Kristallstruktur von $[MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2$; einem Metallaheterocyclus mit der NSN^{4-}-Einheit

Crystal Structure of $[MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2$; a Metallaheterocycle with the NSN^{4-} Unit

Klaus Hösler, Frank Weller und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

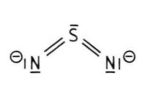
Z. Naturforsch. **44b**, 1325–1328 (1989); eingegangen am 5. Juni 1989

Metallaheterocycle with NSN^{4-} Unit, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

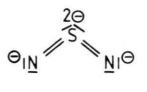
The chlorothionitrene complex $[Cl_4Mo(NSCl)]_2$ reacts with N,N,N′-tris(trimethylsilyl)benzamidine in THF solution to form the heterocyclic complex $[MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2$, which contains the $[NSN]^{4-}$ unit. The compound is characterized by IR spectroscopy and by an X-ray structure determination (Space group $P2_1/c$, $Z = 2$, 1504 observed unique reflexions, $R = 0.044$. Lattice dimensions at 19 °C: a = 1176.0(1), b = 1108.6(4), c = 1227.3(3) pm, β = 118.25(1)°). The compound forms centrosymmetric molecules $[(THF)_2Cl_2Mo(NSN)_2MoCl_2(THF)_2]$, in which the molybdenum atoms are members of a nearly planar $Mo(NSN)_2Mo$ eight-membered ring with bond lengths MoN 180.2 and 175.2 pm; NS 157.5 and 160.6 pm; the bond angle NSN is 108.3°, corresponding to a NSN^{4-} unit.

1. Einleitung

In den von uns beschriebenen μ-NSN-Komplexen von Wolfram und Molybdän, $(AsPh_4)_2[\mu\text{-}(NSN)(WCl_5)_2]$ [1], $(PPh_4)_2[\mu\text{-}(NSN)(WCl_5)_2]\cdot 2\,CH_2Cl_2$ [2] und $[Na\text{-}15\text{-}Krone\text{-}5]_2[\mu\text{-}(NSN)(MoF_5)_2]$ [3] ist der Brükkenligand formal als $[NSN]^{4-}$-Ligand aufzufassen, entsprechend der Oxidationszahl +II am Schwefelatom und +VI an den Metallatomen. Er unterscheidet sich strukturell charakteristisch, vor allem im Bindungswinkel NSN, von dem Liganden NSN^{2-} mit Schwefel der Oxidationszahl +IV, von dem neben dem Kaliumsalz [4] auch Derivate mit Brückenfunktion [5], z.B. $^tBu_2As(NSN)As^tBu_2$ [6], sowie cyclische Derivate, z.B. $Cp_2Zr(NSN)_2ZrCp_2$ [7] bekannt sind. Formal lassen sich die beiden NSN-Gruppen mit den Grenzstrukturen I und II beschreiben,



I



II

wobei für das NSN^{2-}-Ion (I) als Kaliumsalz aus MO-Rechnungen und aus dem Intensitätsverhältnis von ν_{as} und ν_s aus dem IR-Spektrum ein Bindungswinkel von ~140° abgeschätzt wurde [5]. Auch eine Näherungsrechnung aus den Schwingungsfrequenzen führt zu dem recht großen Bindungswinkel von ~125° [2]. Dagegen finden wir in den Derivaten des Brücken-Liganden (II) Bindungswinkel von 103–104° am S-Atom, was im Einklang mit der Erwartung nach dem Gillespie-Nyholm-Modell [8] ist.

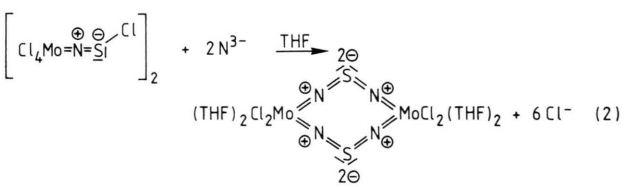
Wir beschreiben im folgenden den ersten heterocyclischen Vertreter mit II als Bauelement.

2. Synthese und IR-Spektren von $[MoCl_2(NSN)(THF)_2]_2$

Die Verbindung bildet sich durch Umsetzung von N,N,N′-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [9] mit dem Chlorthionitrenkomplex $[MoCl_4(NSCl)]_2$ [10] in Tetrahydrofuranlösung:

$$[MoCl_4(NSCl)]_2 + 2\,Ph{-}C(NSiMe_3)[N(SiMe_3)_2] \xrightarrow{THF} [MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2 + 6\,ClSiMe_3 + 2\,Ph{-}CN \quad (1)$$

Das Benzamidinreagens fungiert bei dieser Reaktion letztlich nur als Nitridgruppenüberträger, wie es in der formalen Gleichung (2) zum Ausdruck kommt:



(2)

Die Rolle des Tetrahydrofurans besteht somit in dem koordinationschemischen Ersatz von Cl-Liganden an den Metallatomen. Die Rolle des N,N,N′-Tris(trimethylsilyl)benzamidins als Nitridüberträger haben wir unlängst auch bei seiner Reaktion mit Wolframhexachlorid beobachtet, die zur Bildung von $[WNCl_3\cdot NC{-}Ph]_4$ geführt hat [11]. Die nach (1) entstandene Verbindung ist ein braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, das sich nur schwierig von öligen Anteilen befreien läßt. Wir nehmen an, daß sich neben der heterocyclischen Verbindung auch schlecht kristallisierende Oligomere bilden, bei denen die Molybdänatome catena-artig über NSN-Brücken verknüpft sind. Die von uns durch

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1000–1325/$ 01.00/0

längeres Abkühlen gesättigter Lösungen erhaltenen Einkristalle ließen sich bisher nur IR-spektroskopisch und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisieren.

Im IR-Spektrum beobachten wir neben den Banden der koordinierten THF-Moleküle (Näheres hierzu siehe Lit. [12]) Banden bei 1040 (m), 955 (m), 510 (s) und 455 (m) cm^{-1}, die von dem $Mo(NSN)_2Mo$-Heterocyclus herrühren. Die Bande bei 1040 cm^{-1}, der im wesentlichen NSN-Valenzschwingungscharakter zukommen dürfte, ist nur wenig verschieden von der im Spektrum des $[\mu\text{-}(NSN)(MoF_5)_2]^{2-}$-Ions (1035 cm^{-1} [3]), in dem ebenfalls die NSN^{4-}-Einheit als Brückenligand vorliegt. Zwei Banden bei 365 (m) und 324 (st) cm^{-1} entsprechen den beiden $MoCl_2$-Valenzschwingungen.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[Cl_2MoNSN(THF)_2]_2$.

Gitterkonstanten	a = 1176,0(1) pm
	b = 1108,6(4) pm
	c = 1227,3(3) pm
	β = 118,25(1)°
Zellvolumen	1409 Å^3
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1,75 g/cm^3
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Ausgelöschte Reflexe	$0k0$ $k=2n+1$; $h0l$ $l=2n+1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoKα (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	19 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2° \leq \theta \leq 23°$; $\omega\theta$-scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2192
Zahl der unabhängigen Reflexe	1958
Zahl der unbeobachteten Reflexe	454 ($F_o < 3\sigma(F_o)$)
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	kleinste Fehlerquadratesumme
Restriktionen	H-Atome isotrop, als starre CH_2-Gruppen mit r_{C-H} = 0,96 Å und ∢ H–C–H = 109,5°; alle anderen Atome anisotrop verfeinert
Verwendete Rechenprogramme	CADLP [18], SHELXS-86 [19], SHELX-76 [19], ORTEP [20]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[21, 22]
$R = \Sigma\|\|F_o\| - \|F_c\|\|/\Sigma\|F_o\|$	4,4%

3. Kristallstruktur

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[MoCl_2(NSN)(THF)_2]_2$.

Mo–Cl(1)	240,8(2)	Cl(1)–Mo–Cl(2)	163,8(1)
Mo–Cl(2)	240,0(2)	N(1)–Mo–Cl(1)	96,8(2)
Mo–N(1)	180,2(6)	N(1)–Mo–Cl(2)	95,6(2)
Mo–N(2′)	175,2(6)	N(2′)–Mo–Cl(1)	95,1(2)
Mo–O(1)	231,1(5)	N(2′)–Mo–Cl(2)	93,1(2)
Mo–O(2)	224,1(5)	O(1)–Mo–Cl(1)	82,2(1)
N(1)–S	157,5(6)	O(1)–Mo–Cl(2)	83,6(1)
N(2)–S	160,6(6)	O(2)–Mo–Cl(1)	85,3(1)
		O(2)–Mo–Cl(2)	84,3(1)
O(1)–C(11)	144,6(9)	N(1)–Mo–O(1)	168,9(2)
O(1)–C(14)	143,1(10)	N(1)–Mo–O(2)	90,0(2)
C(11)–C(12)	149(1)	N(2′)–Mo–O(1)	91,6(2)
C(12)–C(13)	143(2)	N(2′)–Mo–O(2)	170,4(2)
C(13)–C(14)	145(2)	O(1)–Mo–O(2)	79,0(2)
O(2)–C(21)	148,0(9)	N(1)–Mo–N(2′)	99,5(2)
O(2)–C(24)	146,1(10)	Mo–N(1)–S	151,3(4)
C(21)–C(22)	149(1)	Mo–N(2′)–S′	177,1(4)
C(22)–C(23)	148(2)	N(1)–S–N(2)	108,3(3)
C(23)–C(24)	146(1)	Mo–O(1)–C(11)	121,6(4)
		Mo–O(1)–C(14)	127,0(6)
		Mo–O(2)–C(21)	128,5(5)
		Mo–O(2)–C(24)	120,6(5)

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ [23]. U-Werte als 10^{-4}-fache in pm^2 (= Å^2).

Atom	x	y	z	U
Mo	0,1365(1)	0,0259(1)	−0,0958(1)	0,0390(3)
Cl(1)	0,3459(2)	−0,0075(2)	0,0791(2)	0,062(1)
Cl(2)	−0,0359(2)	0,0842(2)	−0,2936(2)	0,056(1)
S	−0,0195(2)	−0,1981(2)	−0,0532(2)	0,046(1)
N(1)	0,0674(6)	−0,1175(6)	−0,0901(6)	0,046(3)
N(2)	−0,0780(6)	−0,1141(6)	0,0146(6)	0,050(4)
O(1)	0,2409(5)	0,1897(5)	−0,1246(5)	0,048(3)
C(11)	0,2117(9)	0,3118(8)	−0,105(1)	0,062(5)
C(12)	0,303(1)	0,3899(9)	−0,125(1)	0,088(7)
C(13)	0,408(1)	0,312(1)	−0,109(2)	0,12(1)
C(14)	0,361(1)	0,189(1)	−0,129(1)	0,091(8)
O(2)	0,2215(5)	−0,0575(5)	−0,2074(5)	0,049(3)
C(21)	0,184(1)	−0,039(1)	−0,3396(8)	0,073(6)
C(22)	0,286(1)	−0,105(1)	−0,355(1)	0,088(7)
C(23)	0,327(1)	−0,205(1)	−0,264(1)	0,094(8)
C(24)	0,291(1)	−0,1717(9)	−0,169(1)	0,083(7)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53863, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

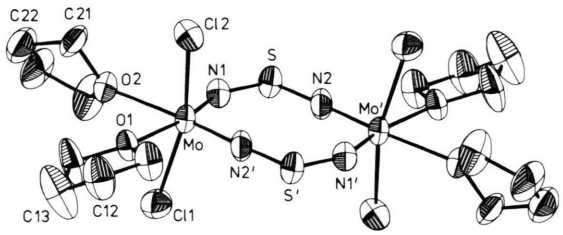


Abb. 1. Ansicht des Moleküls $[MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 19 °C.

$[MoCl_2(NSN)\cdot 2\,THF]_2$ hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. In ihr sind die beiden Molybdänatome über zwei NSN-Brücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer der Symmetrie C_i verknüpft. Der $Mo(NSN)_2Mo$-Achtring ist nahezu planar; die Stickstoffatome N(1) bzw. N(1′) weichen nur um 1,4 pm, die Atome N(2) bzw. N(2′) um 4,1 pm von der Ebene der Atome Mo–S–Mo–S′ ab. Die Mo–N-Bindungsabstände sind jeweils mit 175,2(6) und 180,2(6) pm etwas voneinander verschieden; sie entsprechen nach allen Erfahrungen [13] etwa Doppelbindungen. Die große Elektronendichte der Mo=N-Bindungen verursacht das Abknicken der axial angeordneten Chloratome von der gestreckten Achse (163,8(1)°). Der Effekt ist noch etwas größer als in $MoCl_3(N_3S_2)\cdot THF$ (167,9(1)°), in welchem das Molybdänatom Bestandteil eines ebenen MoN_3S_2-Sechsringes mit MoN-Abständen von 177,8 bzw. 184,4 pm ist [14]. Man erkennt die große Elektronendichte der MoN-Bindungen auch an den großen Bindungswinkeln NMoN, welche 99,5(2)° betragen. Noch etwas größere Bindungswinkel von ~105° werden bei *cis*-Dioxokomplexen des sechsfach koordinierten Molybdäns beobachtet und ebenfalls auf die große Elektronendichte der Mo=O-π-Bindungen zurückgeführt [15]. Die NS-Bindungslängen entsprechen mit 157,5 bzw. 160,6 pm recht gut dem Erwartungswert einer N=S-Doppelbindung [16], während der Bindungswinkel an den S-Atomen mit 108,3° nur wenig größer ist als in den eingangs erwähnten μ-(NSN)-Komplexen des Molybdäns und Wolframs (103–104° [1–3]). Diese Befunde sind im wesentlichen im Einklang mit der in Gl. (2) beschriebenen Bindungssituation. Auffällig ist der relativ kleine Bindungswinkel an N(1) (151,3°); er geht einher mit dem längeren MoN(1)-Abstand von 180,2 pm und dem kürzeren NS-Abstand von 157,5 pm. Dennoch darf man im wesentlichen ein delokalisiertes π-Bindungsverhalten des starren $Mo(NSN)_2Mo$-Achtringes annehmen.

In *trans*-Stellung zu den MoN-Bindungen befinden sich die O-Atome der Tetrahydrofuran-Moleküle mit relativ langen Mo–O-Abständen von 231,1 und 224,1 pm. Sie unterliegen dem *trans*-Einfluß der MoN-π-Bindungen, wobei die Aufweitung des Bindungswinkels NMoN zugleich die Verengung des Bindungswinkels OMoO auf 79,0° verursacht. Einen entsprechend langen Mo–O-Abstand beobachtet man mit 228,4 pm auch im $MoCl_3(N_3S_2)\cdot THF$ [14]. Die beiden axial angeordneten Chloratome haben etwas längere Mo–Cl-Abstände (240,8; 240,0 pm) als es der Summe der Kovalenzradien von Mo und Cl entspricht (229 pm [17]). Ähnliche MoCl-Abstände liegen mit Werten von 236,3 bis 243,2 pm aber auch im $MoCl_3(N_3S_2)\cdot THF$ vor [14].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

[1] U. Kynast, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **529,** 129 (1985).
[2] W. Willing, K. Hösler, U. Müller und K. Dehnicke, Acta Crystallogr. **C43,** 218 (1987).
[3] A. El-Kholi, K. Völp, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **572,** 18 (1989).
[4] M. Herberhold und W. Ehrenreich, Angew. Chem. **94,** 637 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21,** 633 (1982).
[5] M. Herberhold, Comments Inorg. Chem. **7,** 53 (1988).
[6] M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, Chem. Ber. **117,** 1999 (1984).
[7] H. Plenio und H. W. Roesky, Z. Naturforsch. **43b,** 1575 (1988).
[8] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
[9] R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, J. Organomet. Chem. **331,** 161 (1987); C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **43b,** 1119 (1988).
[10] U. Kynast und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **502,** 29 (1983).
[11] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **568,** 55 (1989).
[12] K. Hösler, Dissertation, Universität Marburg (1989).
[13] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93,** 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20,** 413 (1981); K. Dehnicke und U. Müller, Comments Inorg. Chem. **4,** 213 (1985).
[14] K. Völp, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **41b,** 1196 (1986).
[15] W. A. Nugent und J. M. Mayer, Metal-Ligand Multi-

ple Bonds, John Wiley & Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore (1988).
[16] A. F. Wells, Structural inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
[17] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York (1960).
[18] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Universität Marburg (1971).
[19] G. M. Sheldrick, SHELX-76; SHELXS-86; Programs for Crystal Structure Solution, Cambridge (1976); Göttingen (1986).
[20] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
[21] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A 24,** 321 (1968).
[22] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53,** 1891 (1970).
[23] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12,** 609 (1959).