

Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit Dimethylsulfoximin-Derivaten – Röntgenstrukturanalyse von $F_5WNS(O)Me_2$ und $F_4W[NS(O)Me_2]_2$

Herbert W. Roesky*, Mario Scholz, Frank Edelmann, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 11. Mai 1987

WF_6 reagiert mit $Me_2S(O)NSiMe_3$ (1) im Molverhältnis 1:1 zu $F_5WNS(O)Me_2$, das mit 1 zu $F_4W[NS(O)Me_2]_2$ (3) umgesetzt wird. 2 und 3 werden u. a. durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. In diesen Verbindungen besteht ein Mehrfachbindungsteil zwischen N und W. Mit $Me_2S(O)NLi$ reagiert 3 unter Substitution eines weiteren Fluoratoms zu $F_3W[NS(O)Me_2]_3$ (4). $Cl_4W[NS(O)Me_2]_2$ (5) und $Cl_4MoNS(O)Me_2 \cdot CH_3CN$ (6) entstehen bei der Umsetzung von WCl_6 und $MoCl_5$ mit 1.

Reactions of Transition Metal Halides with Derivatives of Dimethylsulfoximine – X-Ray Single Crystal Structure Analysis of $F_5WNS(O)Me_2$ and $F_4W[NS(O)Me_2]_2$

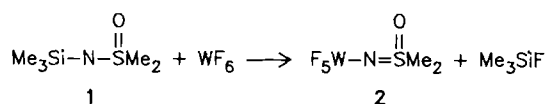
WF_6 reacts with $Me_2S(O)NSiMe_3$ (1) in a molar ratio 1:1 to give $F_5WNS(O)Me_2$ (2), which reacts further with 1 to yield $F_4W[NS(O)Me_2]_2$ (3). 2 and 3 were characterized i. a. by X-ray crystal structure analyses. In these compounds there is evidence of multiple bonding between N and W. Reaction of 3 with $Me_2S(O)NLi$ leads to substitution of a further fluorine atom with formation of $F_3W[NS(O)Me_2]_3$ (4). $Cl_4W[NS(O)Me_2]_2$ (5) and $Cl_4MoNS(O)Me_2 \cdot CH_3CN$ (6) are formed by the reaction of WCl_6 and $MoCl_5$ with 1.

In den letzten Jahren ist in vielen Arbeiten gezeigt worden, daß Moleküle mit kinetisch instabilen Bindungen durch den Einbau sperriger Substituenten isolierbar werden¹⁾. Wir waren daran interessiert zu wissen, welche Substituenten geeignet sind, Moleküle elektronisch zu stabilisieren. Am Beispiel der Triphenylphosphaniminato-substituierten Wolfram(VI)-fluoride ließ sich zeigen²⁾, daß sich das formale Redoxpotential E_f in der Reihe $WF_6 \rightarrow F_5W(N=PPh_3) \rightarrow F_4W(N=PPh_3)_2$ von +0.51 über –0.45 nach –1.45 V ändert³⁾. Die Substitution eines Fluoratoms durch den $Ph_3P=N$ -Rest bewirkt eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials um etwa 1 Volt. Die chemischen Eigenschaften der Verbindungen ändern sich wie folgt: 1. Die kinetische Stabilität von $F_4W(N=PPh_3)_2$ hat so zugenommen, daß es von siedendem Wasser nicht hydrolysiert wird. 2. Eine weitere Substitution eines Fluoratoms in $F_4W(N=PPh_3)_2$ durch einen $Ph_3P=N$ -Liganden konnte nicht beobachtet werden. Es stellte sich die Frage, ob ähnliche Eigenschaftsänderungen von S=N-Verbindungen ausgehen.

Im folgenden berichten wir über Reaktionen von S,S-Dimethyl-N-(trimethylsilyl)sulfoximin (1) und dessen Lithiumsalz mit einigen Übergangsmetallhalogeniden.

Ergebnisse und Diskussion

$Me_2S(O)NSiMe_3$ (1)⁴⁾ reagiert mit WF_6 unter Me_3SiF -Abspaltung zu $F_5WNS(O)Me_2$ (2).

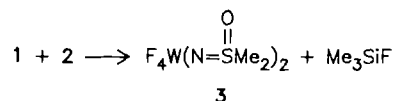


Die Reaktion wird in Dichlormethan und bei tiefen Temperaturen durchgeführt. 2 ist ein kristalliner, farbloser Fest-

stoff, der luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Einkristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung erhält man aus Acetonitril. Der strukturelle Aufbau von 2 läßt sich eindeutig aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum ableiten; man findet zwei Signale. Bei δ 93.4 tritt ein Dublett und bei δ 34.1 ein schlecht aufgelöstes Quintett im Integrationsverhältnis von 4:1 auf. Dies belegt eindeutig die Monosubstitution am Metallzentrum. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 3.79. Die Zusammensetzung wird auch durch das Massenspektrum bestätigt. Bei $m/z = 371$ erscheint das Molekül-Ion, und das gefundene Isotopenmuster stimmt exakt mit dem berechneten überein.

Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei 1270 cm^{-1} der S=O-Valenzschwingung und bei 1200 cm^{-1} der S=N-Schwingung zu.

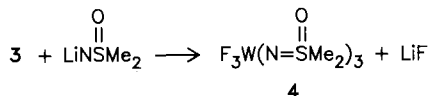
Wird 1 mit 2 in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt, so entsteht ein gelbgrüner Feststoff der Zusammensetzung $F_4W[NS(O)Me_2]_2$ (3).



3 ist kaum hydrolyse- und luftempfindlich. Eine Aussage über den strukturellen Aufbau von 3 erhält man aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum. Es enthält bei δ 34.0 und 12.0 jeweils ein Triplett. Die $^2J_{\text{F,F}}$ -Kopplung beträgt 72 Hz. Dies beweist, daß die Liganden in 3 cis-ständig zueinander angeordnet sind. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei δ 3.46, das im Vergleich mit 2 (3.79) nach höherem Feld verschoben ist.

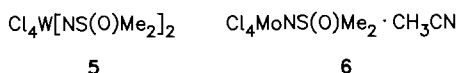
Im Massenspektrum von 3 findet man bei $m/z = 444$ das Molekül-Ion mit 12% rel. Intensität, während das Ion M –

CH_3 bei $m/z = 429$ mit 100% auftritt. Wird **3** mit LiNS(O)Me_2 in Acetonitril umgesetzt, entsteht $\text{F}_3\text{W[NS(O)Me}_2\text{]}_3$ (**4**) als gelber Feststoff.



Aus DMF/Acetonitril läßt sich **4** umkristallisieren. Ein Singulett im ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum deutet auf die faciale Anordnung der Liganden in **4** hin. Bei einer *mer*-Stellung würde man im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Triplett und Dublett erwarten. Aufgrund der Beobachtungen bei **2** und **3** kann man für **4** einen schnellen Austausch der Liganden ausschließen.

WCl_6 reagiert mit **1** im Molverhältnis 1:1 zu einem braunen Öl, das nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Im Molverhältnis 1:2 entsteht ein gelber Feststoff der Zusammensetzung $\text{Cl}_4\text{W[NS(O)Me}_2\text{]}_2$ (**5**). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei δ 3.61 ein Singulett. Auch hier nehmen wir – wie bei **3** gefunden – eine *cis*-Anordnung der $\text{Me}_2\text{S(O)N}$ -Liganden an.



Wird MoCl_5 mit **1** im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so erhält man aus Acetonitril $\text{Cl}_4\text{MoNS(O)Me}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**) als tiefroten Feststoff. Eine Koordinationsstelle am Metall wird wahrscheinlich durch das Acetonitril besetzt.

Um den elektronischen Beitrag des $\text{Me}_2\text{S(O)N}$ -Liganden besser abschätzen zu können, wollten wir cyclovoltammetrische und potentiostatische Untersuchungen durchführen. Es stellte sich jedoch heraus, daß der $\text{Me}_2\text{S(O)N}$ -Ligand im Redoxbereich von 0 bis -2 V nicht stabil ist.

Bei einer elektronischen Stabilisierung des Metallatoms durch den $\text{Me}_2\text{S(O)N}$ -Liganden sollte die Resonanzform $\text{Me}_2\text{S(O)=}\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{ML}}_n$ ein großes Gewicht haben und dies in einem kurzen Metall-Stickstoff-Abstand und großem Winkel am Stickstoff zum Ausdruck kommen.

Röntgenstrukturanalyse von **2** und **3**

Abb. 1 zeigt die perspektivische Zeichnung der im festen Zustand diskreten $\text{F}_5\text{WNS(O)Me}_2$ -Moleküle **2**. Aus Tab. 3 sind die Bindungswinkel und -längen zu entnehmen. Die $\text{W}-\text{N}$ -Bindung ist mit $178.1(10)\text{ pm}$ deutlich kürzer als eine Einfachbindung, wie sie in $\text{Cl}_2\text{W}_2(\text{NEt}_2)_4$ mit einem Mittelwert von 193.6 pm gefunden wurde⁹.

Die Struktureinheit $\text{S}-\text{N}-\text{W}-\text{F}(2)$ ist aufgrund der Bindungswinkel $\text{N}-\text{W}-\text{F}(2)$ mit $178.8(5)^\circ$ und $\text{S}-\text{N}-\text{W}$ mit $175.6(7)^\circ$ nahezu linear. Dieses Ergebnis veranschaulicht, daß der Resonanzform $\text{F}_5\text{W}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{S}}(\text{O)Me}_2$ ein hohes Gewicht zukommt. Durch den *trans*-Effekt des Liganden wird die $\text{W}-\text{F}(2)$ -Bindung etwas länger als der Mittelwert von $\text{W}-\text{F}(1)$ und $\text{W}-\text{F}(3)$. Die vier zum Liganden *cis*-ständigen Fluoratome liegen in einer Ebene, aus der das Wolfram-Atom in Richtung zum Stickstoff-Atom erhoben ist.

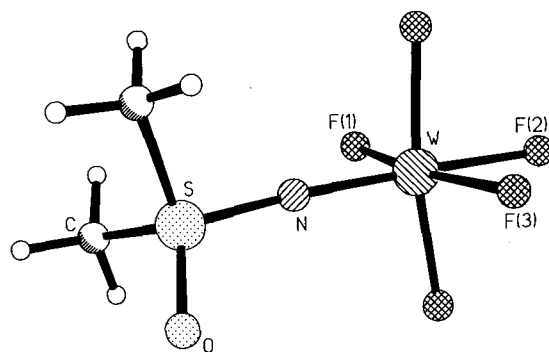


Abb. 1. Molekül von **2** im Kristall mit der Numerierung der Atome

Abb. 2 zeigt die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $\text{F}_4\text{W[NS(O)Me}_2\text{]}_2$ (**3**). In beiden wird eine ähnliche Konformation der *cis*- NS(O)Me_2 -Liganden beobachtet. Die Bindungswinkel und -längen enthält Tab. 5. Eine Korrektur für Libration verlängert alle $\text{W}-\text{F}$ -Bindungen in **2** und **3** um etwa 2 pm und alle $\text{W}-\text{N}$ -Bindungen um etwa 1 pm . Die $\text{W}-\text{N}$ -Bindung in **3** (Mittelwert 182.5 pm) ist 4.4 pm länger als in **2**. Die großen Abweichungen der $\text{S}-\text{N}-\text{W}$ -Winkel ($143.0, 144.5, 154.1, 162.6^\circ$) in **3** gegenüber dem fast linearen Wert in **2** sind mit einer Verringerung des $\text{N}-\text{W}$ -Mehrfachbindungscharakters konsistent; die Streuung der Werte deutet aber auf eine sehr flache $\text{S}-\text{N}-\text{W}$ -Biegungspotentialfunktion hin.

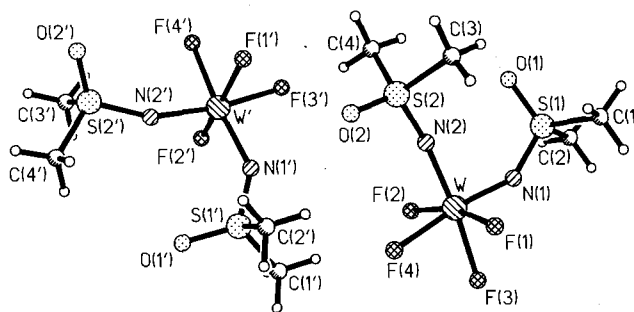


Abb. 2. Die zwei unabhängigen Moleküle von **3** im Kristall

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz), WP 80 SY, AM 250. TMS bzw. CFCl_3 als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B. – Massenspektren: MAT CH 5 (70 eV), MAT 8230 (70 eV). Die Massenspektren von **4–6** ergeben keine Molekül-Ionen, sondern lediglich Fragment-Ionen. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen; Analytisches Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Lit.⁴ hergestellt oder waren käuflich erhältlich.

(*S,S*-Dimethylsulfoximido)pentafluorowolfram(VI) (2): 2.0 g (6.7 mmol) WF_6 werden bei -78°C zu 50 ml Dichlormethan kondensiert und anschließend unter Rühren bei dieser Temp. tropfenweise mit 1.0 g (6.0 mmol) **1**, gelöst in 5 ml Dichlormethan, versetzt. Man läßt über Nacht weiter rühren und bringt den Reaktionskolben langsam auf Raumtemperatur. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus 10 ml Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g **2** (68%). — IR (Nujol): 1270 cm^{-1} st, 1200 st , 1040 m , 1020 m , 970 m , 620 st . — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3CN): δ 3.79 (s, CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ 93.4 (d), 34.1 (quint), $J_{\text{F-F}}$ 72 Hz. — MS (EI): $m/z = 371$ (M).

cis-Bis(*S,S*-dimethylsulfoximido)tetrafluorowolfram(VI) (3): 0.82 g (2.18 mmol) **2** werden in 25 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemp. mit 0.36 g (2.18 mmol) **1** in 25 ml Acetonitril versetzt. Nach 1 h Rühren fällt ein gelbgrüner Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird weitere 12 h gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Man kristallisiert aus 90 ml heißem Acetonitril um. Ausb. 0.77 g **3** (80%). — IR (Nujol): 1280 cm^{-1} st, 1250 st , 1100 st , 1040 m , 1010 m , 980 m , 610 st . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 3.46 (s, CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ 34.0 (t), 12.0 (t), $J_{\text{F-F}}$ 72 Hz. — MS (EI): $m/z = 444$ (M).

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten von **2** und **3**

Verbindung	2	3
Molekülformel	$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_5\text{NOSW}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$
<i>M</i>	370.98	438.08
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [pm]	1003.7(2)	1609.0(2)
<i>b</i> [pm]	972.7(1)	1327.3(2)
<i>c</i> [pm]	800.7(1)	1127.0(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	104.09(2)
γ [°]	90	90
<i>U</i> [nm ³]	0.7817	2.3344
<i>Z</i>	4	8
ρ ber [Mg m ⁻³]	3.152	2.493
μ [mm ⁻¹]	15.4	10.5
Kristallgröße [mm]	$0.2 \times 0.1 \times 0.5$	$0.8 \times 0.3 \times 0.3$
Anzahl der Reflexe		
Gesammelt	1734	3799
Unabhängig	952	3046
Beobachtet [$F > p\sigma(F)$]	877	2904
<i>p</i>	3	3
Maximales 2θ [°]	55	45
<i>R</i>	0.043	0.039
<i>R_w</i>	0.045	0.041
<i>g</i>	0.0008	0.0005
Anzahl verf. Parameter	62	267
Max. Restelektronendichte [$10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$]	3.0	2.0
Min. Restelektronendichte [$10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$]	-3.9	-1.2

fac-Tris(*S,S*-dimethylsulfoximido)trifluorowolfram(VI) (4): 1.5 g (3.37 mmol) **3** werden in 50 ml heißem Acetonitril gelöst und mit 0.33 g (3.37 mmol) LiNS(O)Me_2 versetzt. Die Mischung wird 18 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend der graubraune Niederschlag abfiltriert. Dieser löst sich teilweise in 250 ml heißem Acetonitril. Man erhält als Rückstand einen gelben und im Filtrat einen braunen Feststoff. Die gelbe Substanz wird aus einem Gemisch von 5 ml DMF und 15 ml Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.56 g **4** (23%). — IR (Nujol): 1290 cm^{-1} s, 1210 s , 1100 br , 1030 s , 970 s ,

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von **2**

	x	y	z
W	280(1)	2500	1233(1)
F(1)	-990(5)	3819(6)	701(7)
F(2)	-511(10)	2500	3409(11)
F(3)	1340(6)	1147(6)	2181(7)
N	1047(10)	2500	-773(14)
S	1838(3)	2500	-2490(4)
C	1289(11)	3927(10)	-3571(11)
O	3267(8)	2500	-2313(11)

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **2**

W-F(1)	185.8 (5)	W-F(2)	191.5 (8)
W-F(3)	185.5 (5)	W-N	178.1 (10)
N-S	158.8 (10)	S-C	172.6 (9)
S-O	144.2 (8)		
F(2)-W-F(1)	85.7 (3)	F(3)-W-F(1)	167.8 (3)
F(3)-W-F(2)	82.2 (3)	N-W-F(1)	95.1 (3)
N-W-F(2)	178.8 (5)	N-W-F(3)	96.9 (3)
F(1')-W-F(1)	87.3 (5)	F(1')-W-F(3)	89.9 (3)
F(3')-W-F(3')	90.4 (5)	C-S-C'	107.0 (6)
S-N-W	175.6 (7)	C-S-N	105.9 (4)
O-S-N	114.4 (6)	O-S-C	111.5 (4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) von **3**

	x	y	z
W	4083(1)	1764(1)	1973(1)
F(1)	4367(5)	1909(5)	3683(5)
F(2)	4049(5)	1324(5)	397(6)
F(3)	5305(4)	1727(5)	2210(7)
F(4)	4264(4)	332(4)	2399(6)
N(1)	4064(5)	3118(6)	1648(8)
S(1)	3485(2)	4045(2)	1331(2)
O(1)	2613(5)	3838(6)	752(8)
C(1)	3560(8)	4717(8)	2691(9)
C(2)	3960(8)	4840(8)	429(10)
N(2)	2949(6)	1629(7)	1817(10)
S(2)	2064(2)	1321(2)	2042(2)
O(2)	2035(5)	321(6)	2520(7)
C(3)	1779(8)	2214(9)	3015(10)
C(4)	1329(7)	1462(8)	644(9)
W'	1363(1)	-1296(1)	-1276(1)
F(1')	756(4)	-716(4)	-214(5)
F(2')	1786(5)	-1638(6)	-2641(6)
F(3')	1464(4)	76(5)	-1773(6)
F(4')	244(5)	-1191(5)	-2476(6)
N(1')	2412(6)	-1256(6)	-174(9)
S(1')	3136(2)	-1934(2)	583(2)
O(1')	3059(5)	-2983(5)	340(8)
C(1')	4099(7)	-1477(8)	378(10)
C(2')	3157(7)	-1682(8)	2125(9)
N(2')	1092(5)	-2594(6)	-973(8)
S(2')	525(2)	-3537(2)	-1188(2)
O(2')	-273(5)	-3431(6)	-873(7)
C(3')	396(7)	-3844(8)	-2732(9)
C(4')	1117(8)	-4498(9)	-332(10)

940 s. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ 3.34 (s, CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ -9.56 (s).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3\text{W}$ (516.8) Ber. C 13.9 H 3.5 N 8.1
Gef. C 14.5 H 3.6 N 8.4

Tetrachlorobis(*S,S*-dimethylsulfoximido)wolfram(VI) (5): 2.0 g (5.03 mmol) WCl_6 werden in 80 ml Acetonitril gelöst und mit 1.63 g (10.06 mmol) **1** in 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 2 h hat sich die rote Lösung fast vollständig entfärbt, und ein gelber Feststoff ist ausgefallen. Die Reaktion wird nach 24 h Rühren bei Raumtemp. abgebrochen und der gelbe Niederschlag abfiltriert. Dieser wird aus 250 ml heißem Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.90 g **5** (35%). —

IR (Nujol): 1210 cm^{-1} s, 1100 s, 1020 s. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ 3.61 (s, CH_3).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$ (509.7) Ber. C 9.4 H 2.4 Cl 27.8
Gef. C 9.2 H 2.5 Cl 26.8

Tab. 5. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von 3

W-F(1)	188.0 (5)	W-F(2)	185.7 (6)
W-F(3)	191.9 (6)	W-F(4)	196.4 (6)
W-N(2)	180.0 (9)	W-N(1)	183.3 (8)
N(2)-S(2)	156.0 (9)	S(2)-O(2)	143.7 (7)
S(2)-C(3)	175.0 (10)	S(2)-C(4)	173.4 (10)
C(2)-S(1)	176.4 (10)	C(1)-S(1)	175.1 (10)
N(1)-S(1)	153.3 (9)	S(1)-O(1)	142.2 (8)
W'-F(1')	188.3 (5)	W'-F(2')	188.4 (6)
W'-F(3')	192.4 (6)	W'-F(4')	197.5 (6)
W'-N(2')	183.0 (8)	W'-N(1')	183.7 (8)
N(2')-S(2')	153.2 (8)	S(2')-O(2')	142.0 (8)
S(2')-C(3')	174.9 (10)	S(2')-C(4')	173.6 (11)
C(2')-S(1')	176.2 (10)	C(1')-S(1')	173.0 (11)
N(1')-S(1')	155.3 (9)	S(1')-O(1')	141.9 (7)
F(2)-W-F(1)	163.0(3)	F(3)-W-F(1)	82.8(3)
F(3)-W-F(2)	85.2(3)	F(4)-W-F(1)	82.2(3)
F(4)-W-F(2)	84.2(3)	F(4)-W-F(3)	81.7(3)
N(2)-W-F(1)	95.6(4)	N(2)-W-F(2)	94.7(4)
N(2)-W-F(3)	172.5(3)	N(2)-W-F(4)	90.8(3)
N(1)-W-F(1)	95.3(3)	N(1)-W-F(2)	97.0(4)
N(1)-W-F(3)	91.1(3)	N(1)-W-F(4)	172.7(3)
N(1)-W-N(2)	96.3(4)	S(2)-N(2)-W	162.6(7)
O(2)-S(2)-N(2)	114.7(5)	C(3)-S(2)-N(2)	108.2(6)
C(3)-S(2)-O(2)	110.7(5)	C(4)-S(2)-N(2)	105.7(5)
C(4)-S(2)-O(2)	111.3(5)	C(4)-S(2)-C(3)	105.7(5)
S(1)-N(1)-W	144.5(5)	C(1)-S(1)-C(2)	104.6(5)
N(1)-S(1)-C(2)	106.8(5)	N(1)-S(1)-C(1)	107.2(5)
O(1)-S(1)-C(2)	111.7(5)	O(1)-S(1)-C(1)	110.5(5)
O(1)-S(1)-N(1)	115.3(5)	F(2')-W'-F(1')	164.6(3)
F(3')-W'-F(1')	83.8(3)	F(3')-W'-F(2')	85.2(3)
F(4')-W'-F(1')	93.1(3)	F(4')-W'-F(2')	84.8(3)
F(4')-W'-F(3')	82.0(3)	N(2')-W'-F(1')	94.8(3)
N(2')-W'-F(2')	94.3(4)	N(2')-W'-F(3')	170.6(3)
N(2')-W'-F(4')	88.6(3)	N(1')-W'-F(1')	95.3(4)
N(1')-W'-F(2')	95.9(4)	N(1')-W'-F(3')	92.3(3)
N(1')-W'-F(4')	174.3(3)	N(1')-W'-N(2')	97.0(4)
S(2')-N(2')-W'	154.1(5)	O(2')-S(2')-N(2')	114.8(5)
C(3')-S(2')-N(2')	105.6(5)	C(3')-S(2')-O(2')	112.1(5)
C(4')-S(2')-N(2')	106.7(5)	C(4')-S(2')-O(2')	110.0(5)
C(4')-S(2')-C(3')	107.3(5)	S(1')-N(1')-W'	143.0(5)
C(1')-S(1')-C(2')	105.2(5)	N(1')-S(1')-C(2')	105.3(5)
N(1')-S(1')-C(1')	107.4(5)	O(1')-S(1')-C(2')	110.9(5)
O(1')-S(1')-C(1')	111.0(5)	O(1')-S(1')-N(1')	116.3(5)

Addukt von Acetonitril an Tetrachloro(*S,S*-dimethylsulfoximido)-molybdän(V) (6): 2.0 g (7.32 mmol) MoCl_5 werden in 80 ml Di-

chlormethan gelöst und bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.2 g (7.33 mmol) 1 in 20 ml Dichlormethan versetzt. Die rote Lösung entfärbt sich langsam, und nach 15 h wird ein rotbrauner Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff läßt sich aus 30 ml Acetonitril umkristallisieren. Durch langsames Abkühlen und Einengen erhält man 1.25 g 6 (52%). — IR (Nujol): 2300 cm^{-1} m, 1280 st, 1110 sst, 1030 s, 1010 s, 960 s, 560 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 3.57 (s, CH_3).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{MoNOS}$ (370.7) Ber. C 13.0 H 2.4 N 7.6
Gef. C 13.3 H 2.6 N 8.7

Kristallstrukturanalysen⁶: Eine Zusammenfassung der Datensammelungsverfahren und der Kristalldaten wird in Tab. 1 angegeben. Intensitäten wurden mittels einer Profilanalyse⁷ auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer und Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$) vermessen und für Absorption empirisch korrigiert. Die Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst und mit allen Nichtwasserstoffatomen anisotrop verfeinert. Für die Methylgruppe wurde ein Reitermodell [$\text{C}-\text{H}$ 96 pm, $U(\text{H})$ gemeinsam] verwendet. Das Gewichtsschema betrug: $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima. Die Atomparameter sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2–5 zusammengefaßt.

CAS-Registry-Nummern

1: 24989-35-3 / 2: 110315-55-4 / 3: 110329-73-2 / 4: 110330-20-6 / 5: 110315-56-5 / 6: 110315-57-6

¹) M. Yoshifuji, I. Shima, N. J. Inamoto, K. Hirota, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981); A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389.

²) H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1309.

³) H. W. Roesky, T. Tojo, M. Ilemann, D. Westhoff, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 877.

⁴) H. Schmidbaur, G. Kammel, *Chem. Ber.* **102** (1969) 4128.

⁵) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, M. Millar, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4486.

⁶) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52437, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

⁷) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.