

Darstellung und Kristallstruktur von Bis-(N-Methylhydroxylamido(1-)-O,N)(N-methyl-N-oxo-dithiocarbamato-O,S)-oxo-molybdän(VI)

Synthesis and Crystal Structure of Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-(N-methyl-N-oxo-dithiocarbamato-O,S)-oxo-molybdenum(VI)

Wolfgang Holzbach und Karl Wiegardt*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Johannes Weiss

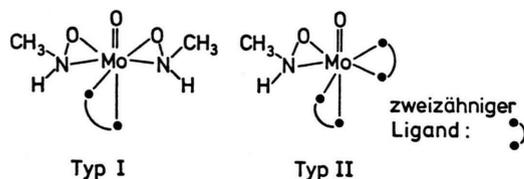
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **36b**, 289–292 (1981); eingegangen am 17. November 1980

Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)(N-methyl-N-oxo-dithiocarbamato-O,S)-oxo-molybdenum(VI), Synthesis, Crystal Structure

The reaction of $[\text{MoO}_2((\text{CH}_3\text{HN}-\text{O})_2)]$ and N-methylhydroxylammoniumchloride in an aqueous suspension with CS_2 yields red crystals of the analytical composition $\text{MoC}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$. The crystal structure has been determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, with cell constants $a = 1333.2(3)$, $b = 814.2(2)$, $c = 2179.8(6)$ pm, $\beta = 105.42(2)^\circ$, and $Z = 8$. The final R -value is 4.5% for 2965 unique reflexions. The structure consists of two crystallographically independent neutral complexes of molybdenum(VI). The geometry about the molybdenum is a distorted pentagonal bipyramid containing a terminal oxygen atom, two N-methylhydroxylamido(1-) ligands coordinated *via* the O- and N-atoms and an N-methyl-N-oxo-dithiocarbamato(2-) ligand forming a planar five membered ring with the molybdenum(VI) center (O,S-coordination).

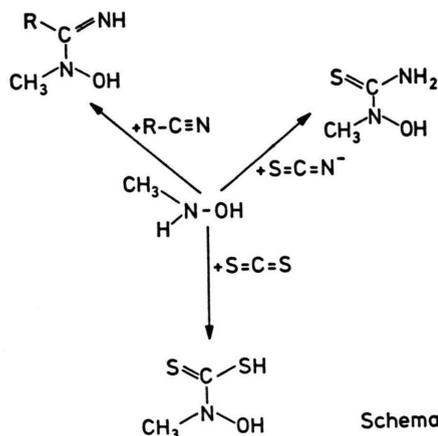
Farblose *cis*-Dioxo-bis(hydroxylamido(1-)-O,N)-molybdän(VI)-Komplexe [1] reagieren mit Thio-cyanationen [2] oder Nitrilen [3] in wäßriger Lösung (pH 6) unter sehr milden Bedingungen in Gegenwart von überschüssigen Hydroxylaminderivaten unter Bildung von roten Komplexen des Molybdän(VI). Die bisher röntgenographisch untersuchten Komplexe dieser Art gehören alle entweder dem Typ I oder II an:



Nach Abspaltung eines Oxo-Liganden wird formal ein zweizähniger Ligand unter Erweiterung der Koordinationszahl von sechs auf sieben gebunden (Typ I); oder es werden zwei zweizählige Liganden gebunden – dann wird zusätzlich ein koordinierter Hydroxylamido-Ligand substituiert. Beide Struk-

turtypen leiten sich von der pentagonalen Bipyramide ab [4].

Die Entstehung der neuen Liganden (Schema) läßt sich verstehen durch nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms des jeweiligen Hydroxylaminderivates am Kohlenstoffatom des SCN^- -Anions bzw. des Nitrils. Es ist ungeklärt, ob dieser Angriff am komplexgebundenen Hydroxylaminderivat erfolgt oder nicht.



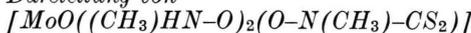
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wiegardt.

0340-5087/81/0300-0289/\$ 01.00/0

Wir berichten hier über die analoge, zweiphasige Reaktion einer wäßrigen Lösung mit N-Methylhydroxylamin und Schwefelkohlenstoff.

Experimentelles

Darstellung von



In einer Emulsion aus 50 ml CS₂ und 5 ml H₂O werden unter Rühren 500 mg [MoO₂((CH₃)HN-O)₂] [1] gegeben. Nach Zugabe von 500 mg N-Methylhydroxylammoniumchlorid wird auf 40 °C erwärmt. Nach etwa 10 min bildet sich ein tiefroter, mikrokristalliner Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P₂O₅ getrocknet wird. Ausbeute: 65% (bezogen auf eingesetzten Mo-Komplex). IR-Spektrum: 3380 (m), 2980 (vs), 2795 (vs), 1470 (vs), 1450 (s), 1410 (m), 1391 (m), 1368 (w), 1200 (m), 1175 (m), 1145 (w), 1090 (w), 1062 (vs), 1020 (vs), 996 (vs), 928 (vs), 900 (m), 870 (m), 640 (s), 620 (vs), 543 (s), 495 (m), 470 (m), 430 (w).

Analyse

Ber. C14,77 H3,41 N12,92 Mo29,5 S19,72,
Gef. C15,0 H3,5 N13,0 Mo29,6 S19,5.

Da es nicht gelang, für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle aus Lösungen des Komplexes in Methanol, Ethanol, Acetonitril oder Aceton zu erhalten, wurde geeignetes Kristallmaterial wie folgt gewonnen:

Das bei der Darstellung von [MoO₂((CH₃)HN-O)₂] [1] anfallende Filtrat (30 ml) wurde mit 20 ml CS₂ unter heftigem Rühren versetzt. Nachdem die beiden Phasen sich wieder getrennt hatten, wurde das Reaktionsgefäß 60 h bei 20 °C erschütterungsfrei stehengelassen. An der Phasengrenzfläche hatten sich dann tiefdunkelrote, gut gewachsene Einkristalle gebildet, deren IR-Spektrum sowie Elementaranalyse identisch mit obigem Produkt waren.

Strukturanalyse

Ein Einkristall (0,7 × 0,5 × 0,8 mm) wurde auf einem Syntex R3 Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung bis 2θ = 60° (θ—2θscan) vermessen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/c mit den Gitterparametern *a* = 1333,2(3), *b* = 814,2(2), *c* = 2179,8(6) pm, β = 105,52(2)° (berechnet aus 25 Reflexen), *Z* = 8. Es wurden 2965 unabhängige Reflexe mit *I* < 1,5σ(*I*) erhalten, die in der üblichen Weise korrigiert wurden. Zusätzlich wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (μ = 14,7 cm⁻¹).

Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-synthesen gelöst, wobei die Positionen aller Atome – mit Ausnahme der H-Atome – bestimmt wurden. Die Lagen der H-Atome der Methylgruppen wurden berechnet (Tetraederwinkel am C, d(CH) = 96 pm) und als starre CH₃-Gruppen verfeinert. Aus einer dann berechneten Differenzfouriersynthese konnten Lageparameter der beiden jeweils an ein N-Atom gebundenen H-Atome des Moleküls I entnommen werden, sie wurden isotrop (*U* = 0,08) mitverfeinert. Für das Molekül II konnten die entsprechenden Positionen nicht gefunden werden. Die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate

Tab. I. Ortsparameter in [MoO((CH₃)HN-O)₂(ON(CH₃)CS₂)].

Molekül I	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mo I	10143,5(6)	1044,9(9)	1583,8(3)
S 10	9364(2)	3346(3)	895(1)
S 11	7507(2)	5423(3)	878(1)
O 10	11078(4)	1040(7)	1192(2)
O 11	8899(4)	1683(7)	1885(2)
O 12	10939(4)	743(7)	2475(2)
O 13	9798(4)	—1288(7)	1618(3)
N 11	8201(5)	2935(8)	1669(3)
N 12	11034(6)	2433(11)	2367(4)
N 13	9250(5)	—778(9)	1001(3)
C 10	8316(6)	3852(10)	1174(4)
C 11	7441(6)	3076(11)	2014(4)
C 12	12131(7)	2900(14)	2481(5)
C 13	9547(7)	—1715(10)	515(4)
H 11	7014(6)	3990(11)	1826(4)
H 11'	7695(6)	3242(11)	2465(4)
H 11''	7036(6)	2085(11)	1933(4)
H 12	12083(7)	4057(14)	2394(5)
H 12'	12539(7)	2386(14)	2233(5)
H 12''	12455(7)	2727(14)	2926(5)
H 13	9163(7)	—1142(10)	141(4)
H 13'	9352(7)	—2853(10)	482(4)
H 13''	10279(7)	—1618(10)	554(4)
H 1	10713(80)	2919(133)	2491(51)
H 2	8603(68)	—634(115)	1059(43)
Molekül II			
Mo 2	3697,6(6)	7175,6(10)	1126,9(3)
S 20	2883(2)	9311(3)	360(1)
S 21	3288(2)	10305(3)	—860(1)
O 20	2887(5)	7849(8)	1548(3)
O 21	4408(4)	6952(6)	441(2)
O 22	3580(5)	4787(7)	1147(3)
O 23	5059(5)	7021(9)	1764(3)
N 21	4267(5)	7882(8)	—104(3)
N 22	2711(5)	5280(8)	658(3)
N 23	4949(6)	8694(10)	1582(3)
C 20	3548(6)	9073(9)	—219(3)
C 21	4919(6)	7331(11)	—504(4)
C 22	1739(7)	4827(12)	781(4)
C 23	4975(10)	9776(14)	2121(5)
H 21	4770(6)	8086(11)	—855(4)
H 21'	4780(6)	6230(11)	—661(4)
H 21''	5639(6)	7425(11)	—272(4)
H 22	1289(7)	5191(12)	383(4)
H 22'	1478(7)	5216(12)	1125(4)
H 22''	1761(7)	3648(12)	788(4)
H 23	4766(10)	10836(14)	1939(5)
H 23'	5689(10)	9817(14)	2367(5)

Alle Werte × 10⁴.

$$T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})].$$

Die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen verfeinert mit einem für alle gemeinsamen, isotropen Temperaturfaktor *U* = 0,07.

ergab mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atomsorte Mo, C, N, O, S und isotropen Temperaturfaktoren für H-Atome einen *R*-Wert von 0,045. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. I zusammengestellt [8]. Die Rechnungen wurden mit

dem SHELX Crystallographic Calculation Program [5] durchgeführt.

Diskussion

In der Elementarzelle befinden sich acht, gut voneinander getrennte, Neutralkomplexe des Molybdäns(VI) vom Typ I. Davon sind je vier kristallographisch unabhängig voneinander; aber innerhalb der Fehlergrenzen sind die Moleküle I und II (siehe

Tab. II. Bindungsabstände [pm].

	Molekül I	Molekül II
Mo1 – S10	245,1(2)	245,4(2)
Mo1 – O10	168,9(6)	168,6(7)
Mo1 – O11	200,9(6)	198,1(6)
Mo1 – O12	196,4(5)	195,2(6)
Mo1 – O13	196,1(6)	197,2(5)
Mo1 – N12	212,5(8)	210,6(6)
Mo1 – N13	210,4(6)	210,0(7)
S10 – C10	171,7(9)	173,7(9)
S11 – C10	168,6(8)	167,9(8)
O11 – N11	137,6(8)	137,9(8)
O12 – N12	140,7(10)	140,6(8)
O13 – N13	141,1(8)	141,5(10)
N11 – C10	135,4(11)	133,9(10)
N11 – C11	141,7(12)	145,7(12)
N12 – C12	146,7(13)	144,0(12)
N13 – C13	144,4(12)	146,0(13)

Tabn. II und III) identisch. Abb. 1 zeigt die Struktur eines derartigen Moleküls.

Jedes Molybdän(VI)-Zentrum ist also von zwei N-Methylhydroxylamido(1-)-Liganden (über jeweils die O- und N-Atome gebunden), einer Oxo-Gruppe, sowie von dem, zweizähligen Liganden N-Methyl-N-oxo-dithiocarbamat(2-) (O.S-Koordination) umgeben. Es wird die Koordinationszahl sieben erreicht, die Struktur leitet sich von der pentagonalen Bi-

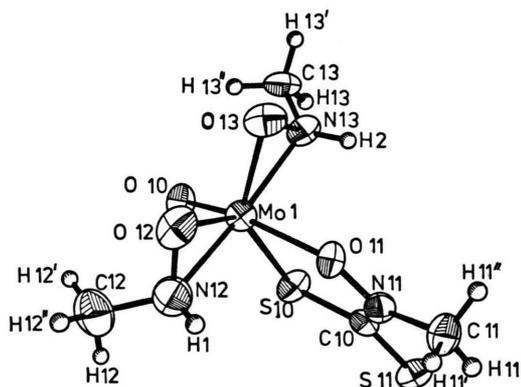


Abb. 1. Die Struktur des Komplexes $[\text{MoO}((\text{CH}_3)\text{HN}-\text{O})_2(\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CS}_2)]$.

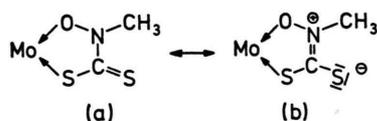
Tab. III. Bindungswinkel [°C].

	Molekül I	Molekül II
O10 – Mo1 – S10	86,6(2)	84,8(2)
O11 – Mo1 – S10	75,6(2)	76,4(2)
O12 – Mo1 – S10	136,9(2)	134,2(2)
O13 – Mo1 – S10	134,3(1)	132,9(2)
N12 – Mo1 – S10	98,0(2)	94,8(2)
N13 – Mo1 – S10	95,2(2)	93,2(2)
O11 – Mo1 – O10	162,1(2)	161,2(2)
O12 – Mo1 – O10	102,9(2)	104,2(3)
O13 – Mo1 – O10	103,3(3)	103,9(3)
N12 – Mo1 – O10	94,5(3)	95,4(3)
N13 – Mo1 – O10	93,9(3)	95,4(3)
O12 – Mo1 – O11	89,1(2)	89,0(3)
O13 – Mo1 – O11	90,8(2)	89,4(3)
N12 – Mo1 – O11	86,1(3)	85,9(3)
N13 – Mo1 – O11	89,7(2)	86,1(3)
O13 – Mo1 – O12	84,9(2)	89,1(3)
N12 – Mo1 – O12	40,0(3)	40,3(2)
N13 – Mo1 – O12	125,3(2)	129,4(3)
N12 – Mo1 – O13	124,8(3)	129,2(3)
N13 – Mo1 – O13	40,4(2)	40,5(3)
N13 – Mo1 – N12	164,7(3)	167,1(3)
N12 – O12 – Mo1	76,2(4)	75,7(4)
N13 – O13 – Mo1	75,3(4)	74,6(4)
O12 – N12 – Mo1	63,8(4)	64,0(3)
C12 – N12 – Mo1	126,3(7)	125,1(6)
C12 – N12 – O12	110,8(7)	112,7(6)
O13 – N13 – Mo1	64,3(3)	64,9(4)
C13 – N13 – Mo1	126,4(6)	125,4(7)
C13 – N13 – O13	111,8(6)	112,1(7)
C10 – S10 – Mo1	102,6(3)	101,4(3)
S11 – C10 – S10	123,0(5)	120,4(5)
N11 – C10 – S10	115,3(6)	115,1(6)
N11 – C10 – S11	121,7(6)	124,5(6)
C10 – N11 – O11	118,0(7)	119,0(7)
C11 – N11 – O11	113,2(6)	112,4(6)
C11 – N11 – C10	128,8(7)	128,5(7)
N11 – O11 – Mo1	128,5(5)	128,2(4)

pyramide ab [4]. Dabei besetzen die beiden Hydroxylamido-Liganden wegen des günstigen „Chelatbisses“ ($\angle \text{O}-\text{Mo}-\text{N} = 40^\circ$) vier äquatoriale Positionen [2]. Die axiale Lage in *trans*-Stellung zum Oxo-Sauerstoff wird durch das Sauerstoffatom des neuen Liganden besetzt, während ein Schwefelatom die verbliebene, fünfte äquatoriale Lage besetzt. Dies ist so, weil immer der relativ schwächste π -Donator *trans* zur Mo=O-Gruppe in diesen Komplexen gebunden wird [6]. Der sehr kurze Mo=O-Bindungsabstand von 169 pm deutet auf eine größere Bindungsordnung als zwei hin (Tab. II) [7]; er ist kürzer als in der Ausgangsverbindung *cis*-Dioxobis(N-methylhydroxylamido(1-)-O.N)molybdän(VI) (171 pm), obwohl durch die Erhöhung der Koordinationszahl von sechs auf sieben ganz allgemein eine geringfügige Ausdehnung aller Bindungslängen wegen der sterisch größeren, gegenseitigen Behinde-

rung aller Liganden erwartet werden kann. Dies ist hier nicht der Fall: Alle Bindungslängen und -winkel der koordinierten Hydroxylamido-Liganden sind innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Strukturen [1] gleich geblieben.

Der Ligand N-Methyl-N-oxo-dithiocarbamat bildet mit dem Mo(VI)-Zentrum einen fast ebenen Fünfring. Es können keine Hinweise für eine Elektronendelokalisierung über den Ring unter Einschluß des Molybdäns gefunden werden. Der Mo–O- bzw. Mo–S-Abstand ist typisch für Einfachbindungen dieser Art [2]. Die mesomeren Grenzformeln (a) und vor allem (b) genügen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Ring:



Der Abstand C10–N11 ist mit 135 pm deutlich kürzer als der Abstand N11–C11 mit 144 pm einer typischen N–C-Einfachbindung. Die beiden C–S-Abstände C10–S10 und C10–S11 unterscheiden sich nur um etwa 5 pm. Der Mittelwert (~170 pm) liegt etwa zwischen den Werten für eine reine C–S-Einfach- bzw. Doppelbindung.

Der Ligand kann als Dianion der N-Methyl-N-hydroxyldithiocarbaminsäure, die im freien Zustand noch unbekannt ist, aufgefaßt werden. Dieser Ligand entsteht in einer Zweiphasenreaktion aus N-Methylhydroxylamin und Schwefelkohlenstoff (Schema).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber u. B. Prikner, *Angew. Chem.* **91**, 582 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 548 (1979).
- [2] K. Wieghardt, W. Holzbach, E. Hofer, J. Weiss u. B. Nuber, *Inorg. Chem.* **19**, 2927 (1980).
- [3] K. Wieghardt, W. Holzbach, E. Hofer u. J. Weiss, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] M. G. B. Drew, in S. J. Lippard (ed.): *Progress in Inorganic Chemistry* Vol. 23, S. 103, Wiley and Sons, New York 1977.
- [5] G. M. Sheldrick, *SHELX Crystallographic Calculation Program*, University of Göttingen 1979.
- [6] R. J. Butcher, B. R. Penfold u. E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 668.
- [7] F. A. Schroeder, *Acta Crystallogr.* **31 B**, 2294 (1975).
- [8] Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden sowie der anisotropen Temperaturfaktoren können auf Anforderung von K. Wieghardt erhalten werden.