Dithiolates, Part 3 [1]

Crystal Structure of $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]$

Hans-Ulrich Hummel* und Hermann Meske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **44b**, 293–295 (1989); eingegangen am 14. November 1988

Bis-1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolatoplumbate(II), Crystal Structure

The crystal structure of $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]$ has been determined by X-ray diffraction. In the pyramidal complex anion $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]^{2-}$ Pb is coordinated to the sulfur atoms of the dithiolates. The geometry is indicative for a stereochemically active lone-pair at the apex of the square pyramid.

Kürzlich haben wir über die Darstellung und Strukturen der beiden Modifikationen der Verbindung $\text{PbS}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ berichtet [2]. Mit überschüssigem Dithiolat (1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolat, abgek. dedt) bildet sich das komplexe Anion $[\text{Pb}(\text{dedt})_2]^{2-}$, das wir erstmals in $\text{K}_2\text{Pb}(\text{dedt})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisieren konnten [1]. In dieser Verbindung (Raumgruppe C2, Achsenzwillinge nach [100]) sind pyramidale Anionen längs der zweizähligen Symmetrieachse direkt übereinander gestapelt ($\text{Pb} \cdots \text{Pb} = 4,074 \text{ \AA}$) [1]. Aufgrund von kristallographischen Unsicherheiten bei der Strukturbestimmung an $\text{K}_2\text{Pb}(\text{dedt})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben wir nach weiteren Verbindungen gesucht, die das komplexe Anion $[\text{Pb}(\text{dedt})_2]^{2-}$ enthalten. Zur Stabilisierung voluminöser Anionen sind erfahrungsgemäß raumerfüllende Kationen besonders geeignet [3].

Struktur von $[\text{AsPh}_4]_2\text{Pb}(\text{dedt})_2$

Tab. I enthält die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome, in Abb. 1 ist die Elementarzelle der Titelverbindung dargestellt.

Die durch das Symmetriezentrum miteinander korrelierten Bleiatome haben einen Abstand von $3,7230(7) \text{ \AA}$. In metallischem Blei beträgt der $\text{Pb}-\text{Pb}$ -Abstand $3,49 \text{ \AA}$, im kationischen Cluster $\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6^{4+}$ $3,8 \text{ \AA}$ [4,5]. Die $\text{Pb}-\text{S}$ -Bindungslän-

Tab. I. Atomkoordinaten und isotrope thermische Temperaturparameter (für Pb, As und dedt äquivalente isotrope U).

Atom	x	y	z	U($\text{\AA}^2$)
Pb	0,4458(1)	0,8804(1)	0,4425(1)	0,0495(4)
As1	0,3190(1)	0,2405(1)	0,9374(1)	0,0425(9)
C111	0,2065(5)	0,2613(7)	0,9123(8)	0,048(3)
C112	0,1656(5)	0,3505(7)	0,9753(8)	0,068(3)
C113	0,0811(5)	0,3650(7)	0,9513(8)	0,097(4)
C114	0,0375(5)	0,2905(7)	0,8644(8)	0,099(4)
C115	0,0785(5)	0,2013(7)	0,8015(8)	0,103(4)
C116	0,1630(5)	0,1867(7)	0,8254(8)	0,074(3)
C121	0,3544(4)	0,0978(5)	0,9235(7)	0,039(3)
C122	0,3292(4)	0,0464(5)	0,9936(7)	0,063(3)
C123	0,3554(4)	0,9408(5)	0,9860(7)	0,070(3)
C124	0,4068(4)	0,8866(5)	0,9083(7)	0,061(3)
C125	0,4320(4)	0,9381(5)	0,8382(7)	0,059(3)
C126	0,4058(4)	0,0437(5)	0,8458(7)	0,051(3)
C131	0,3641(4)	0,3192(6)	0,0869(6)	0,041(3)
C132	0,3958(4)	0,2724(6)	0,1801(6)	0,052(3)
C133	0,4247(4)	0,3337(6)	0,2923(6)	0,069(3)
C134	0,4219(4)	0,4418(6)	0,3113(6)	0,064(3)
C135	0,3903(4)	0,4887(6)	0,2181(6)	0,061(3)
C136	0,3614(4)	0,4274(6)	0,1059(6)	0,053(3)
C141	0,3514(5)	0,2882(6)	0,8217(7)	0,040(3)
C142	0,2936(5)	0,3174(6)	0,7307(7)	0,052(3)
C143	0,3180(5)	0,3500(6)	0,6442(7)	0,065(3)
C144	0,4001(5)	0,3535(6)	0,6487(7)	0,065(3)
C145	0,4579(5)	0,3243(6)	0,7397(7)	0,062(3)
C146	0,4335(5)	0,2917(6)	0,8262(7)	0,050(3)
As2	0,1439(1)	0,7481(1)	0,8036(1)	0,0463(9)
C211	0,1169(5)	0,8516(6)	0,9376(7)	0,049(3)
C212	0,1169(5)	0,9565(6)	0,9402(7)	0,064(3)
C213	0,1086(5)	0,0341(6)	0,0433(7)	0,071(3)
C214	0,1003(5)	0,0069(6)	0,1438(7)	0,077(3)
C215	0,1003(5)	0,9020(6)	0,1412(7)	0,074(3)
C216	0,1086(5)	0,8243(6)	0,0381(7)	0,062(3)
C221	0,2530(4)	0,6923(6)	0,8427(7)	0,044(3)
C222	0,2983(4)	0,6533(6)	0,7534(7)	0,057(3)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-U. Hummel.

Tab. I. (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(Å ²)
C223	0,3780(4)	0,6087(6)	0,7795(7)	0,059(3)
C224	0,4123(4)	0,6030(6)	0,8949(7)	0,064(3)
C225	0,3669(4)	0,6420(6)	0,9841(7)	0,058(3)
C226	0,2873(4)	0,6867(6)	0,9580(7)	0,048(3)
C231	0,0768(5)	0,6403(6)	0,7559(7)	0,047(3)
C232	0,1046(5)	0,5409(6)	0,6943(7)	0,062(3)
C233	0,0527(5)	0,4623(6)	0,6508(7)	0,082(3)
C234	0,9730(5)	0,4831(6)	0,6690(7)	0,074(3)
C235	0,9451(5)	0,5825(6)	0,7306(7)	0,083(3)
C236	0,9970(5)	0,6611(6)	0,7741(7)	0,065(3)
C241	0,1328(5)	0,8100(6)	0,6773(7)	0,044(3)
C242	0,0596(5)	0,8084(6)	0,5967(7)	0,076(3)
C243	0,0481(5)	0,8588(6)	0,5062(7)	0,111(4)
C244	0,1098(5)	0,9110(6)	0,4962(7)	0,094(4)
C245	0,1830(5)	0,9126(6)	0,5767(7)	0,081(3)
C246	0,1945(5)	0,8622(6)	0,6673(7)	0,065(3)
S11	0,3522(3)	0,0454(3)	0,5481(4)	0,060(2)
S12	0,4035(3)	0,0561(4)	0,3252(4)	0,068(2)
C11	0,669(1)	0,912(1)	0,586(1)	0,061(4)
C12	0,739(1)	0,851(1)	0,611(1)	0,057(6)
C13	0,757(1)	0,810(1)	0,711(2)	0,063(4)
C14	0,800(1)	0,830(1)	0,537(1)	0,060(4)
N11	0,776(1)	0,777(1)	0,788(1)	0,083(4)
N12	0,852(1)	0,813(1)	0,490(1)	0,089(4)
S21	0,3795(3)	0,7344(4)	0,5185(4)	0,063(2)
S22	0,3129(3)	0,8017(4)	0,2875(4)	0,059(2)
C21	0,691(1)	0,278(1)	0,618(1)	0,059(4)
C22	0,744(1)	0,350(1)	0,649(2)	0,069(4)
C23	0,798(1)	0,363(1)	0,764(2)	0,059(4)
C24	0,750(1)	0,410(1)	0,570(2)	0,075(4)
N21	0,837(1)	0,386(1)	0,851(1)	0,079(4)
N22	0,761(1)	0,469(1)	0,526(1)	0,097(4)

gen sind hier signifikant unterschiedlich (Abb. 2 und Tab. II), während im Kaliumsalz ein einheitlicher Wert von 2,88 Å gefunden wird [1].

Die Bindung zu S11 ist mit 2,69 Å im Bereich kovalenter Kontakte angesiedelt, wogegen der Abstand Pb–S12 mit 2,98 Å auf eine schwächere Wechselwirkung hindeutet [6]. Die Bindungslängen

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Å bzw. °.

Pb–S11	2,689(4)	S11–Pb–S21	93,6(1)
Pb–S21	2,978(4)	S12–Pb–S22	84,2(1)
Pb–S21	2,845(4)		
Pb–S22	2,735(5)		
Pb–Pb	3,7230(7)		
	1	2	
S1...S2	3,041(6)	3,072(6)	
S1–C1	1,81(2)	1,78(2)	
S2–C1	1,73(2)	1,78(1)	
C1–C2	1,36(2)	1,36(2)	
C2–C3	1,41(2)	1,45(2)	
C2–C4	1,45(2)	1,43(2)	
C3–N1	1,09(2)	1,10(2)	
C4–N2	1,12(2)	1,12(2)	
S1–C1–S2	118,8(8)	119,6(8)	
S1–C1–C2	119(1)	119(1)	
S2–C1–C2	123(1)	121(1)	
C1–C2–C3	121(1)	118(1)	
C1–C2–C4	120(1)	121(2)	
C3–C2–C4	118(1)	121(1)	
C2–C3–N1	175(2)	171(1)	
C2–C4–N2	173(2)	167(2)	

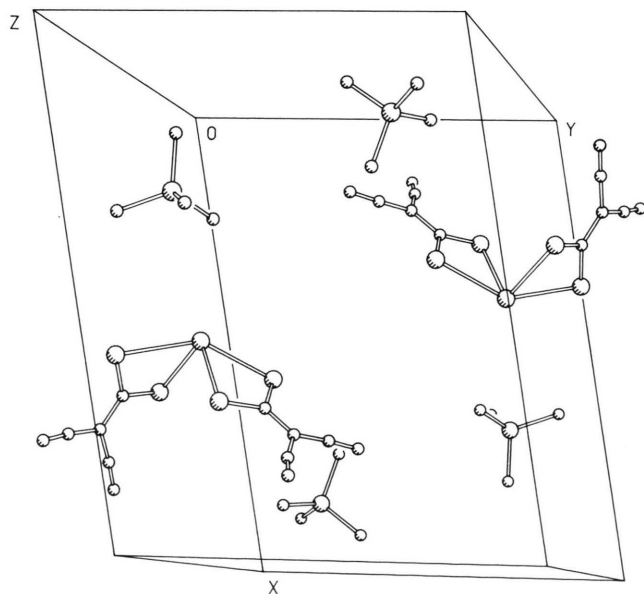
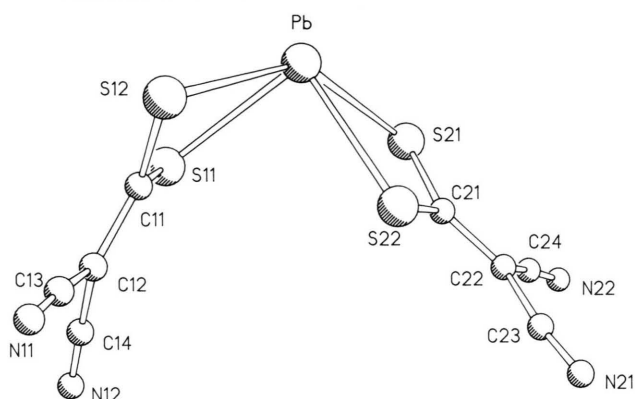


Abb. 1. Die Elementarzelle von [AsPh₄]₂[Pb(dedt)₂]. Von den Phenylringen sind nur die Schwerpunkte dargestellt.

Abb. 2. Das komplexe Anion $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)]^{2-}$.

und -winkel in den beiden kristallographisch verschiedenen Dithiolateinheiten entsprechen im wesentlichen den üblicherweise beobachteten Werten [7–9]. Dabei ist hervorzuheben, daß einerseits die elongierte C1–S1-Bindung im Anion **1** kaum auf C=S-Doppelbindungsanteile hinweist, andererseits aber eine Pb–S1-Kovalenzbindung vorliegen dürfte [10].

Die beiden dedt-Einheiten zeigen nur geringe Abweichungen von der Planarität. Die beiden ‚besten Ebenen‘ schließen einen Winkel von $99,1^\circ$ ein. Die Faltung des Anions $[\text{Pb}(\text{dedt})_2]^{2-}$ ist damit nicht von den sperrigen Kationen AsPh_4^+ beeinflusst, sondern entspricht weitgehend der ‚stabilsten Geometrie‘ (Faltungswinkel = 104°), die sich aus ab initio-Berechnungen herleitet [1].

Experimentelles

Darstellung von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{dedt})_2]$

Zu einer Lösung von 1,4 g (5,92 mmol) $\text{K}_2\text{dedt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml DMSO werden unter Rühren bei R.T. 1,12 g (2,96 mmol) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 30 min wird eine wässrige Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid (2,58 g = 5,92 mmol in 10 ml H_2O) zugetropft. Durch langsame

Zugabe von ca. 200 ml H_2O wird das Rohprodukt ausgefällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit H_2O wird aus Aceton/ H_2O umkristallisiert.

Hellgelbe Nadeln; Fp. = 239°C .

$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4\text{As}_2\text{Pb}$ ($M_r = 1254,3$)

Ber. C 53,68 H 3,22 N 4,47 S 10,24,

Gef. C 54,33 H 2,74 N 4,16 S 10,05.

Kristallstrukturbestimmung

– Kristalldaten

Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17,029(2)$, $b = 13,379(2)$, $c = 12,006(2)$ Å, $\alpha = 106,19(5)$, $\beta = 102,97(5)$, $\gamma = 80,69(3)^\circ$, $V = 2545,4$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1,67$ g·cm⁻³, $\mu(\text{AgK}\alpha) = 2,58$ mm⁻¹.

– Datensammlung

Auf einem Philips-PW 1100-Vierkreisdiffraktometer ($\text{AgK}\alpha$, $\lambda = 0,5597$ Å) wurden im Bereich $2 \leq \theta \leq 18^\circ$ 13300 Reflexe ($-17 \leq h \leq 17$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$) gemessen (ω -Scan-Modus, Scan-Geschwindigkeit $0,15^\circ \text{ sec}^{-1}$, Scan-Breite $(1,0 + 0,2 \tan \theta)^\circ$).

Die Mittelung ergab 6105 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4211 mit $F_o > 6\sigma(F)$.

Modellfindung durch Pattersonsynthese [11], 269 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsringe (isotrop), $R = 0,0652$, $R_w = 0,0662$ mit $w = 5,6061/(\sigma^2(F) + 5 \cdot 10^{-4} F^2)$ [12,13].

- [1] 2. Mitteilung: H.-U. Hummel und H. Meske, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.
- [2] H.-U. Hummel und H. Meske, Z. Naturforsch. **43b**, 389 (1988).
- [3] U. Müller, Acta Crystallogr. **B36**, 1075 (1980).
- [4] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [5] T. G. Spiro, D. H. Templeton und A. Zalkin, Inorg. Chem. **8**, 856 (1969).
- [6] T. Ito, Acta Crystallogr. **B28**, 1034 (1972).
- [7] H.-U. Hummel, Acta Crystallogr. **C41**, 1591 (1985).
- [8] H.-U. Hummel, Acta Crystallogr. **C43**, 42 (1987).
- [9] C. Wolf und H.-U. Hummel, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1986**, 43.

- [10] M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 243 (1977).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data. University of Göttingen (1986).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge (1976).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53618, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.