

Reaktion von Dioxomolybdän(VI)-Komplexen mit *S*-Methylthiocarbazat. Darstellung und Struktur eines Diazenido-Hydrazido-Komplexes mit „side on“ gebundenem Hydrazido(1-)-Liganden

Rainer Mattes*, Heinz Scholand, Ulrich Mikloweit und Volker Schrenk

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster

Eingegangen am 4. Dezember 1986

Die Reaktion von $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{SMe}$ mit $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ und $\text{MoO}_3(\text{ONeEt}_2)_2$ ergibt die Diazenido-Hydrazido-Komplexe $[\text{Mo}(\text{NNC}(\text{O})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) bzw. $[(\mu\text{-OMe})\text{Mo}(\text{NNC}(\text{O})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe})(\text{ONeEt}_2)_2]_2$ (**4**). Röntgenstrukturanalysen von **2** und **4** ergaben, daß der Hydrazido(1-)-Ligand $\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe}$ in **2** symmetrisch „side on“, im dimeren **4** dagegen als N,O-Chelat gebunden ist. Die Mo–N-Abstände in **2** betragen 213.1(7) und 213.4(5) pm, der N–N-Abstand 140.4(9) pm. Die Stickstoffatome sind sp^3 -hybridisiert. Mögliche Faktoren für die „side-on“- „end-on“- oder chelatartige Koordination von Hydrazido(1-)-Liganden werden diskutiert.

S-Alkyldithiocarbazate und *O*-Alkylthiocarbazate gehen mit Dioxomolybdän(VI)-Komplexen vielseitige Reaktionen ein. Häufigste Reaktionsart ist die unter Erweiterung der Koordinationszahl ablaufende Substitution der Dioxo-Gruppe durch einen linearen Diazenido-Liganden $\text{NNC}(\text{S})\text{SR}$ bzw. $\text{NNC}(\text{S})\text{OR}$ und einen oder zwei chelatartig gebundene Hydrazido(1-)-Liganden $\text{NH}_2\text{NC}(\text{S})\text{SR}$ bzw. $\text{NH}_2\text{NC}(\text{S})\text{OR}$, deren Thiocarbonylgruppe als überwiegender Träger der negativen Ladung eine weitere Donorfunktion übernimmt^{1,2)}. Wir berichten jetzt über die Produkte der Reaktion der Dioxomolybdänkomplexe $\text{MoO}_2(\text{LL})_2$ ($\text{LL} = \text{Acetylacetonato}$, $\text{Diethyldithiocarbamato}$ und $\text{Diethylhydroxylamido}$) mit *S*-Methylthiocarbazat, $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{SMe}$ (**1**). Röntgenstrukturanalysen geben Auskunft über die Bindung der dabei entstandenen Hydrazido(1-)-Liganden. Da die Carbonylgruppe im *S*-Methylthiocarbazat gegenüber Übergangsmetallzentren ein weit schwächerer Donor als die Thiocarbonylgruppe in *O*-Methylthio- und *S*-Methyldithiocarbazat ist, erwarten wir, daß die von **1** abgeleiteten Hydrazido(1-)-Liganden „end on“^{3,4)} oder „side on“^{5–7)} koordiniert sind. Eine Bindung als N,O-Chelat ist aber nicht auszuschließen. Dies zeigen auch Untersuchungen mit Benzoylhydrazin^{3,8)}. Die Ergebnisse dieser und unserer weiteren Untersuchungen über Molybdänkomplexe distickstoffhaltiger Liganden^{1,2)} werden hier zusammenfassend diskutiert.

Ergebnisse

Aus der Reaktion von **1** mit $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ließen sich keine reinen Produkte isolieren. Wahrscheinlich gehen die Ace-

Reaction of Dioxomolybdenum(VI) Complexes with *S*-Methylthiocarbazate. Preparation and Structure of a Diazenido-Hydrazido Complex with a Side-on Hydrazido(1-) Ligand

The reaction of $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{SMe}$ with $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ and $\text{MoO}_3(\text{ONeEt}_2)_2$ yields the diazenido-hydrazido complexes $[\text{Mo}(\text{NNC}(\text{O})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) and $[(\mu\text{-OMe})\text{Mo}(\text{NNC}(\text{O})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe})(\text{ONeEt}_2)_2]_2$ (**4**), respectively. X-ray structure analysis shows that **2** contains the side-on hydrazido(1-) ligand $\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe}$, whereas in **4** the same ligand is N,O-chelated. In **2** the Mo–N distances are 213.1(7) and 213.4(5) pm, the N–N distance is 140.4(9) pm. The nitrogen atoms are sp^3 hybridized. Possible factors influencing the coordination mode of hydrazido(1-) ligands, i.e. side on, end on, or chelating, are discussed.

tylacetonato-Liganden mit 1 Kondensationsreaktionen zu Schiff-Basen ein oder sie werden abgespalten. Nach den IR-Spektren entstehen unter anderem auch Polymolybdate.

Mit $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ reagiert **1** dagegen in guten Ausbeuten zu dem Diazenido-Hydrazido-Komplex $\text{Mo}(\text{NNC}(\text{O})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ (**2**). Nach der Röntgen-Strukturanalyse (s. Tab. 1 und Abb. 1) ist der Hydrazido(1-)-Ligand $\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{SMe}$ wie erwartet „side on“ gebunden. Molybdän ist siebenfach pentagonal-bipyramidal koordiniert, mit dem Stickstoffatom N3 des Diazenido- und dem Schwefelatom S3 eines der beiden Dithiocarbamato-Liganden an den Spitzen des Polyeders. In der äquatorialen Ebene befinden sich der „side on“ gebundene Hydrazido(1-)-Ligand und die restlichen drei Donoratome der beiden Dithiocarbamato-Liganden. Das NNCO-Gerüst des Diazenido-Liganden ist planar, da alle Atome sp^2 -hybridisiert sind. Im Hydrazido(1-)-Liganden sind die Stickstoffatome sp^3 -hybridisiert. N2 ist von N1, Mo und C10 pyramidal koordiniert. Die Wasserstoffatome befinden sich eindeutig am endständigen Stickstoffatom. Sie wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert.

Auch nach dem IR-Spektrum mit ν_{NH_2} bzw. ν_{asNH_2} bei 3160 bzw. 3259 cm^{-1} liegt in **2** eine NH_2 -Gruppe vor. $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ und ν_{NH_2} des Hydrazido-Liganden liegen unter der breiten Bande bei 1635 cm^{-1} . $\nu_{\text{N}=\text{N}}$, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ des Diazenido-Liganden sind stark miteinander gekoppelt. Nach Modellrechnungen sind diesen Schwingungen die Banden bei 1588, 1405 und 1100 cm^{-1} zuzuordnen. Modellrechnungen stützen auch die folgende Zuordnung: ν_{CN} , ν_{NH_2} und ν_{NN} des Hydrazido-Liganden liegen bei 1205,

1075, und 957 cm^{-1} . Die Banden bei 1500, 1273 und 1000 cm^{-1} stammen von den Dithiocarbamato-Liganden.

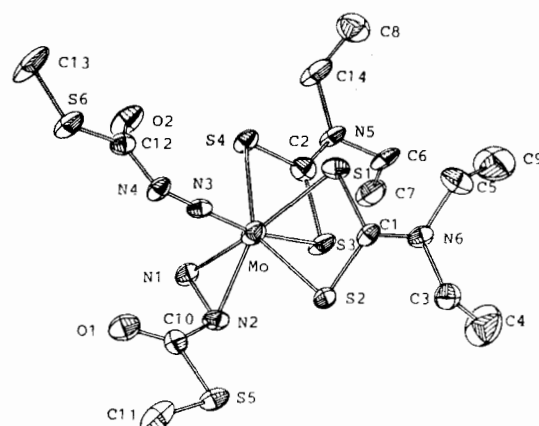
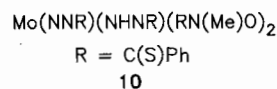
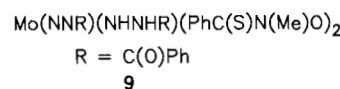
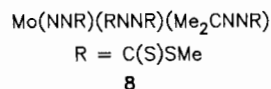
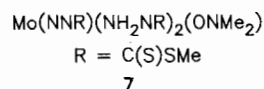
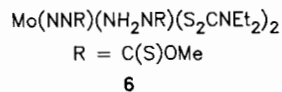
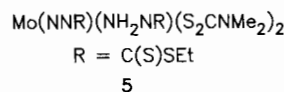
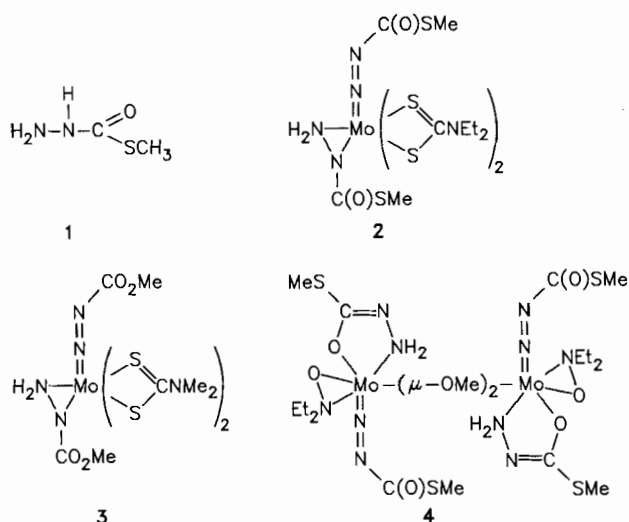


Abb. 1. ORTEP-Plot von 2

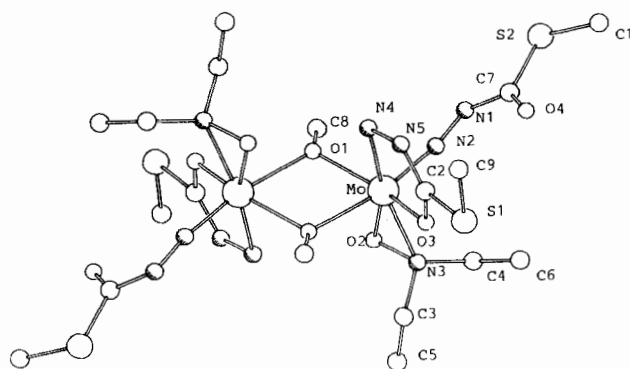


Abb. 2. Struktur von 4

Tab. 1. Bindungsabstände und ausgewählte Bindungswinkel in 2

Mo - S1	253.9(2) pm	Mo - S2	245.5(2)
Mo - S3	257.4(2)	Mo - S4	246.7(2)
Mo - N1	213.1(7)	Mo - N2	213.4(5)
Mo - N3	176.4(6)		
S4 - C2	172.9(8)	S2 - C1	173.6(7)
S3 - C2	172.8(7)	S1 - C1	171.0(7)
N5 - C2	130.8(9)	N6 - C1	130(1)
N3 - N4	126.9(8)	N1 - N2	140.4(9)
N4 - C12	137(1)	N2 - C10	142.4(9)
C12 - O2	122(1)	C10 - O1	120(1)
C12 - S6	175.2(8)	C10 - S5	175.7(8)
S6 - C13	179(2)	N1 - O2	290.4(9)
N3 - Mo - S3	146.6(2)°	Mo - N3 - N4	176.1(5)
N3 - Mo - S4	94.8(2)	N3 - N4 - C12	116.6(6)
N3 - Mo - S1	94.2(2)	N4 - C12 - O2	125.5(7)
N3 - Mo - S2	106.3(2)	Mo - N1 - N2	70.9(4)
N3 - Mo - N2	97.7(3)	Mo - N2 - C10	114.5(5)
N3 - Mo - N1	91.3(3)	Mo - N2 - N1	70.7(4)
N2 - Mo - N1	38.5(2)	O1 - C10 - S5	124.7(6)
N2 - Mo - S4	125.7(2)	N1 - N2 - C10	109.5(6)
N1 - H2 - O2	145(5)	N2 - C10 - O1	127.2(7)
N2 - N1 - H2	105(4)	Mo - N1 - H1	116(6)
H1 - N1 - H2	120(7)	Mo - N1 - H2	117(4)
N2 - N1 - H1	116(6)	N1 - O2 - C12	147.2(5)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 4

Mo - O1	204.1(15) pm	N1 - N2	124(3)
Mo - O1'	215.6(18)	N1 - C7	137(4)
Mo - O2	202.2(19)	C7 - O4	117(4)
Mo - O3	203.5(19)	N4 - N5	146(4)
Mo - N2	174.9(25)	N5 - C2	126(3)
Mo - N3	206.4(18)	C2 - O3	126(4)
Mo - N4	221.8(24)	O1 - C8	142(3)
O1' - Mo - N2	169.5(7)°	O2 - N3	140(3)
N2 - Mo - N4	87(1)	Mo - N4 - N5	110(1)
O3 - Mo - N4	75.3(8)	N4 - N5 - C2	110(3)
Mo - O1 - Mo'	106.2(6)	N5 - C2 - O3	130(3)
Mo - N2 - N1	169(2)	N2 - N1 - C7	113(3)

Mit $\text{MoO}_2(\text{ONeEt}_2)_2$ reagiert 1 zu dem zentrosymmetrischen, dimeren Komplex 4, dessen Konstitution nur durch eine Strukturaufklärung ermittelt werden konnte (s. Tab. 2 und Abb. 2). Die beiden Molybdänatome sind siebenfach koordiniert, und zwar von je einem Diazenido-, einem Hydrazido(1-)- und einen Hydroxylamido-Liganden sowie von zwei μ -Methoxogruppen. Der Hydroxylamido- und der Hydrazido(1-)-Ligand sind N,O-Chelate mit drei- bzw. fünfgliedrigen Ringen. Zwischen den Molybdänatomen, die die 18-Elektronenregel erfüllen und formal in der Oxidationsstufe +IV vorliegen, besteht keine Wechselwirkung.

Ihr Abstand beträgt 335,9 pm. Die weiteren Bindungsparameter, die wegen der mangelnden Kristallqualität nur wenig genau bestimmt werden konnten, zeigen keine Besonderheiten. Sie entsprechen denen vergleichbarer Verbindungen (s. Tab. 3). Einen ebenfalls methoxoverbrückten, formal aus je zwei Mo(VI)- und Mo(IV)-Einheiten bestehenden tetrameren Bisdiazenido-Komplex der Formel $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OMe})_2(\text{NNPh})_4]^{2-}$ beschrieben kürzlich Hsieh und Zubietta⁹⁾.

Diskussion

Bindungsabstände und -winkel in den Molybdän-Diazenido-Gruppen von **2** und **4** weisen auf eine extensive Elektronendelokalisation und eine Molybdän-Stickstoff-Mehrfachbindung hin. Die Geometrie der linearen MoNNC(X)Y-Gruppe mit X = O,S; Y = SR,OR,Ph ist, wie Tab. 3 zeigt, in einer Reihe von Verbindungen weitgehend konstant. Das gilt vor allem für die Summe des Mo–N- und N–N-Abstands, die im Mittel 302 ± 1 pm beträgt. Die Länge der Mo–N- und damit auch der N–N-Bindung wird geringfügig dadurch beeinflusst, ob und wie stark das am Molybdän gegenüberliegende Donoratom ebenfalls über die Fähigkeit verfügt, π -Bindungen auszubilden, da beide Liganden um den gleichen Satz von Metall-p- und -d-Orbitalen konkurrieren. Der Diazenido-Ligand NNR ist wie das isoelektronische NO ein 3-Elektronendonator. Die Zuordnung einer Ladung, z.B. NNR^- oder NNR^+ , ist willkürlich (vgl. Lit.⁹⁾). Die Bezeichnung Diazenido-Ligand impliziert aber eine negative Ladung. Die damit für die Zentralatome abgeleiteten formalen Oxidationsstufen geben ein meist zutreffendes Bild.

8 (R = C(S)SMe) und **10** (R = C(S)Ph) in Tab. 3 sind die zur Zeit am besten charakterisierten Beispiele mit gewinkeltem Diazenido-Liganden NNR. Er ist wegen der zusätzlichen Koordination über die C=S-Gruppe ein 5-Elektronendonator. Mo–N- und N–N-Bindungslängen sind im Vergleich zum linearen Liganden im Mittel um 5 pm länger. Die mesomere Form $\text{Mo}=\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{R}')-\text{S}$, in welcher der

Ligand als Hydrazonthiol bezeichnet werden kann (vgl. Lit.¹⁰⁾), trägt zur Gesamtstruktur merklich bei.

Tab. 3 enthält die Strukturparameter einer Reihe von Molybdän-Komplexen, deren Hydrazido(1–)-Liganden durch Deprotonierung von Acyl- bzw. Thioacylhydrazinen $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{X})\text{Y}$ (X = O,S; Y = SR,OR,Ph) entstanden sind und die „end on“, „side on“ oder chelatartig gebunden sind. Die beobachtete Strukturvielfalt wirft folgende Fragen auf: Welche Faktoren bestimmen, ob die Deprotonierung an N^α oder N^β stattfindet? Unter welchen Umständen tritt „side on“, „end on“- oder chelatartige Konformation auf? In einigen kürzlich erschienenen Publikationen werden diese Fragen ebenfalls diskutiert^{3,7,11)}. Unsere Daten ermöglichen jetzt weitere Aussagen: Acyl- und Thioacylhydrazine $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{X})\text{R}$ (X = O,S) deprotonieren bevorzugt an N^α . Das dort befindliche H-Atom besitzt die höchste Acidität, da das entstehende Anion mesomeriestabilisiert ist. Bei X = S trägt überwiegend die Thiocarbonylgruppe die negative Ladung. Sie wird damit zu einer starken Donorfunktion. Von Thioacylhydrazinen abgeleitete Hydrazido(1–)-Liganden sind daher stets als N,S-Chelate gebunden. Beispiele sind **5**, **6** und **7** in Tab. 3. Von Acylhydrazinen $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{R}$ (R = OMe, SMe, Ph) abgeleitete Hydrazido(1–)-Liganden können dagegen, wie die Beispiele in Tab. 3 zeigen, sowohl „side on“ (Verbindungen **2** und **3**), als auch „end on“ (Verbindung **9**) sowie chelatartig (Verbindung **4**) gebunden sein. Durch Deprotonierung an N^α und N^β entsteht der sogenannte Acyldiazen-Ligand $\text{NHNC}(\text{X})\text{R}$. Er ist üblicherweise ein N,X-Chelat (X = O,S)^{3,8,12,13)}.

2 und **3** sind nach Zusammensetzung und Struktur fast übereinstimmende Verbindungen. Dies gilt insbesondere hinsichtlich der Mo–N- und N–N-Abstände des „side on“ gebundenen Liganden. Wir nehmen daher an, daß in **3** der Hydrazido(1–)-Ligand nicht in der von den Autoren angegebenen Formulierung $\text{NHNHC}(\text{O})\text{OMe}$ (Deprotonierung an N^β), sondern in der tautomeren Form $\text{NH}_2\text{NC}(\text{O})\text{OMe}$ vorliegt. Mehrere Gründe, wie die oben diskutierte Acidität der H-Atome, die eindeutige Lokalisierung

Tab. 3. Vergleich der Bindungsparameter einiger Diazenido- und Hydrazido(1–)-Komplexe des Molybdäns (Abstände in pm)

Verb.	Lit.	Strukt. ^{a)}	Mo–N ^{b)}	N–N ^{b)}	C–N ^{b)}	Mo–N ^{c)}	N–N ^{c)}	C–N ^{c)}	Donoratome
2	d.A.	A,S	176.4(6)	126.9(8)	137(1)	213.1(7)	140.4(9)	142.4(9)	3N,4S
3	5)	A,S	171(1)	133(2)	143(2)	213(1)	140(2)	140(2)	3N,4S
5	1)	A,C	177.6(9)	121.4(13)	136.2(16)	225.0(8)	144.8(11)	123.0(13)	2N,5S
6	2)	A,C	172(3)	128(4)	142(5)	226(2)	149(3)	128(4)	2N,5S
7	1)	A,C	176.3(8)	127.8(3)	136.4(3)	222.0(2)	147.0(2)	128.0(3)	O,4N,2S
9	3)	A,E	175.8(5)	129.2(4)	134.7(8)	193.8(4)	136.1(7)	134.8(7)	2O,2N,2S
4	d.A.	A,F	175(2)	124(3)	137(4)	222(2)	146(4)	126(3)	4O,3N
10	1)	B,-	179.1(6)	132.3(8)	135(1)	-	-	-	3N,4S
10	3)	B,-	178.9(4)	132.4(6)	132.5(4)	-	-	-	O,2N,3S

^{a)} A: Diazenido-Ligand ist linear. B: Diazenido-Ligand ist gewinkelt. C: Hydrazido(1–)-Ligand ist N,S-Chelat. S: Hydrazido(1–)-Ligand ist „side on“ gebunden. E: Hydrazido(1–)-Ligand ist „end on“ gebunden. F: Hydrazido(1–)-Ligand ist N,O-Chelat. – ^{b)} Diazenido-Ligand. – ^{c)} Hydrazido-Ligand.

rung der H-Atome durch uns in der Struktur von 2, sowie die weitgehende Übereinstimmung beider Strukturen stützen unsere Auffassung. Auch in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H}_2\text{NNPh})] \cdot \text{BF}_4$ mit „side on“ gebundenem Hydrazido(1-)-Liganden ist das substituierte Stickstoffatom deprotoniert^{6,14}. Wie hier unterscheiden sich auch in 2 und 3 die Metall-Stickstoff-Abstände des kovalent gebundenen und des koordinativ gebundenen Stickstoffatoms nur wenig¹⁵.

In den bisher genannten Beispielen sind N^a und N^b jeweils pyramidal bzw. verzerrt tetraedisch koordiniert. Der „side-on“-Ligand ist daher σ -gebunden. Die Metall-Stickstoff-Abstände sind fast gleich groß. In $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{NHNMe}_2)$ und $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{NPhNH}_2)$ dagegen sind die Hydrazido(1-)-Liganden sehr unsymmetrisch gebunden^{8,17}. Die Ti-N-Abstände unterscheiden sich mit 222(1) und 183(1) bzw. 214(1) und 187.7(9) pm sehr. Auch ist ein Stickstoffatom planar koordiniert. Seine Bindung zum Metallatom ist eine $\text{Ti}=\text{N}$ -Doppelbindung. Das zweite Stickstoffatom ist sp^3 -hybridisiert. Der Ligand ist somit formal ein 5-Elektronendonator. Bei den genannten Molybdän- und Wolframkomplexen ist eine Mehrfachbindung nicht zu erwarten, da die Metallatome durch die σ -Bindungen bereits die 18-Elektronenkonfiguration erreichen.

Auch bei der Bindung des „end-on“-Hydrazido-Liganden spielt die Valenzelektronenzahl des Metallatoms eine Rolle. An Fragmente mit 17 Elektronen ist der Hydrazido(1-)-Ligand über eine σ -Bindung gebunden. Beide Stickstoffatome sind dann sp^3 -hybridisiert. Ein Beispiel für diesen Fall ist der kürzlich beschriebene Komplex $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNHC}(\text{O})\text{Ph})(\text{NHNHC}(\text{O})\text{Ph})$ mit den Abständen $\text{Re}-\text{N} = 221.1(8)$ pm, $\text{N}-\text{N} 144(1)$ pm und dem Winkel $\text{Re}-\text{N}-\text{N} = 116.1(7)^\circ$. Gegenüber Fragmenten mit 15 Elektronen ist der Hydrazido(1-)-Ligand ein 3-Elektronendonator; dies gilt für den „end on“ und „side on“ gebundenen Liganden gleichermaßen. Bei der „side-on“-Koordination sind die N-Atome sp^3 -hybridisiert, der N-N-Abstand beträgt ungefähr 140 pm. Bei der „end-on“-Koordination sind die N-Atome sp^2 -hybridisiert, die Gerüstatome des Liganden liegen in einer Ebene, der N-N-Abstand beträgt 134 ± 2 pm. Die Anzahl der hierzu strukturell charakterisierten Verbindungen ist nicht groß. Eine Übersicht enthalten Lit.^{4,11}. Neuere Beispiele sind 2, 3 und 9 in Tab. 3.

Die Faktoren, welche „end-on“- oder „side-on“-Bindung bestimmen, bleiben aber unklar. Sterische Gründe können keine große Rolle spielen, da in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{NH}_2\text{NPh})]^+{}^{6,14}$ „side-on“- , im sehr ähnlichen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{NHNMePh})]^+{}^{11}$ aber „end-on“-Bindung vorliegt. Die Koordinationszentren beider Komplexe sind sterisch nicht belastet. Auch Koliganden, die sich hinsichtlich der π -Akzeptor- oder π -Donor-Fähigkeiten unterscheiden, scheinen keinen bestimmenden Einfluß zu haben. Neben dem obengenannten Verbindungspaar sind hier als weitere Beispiele für eine unterschiedliche Koordination bei ähnlichen Koliganden die Komplexe 3 mit „side on“ und 9 mit „end on“ gebundenem Hydrazido(1-)-Ligand zu erwähnen. Eine Abhängigkeit von den Substituenten am Hydrazin ist ebenfalls nicht zu erkennen. Beispiele hierfür sind die Komplexe $[\text{Mo}(\text{NNMePh})(\text{NHNMePh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)]^+$ („side on“) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{NHNMePh})]^+$ („end on“) mit identischen Hydrazido(1-)-Liganden.

4 ist das erste Beispiel für die chelatartige Bindung eines Hydrazido(1-)-Liganden ohne S-Donoratom. Elektronische Gründe sind vermutlich für diese Art der Koordination maßgebend. Zentralatome in (formal) höheren Oxidationsstufen bevorzugen Liganden, die zur π -Rückbindung fähig sind. Von den hier diskutierten Verbindungen verfügt 2 über drei, 4 dagegen nur über einen derartigen Liganden. Ein symmetrisch „side on“ gebundener Hydrazido-Ligand ist, nach unserer Auffassung, ausschließlich σ -gebunden. Dagegen besitzt der als Chelat gebundene planare Hydrazido(1-)-

Ligand in 4 delokalisierte π -Elektronen, die auch mit Metallorbitalen in Wechselwirkung treten können. Der Ligand in 4 kann somit eine, wenn auch schwache, π -Donorfunktion übernehmen. Zur endgültigen Festlegung der Faktoren, die die Art der Bindung des Hydrazido(1-)-Liganden bestimmen, sind aber noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Methoden: IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Spektrometer (KBr-Preßtechnik), ^1H -NMR-Spektren mit einem Bruker-WH-90-Spektrometer und Massenspektren mit dem Varian-CH5-Gerät registriert. Geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und leichte Zersetzlichkeit verhinderten in einigen Fällen, brauchbare NMR-Spektren zu erhalten.

Reaktion von $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ mit 1: Ca. 1 g (3 mmol) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ¹⁸ werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Zur grünen Lösung tropft man langsam bei Raumtemp. unter Inertgas ca. 1 g (10 mmol) 1¹⁹, gelöst in 30 ml Ethanol/Dichlormethan (1:1). Die Lösung wird rasch braunrot; ein roter Feststoff scheidet sich ab, der sich aber nach kurzer Zeit über Grün nach Blau verfärbt. Versuche, reine Stoffe zu isolieren, blieben erfolglos. Änderungen der Reaktionsbedingungen führten nicht weiter.

Bis[(diethyldithiocarbamato-S,S')][[(methylthio)carbonyl]diazenido][1-[(methylthio)carbonyl]hydrazido-N,N']molybdän-Dichlormethan (1/1) (2): 2.12 g (0.02 mol) 1, gelöst in 100 ml Ethanol/Dichlormethan (1:1), läßt man langsam bei Raumtemp. unter Inertgas zu einer Suspension von 4.24 g (0.01 mol) $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ²⁰ in 200 ml Dichlormethan tropfen, wobei der größte Teil der festen Phase in Lösung geht, während sich die Farbe kaum ändert. 2 kristallisiert aus der konzentrierten Lösung bei -20°C langsam aus. Ausb. 4.3 g (63%). Gelbe Einkristalle wurden durch tägliche

Tab. 4. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturaufklärung

	2	4
Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{MoN}_6\text{O}_2\text{S}_6$	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_4$
Molmasse	685.2	846.1
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a (pm)	1409.1(3)	849(2)
b (pm)	2013.9(5)	963(3)
c (pm)	1070.0(2)	1136(4)
α (°)	90	104.9(2)
β (°)	111.32(2)	102.1(2)
γ (°)	90	110.4(2)
V (nm ³)	2.829	0.794
Z	4	1
$\rho_{\text{gem.}}$ (g · cm ⁻³)	1.55	1.74
$\rho_{\text{ber.}}$ (g · cm ⁻³)	1.61	1.78
Kristallgröße (mm)	0.2 × 0.2 × 0.2	0.1 × 0.15 × 0.3
μ (cm ⁻¹)	9.0	10.8
Absorptionskorrektur	ψ -scan	keine
Meßtemperatur (K)	140	140
2 θ max (°)	54	40
gemessene Reflexe	9793	1619
unabhängige Reflexe	3071	937
$I > 1.96\sigma(I)$		
Parameter	401	147
H-Atome	isotrop	starre
	verfeinert	Gruppen
R	0.051	0.099
R_w	0.053	0.096
Programmsystem	E-XTL	SHELX

Zugabe einiger Tropfen Petrolether innerhalb von drei Wochen erhalten. **2** ist nicht luftstabil, in der Mutterlauge unter Inertgas aber monatelang haltbar. — IR (KBr): 3259 cm^{-1} m, 3160 m, 2972 m, 2928 m, 2879 w, 1635 vs,b, 1588 s, 1500 vs, 1405 vs,vb, 1354 s, 1273 vs, 1205 s, 1128 vs,b, 1075 vs,b, 1000 s,sh, 957 m, 847 s. — MS

(70 eV, 180°C): m/z (%) = 584 (9, $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2^+$, Isotopenaufspaltung von 2 Mo), 409 (1, $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{OH}^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{MoN}_6\text{O}_2\text{S}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (685.7)

Ber. C 26.29 H 4.41 Mo 16.0 (ohne CH_2Cl_2) N 12.62

Gef. C 26.80 H 4.54 Mo 15.7 N 12.58

Di-μ-methoxo-bis{(diethylhydroxylamido-O,N)}[hydrazono(methylthio)methanolato-O,N'][(methylthio)carbonyl]diazenido]-molybdän (**4**): Unter Inertgas tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 3.18 g (0.03 mol) **1**, gelöst in 100 ml Methanol/Dichlormethan (1:1), zu 2.46 g (0.01 mol) $\text{MoO}_2(\text{ONET}_2)_2^{21}$, gelöst in 250 ml Methanol. Es entsteht ein mikrokristalliner Feststoff, der sich an der Luft zersetzt. Ausb. 2.88 g (68%). Einkristalle erhielten wir durch das Übersichten des Filtrats mit *n*-Hexan. — IR (KBr): 3204 cm^{-1} vs, 3100 s, 2991 s, 2943 s, 2880 w, 1640 s, 1624 s, 1554 s, 1415 vs,b, 1240 vs,b, 1212 vs, 1050 vs,vb, 938 m, 857 vs, 833 s.

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_4$ (846.8)

Ber. C 25.53 H 4.96 N 16.55 Mo 22.7

Gef. C 25.31 H 5.26 N 16.54 Mo 22.22

Strukturbestimmungen: Für die Messung der Intensitäten nach der $\Theta/2\Theta$ -Meßtechnik diente ein Syntex-P2-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Patterson-Methoden. Weitere Einzelheiten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die abschließenden Parameter sind in Tab. 5 und 6 enthalten.

CAS-Registry-Nummern

2: 107302-54-5 / **4**: 107302-55-6 / $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$: 19680-83-2 / ONET_2 : 10605-31-9 / N_2H_4 : 302-01-2 / $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$: 17524-05-9

- ¹⁾ R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit, V. Schrenk, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ²⁾ R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit, V. Schrenk, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ³⁾ M. D. Fitzroy, J. M. Frederiksen, K. S. Murray, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3265.
- ⁴⁾ T. Nicholson, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 367.
- ⁵⁾ J. R. Dilworth, J. A. Zubieta, *Transition Met. Chem.* **9** (1984) 39.
- ⁶⁾ M. Cowie, M. D. Gauthier, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3142.
- ⁷⁾ I. A. Latham, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 385.
- ⁸⁾ A. V. Butcher, J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, M. B. Hursthouse, S. A. A. Jayaweera, A. Quick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 921.
- ⁹⁾ T. C. Hsieh, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1287.
- ¹⁰⁾ Zur Nomenklatur vgl. J. A. McCleverty, *Transition Met. Chem.* **10** (1985) 118.
- ¹¹⁾ C. F. Barrientos-Penna, Ch. F. Campana, F. W. B. Einstein, T. Jones, D. Sutton, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 363.
- ¹²⁾ J. R. Dilworth, P. L. Dahlström, J. R. Hyde, M. Kustyn, P. A. Vella, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3562.
- ¹³⁾ J. R. Dilworth, J. Hyde, P. Lyford, P. Vella, K. Venkatasubramanian, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 268.
- ¹⁴⁾ J. A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie, M. D. Gauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1058.
- ¹⁵⁾ Die Diskussion in Lit.⁵⁾ enthält vermutlich einen weiteren Irrtum. Die Angaben in Abb. 2 stimmen nicht mit der Originalarbeit¹⁶⁾ überein.
- ¹⁶⁾ J. Chatt, J. R. Dilworth, P. L. Dahlstrom, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 786.
- ¹⁷⁾ J. R. Dilworth, I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1368.
- ¹⁸⁾ M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1958) 3188.
- ¹⁹⁾ E. Nachbauer, W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 779.
- ²⁰⁾ F. W. Moore, M. L. Larson, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 998.
- ²¹⁾ K. Wiegardt, E. Hofer, W. Holzbach, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2927.

²²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52367, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[316/86]

Tab. 5. Atomparameter der Verbindung **2**

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{eq}
Mo	2972.8(5)	321.8(3)	383.8(1)	1.58(2)
S1	1176(2)	4474(1)	3732(2)	1.54(8)
S2	1855(1)	627(1)	1596(2)	1.47(8)
S3	3259(2)	1569(1)	131(2)	1.75(8)
S4	3291(2)	4480(1)	3295(2)	1.44(8)
S5	6444(2)	4871(1)	750(2)	1.88(8)
S6	6770(2)	2272(1)	928(2)	2.03(8)
O1	5380(4)	4294(3)	1968(5)	2.1(2)
O2	6309(4)	1061(3)	1480(5)	2.2(3)
N1	4579(4)	273(3)	1439(5)	1.5(3)
N2	4091(4)	348(3)	2366(5)	1.5(3)
N3	7110(4)	4451(3)	4806(5)	1.3(3)
N4	7125(5)	1172(3)	- 22(5)	1.4(2)
N5	3180(5)	3186(3)	2646(5)	1.4(3)
N6	9969(5)	972(3)	- 38(5)	1.4(2)
C1	860(5)	742(3)	79(7)	1.3(3)
C2	3246(6)	3636(4)	3555(7)	1.5(3)
C3	9786(6)	1195(4)	1166(7)	1.9(3)
C4	59(9)	1900(5)	1534(10)	4.1(5)
C5	9130(6)	3933(4)	3624(7)	2.1(4)
C6	3046(6)	2478(4)	2837(7)	1.6(3)
C7	4010(6)	2114(4)	3509(7)	2.4(4)
C8	2089(7)	3442(4)	286(8)	2.8(4)
C9	9199(8)	3280(5)	2980(9)	3.9(5)
C10	5827(6)	4751(4)	1891(7)	1.6(3)
C11	6300(7)	4060(4)	- 2(8)	2.8(5)
C12	6689(5)	1404(4)	850(7)	1.4(3)
C13	6221(9)	2440(4)	2156(9)	1.8(5)
C14	3157(7)	3385(4)	1312(7)	2.3(4)

Tab. 6. Atomparameter der Verbindung **4**

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	$U \cdot 10^2$
Mo	594(3)	4586(3)	3679(3)	2.8(1)
S1	2060(9)	525(8)	2963(8)	4.0(4)
S2	4198(9)	2096(9)	7865(8)	4.9(4)
O1	839(18)	6446(16)	5175(15)	2.0(8)
O2	1628(20)	5218(20)	7160(16)	3.6(9)
O3	714(21)	2465(18)	3004(17)	2.7(9)
O4	4309(24)	4990(24)	2091(20)	5.3(11)
N1	3066(28)	6686(24)	2709(21)	3.3(6)
N2	2034(29)	5685(25)	3021(22)	4.1(6)
N3	1588(25)	6553(24)	7986(20)	2.7(6)
N4	2991(28)	4815(26)	5100(22)	3.9(6)
N5	3296(27)	3397(25)	4667(21)	3.3(6)
C1	2917(39)	2896(36)	8523(31)	5.2(9)
C2	2056(38)	2385(30)	3645(27)	3.0(7)
C3	3040(32)	8053(30)	8168(26)	2.9(7)
C4	1439(37)	6322(31)	9216(28)	3.5(8)
C5	4836(31)	8265(31)	8818(26)	3.1(7)
C6	614(37)	7298(33)	9797(27)	4.4(8)
C7	4285(37)	6238(38)	2313(28)	3.9(8)
C8	956(33)	7864(29)	4970(25)	2.7(7)
C9	4048(35)	771(34)	3985(29)	4.5(8)