

- BRADLEY, D. C., MEHROTRA, R. C. & GAUR, D. P. (1978). *Metal Alkoxides*. Londres: Academic Press.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- CHILSHOLM, M. H. & ROTHWELL, I. P. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, édité par G. WILKINSON, Tome 2, pp. 335–364. New York: Pergamon Press.
- GRADEFF, P. S., SCHREIBER, F. G. & MAUERMANN, H. (1986). *J. Less-Common Met.* **126**, 335–338.
- HUBERT-PFALZGRAF, L. G. (1987). *Nouv. J. Chim.* **11**, 663–675.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- KLEIN, L. C., (1988). Editeur. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*. Park Ridge, New Jersey, E.-U: Noyes Publications.
- LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHEZ, C. (1988). *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- PONCELET, O., SARTAIN, W. J., HUBERT-PFALZGRAF, L. G., FOLTING, K. & CAULTON, K. G. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 263–267.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 1422–1424

## Struktur des dimeren Diazenato-Hydrazido-Komplexes ( $\mu$ -OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Mo{NNC(O)SCH<sub>3</sub>}{H<sub>2</sub>NNC(O)SCH<sub>3</sub>}(ON{C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>})<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

VON VOLKER SCHRENK UND RAINER MATTES

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, 4400 Münster,  
Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 11. Oktober 1989; angenommen am 30. November 1989)

**Abstract.** Di- $\mu$ -methoxo-bis{(diethylhydroxylaminato-*O,N*)[1-diazenyl-1-(methylthio)methanonato-*N*]}[1-hydrazono-1-(methylthio)methanolato-*O,N*]}molybdenum(IV)}, [Mo<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NO)<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>OS)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>], *M<sub>r</sub>* = 846.1, triclinic, *P*1̄, *a* = 8.599 (3), *b* = 9.772 (3), *c* = 11.550 (4) Å,  $\alpha$  = 104.83 (3),  $\beta$  = 102.53 (3),  $\gamma$  = 110.74 (2)°, *V* = 825 Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, *D<sub>m</sub>* = 1.74, *D<sub>x</sub>* = 1.70 g cm<sup>-3</sup>, Mo *K* $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $\mu$  = 0.104 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 432, *T* = 140 K, *R* = 0.021 for 3362 independent observed reflexions. In the centrosymmetrical dimer each Mo atom is coordinated by two bridging methoxy groups, a diazenato(1-), a hydrazido(1-) and a hydroxylaminato(1-) ligand. The latter two act as N, O chelates, thus forming five- and three-membered rings, respectively. The MoNN unit of the diazenato ligand is approximately linear with Mo—N and N—N distances of 1.747 (2) and 1.271 (3) Å.

**Einleitung.** Organoderivate des Hydrazins gehen mit Oxomolybdän(VI)-Verbindungen Reaktionen zu Diazenato- und Hydrazido-Komplexen ein (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987a; Kang, Liu, Shaikh, Nicholson & Zubietta, 1989; Fitzroy, Fallon & Murray, 1989). Wir haben die Reaktionen von S- und O-Alkyldithiocarbazaten mit Dioxomolybdän-komplexen [MoO<sub>2</sub>(LL)<sub>2</sub>] [LL = S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub><sup>-</sup>, ONR<sub>2</sub><sup>-</sup>,

acetylaceton(acac)] ausführlich untersucht und dabei gemischte Diazenato-Hydrazido-Komplexe erhalten, bei denen der Hydrazido(1-)-Ligand 'end on', 'side on' oder als *N,O*-Chelat koordiniert ist (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987b,c). Die Titelverbindung, ( $\mu$ -OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Mo{NNC(O)SCH<sub>3</sub>}-{H<sub>2</sub>NNC(O)SCH<sub>3</sub>}{ON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>, di- $\mu$ -methoxo-bis{(diethylhydroxylamido-*O,N*)[1-hydrazono-1-(methylthio)methanolato-*O,N*]}[1-diazenyl-1-(methylthio)methanonato-*N*]molybdän}, entsteht bei der Umsetzung von [MoO<sub>2</sub>{ON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> mit NH<sub>2</sub>NHC(O)SCH<sub>3</sub> in Methanol. Die Kristallstrukturanalyse sollte Auskunft über die Bindungsweise des Hydrazido-Liganden geben. Über eine vorläufige, wenig genaue Strukturuntersuchung haben wir bereits kurz berichtet (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987a).

**Experimentelles.** Darstellung der Titelverbindung nach Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk (1987c). Umkristallisation aus Methanol:Dichlormethan (3:1) bei 248 K. Dichte mit Schwebemethode, Kristallgröße 0,2 × 0,2 × 0,25 mm. Kristall in Lindemannkapillare; Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Graphit-monochromator, Mo *K* $\alpha$ -Strahlung. Gitterkonstanten aus 15 Reflexen (20,7 < 2 $\theta$  < 32,1°); 3628 Reflexe gemessen (2 $\theta$ <sub>max</sub> = 54°, 0 ≤ *h* ≤ 10, -12 ≤ *k* ≤ 11, -14 ≤ *l* ≤ 12) davon 3362 (93%) mit *I* ≥

Tabelle 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
Mo	598 (1)	4586 (1)	3686 (1)	11 (1)
S(1)	2050 (1)	531 (1)	2968 (1)	21 (1)
S(2)	5807 (1)	7902 (1)	2136 (1)	24 (1)
O(1)	-852 (2)	3564 (2)	4840 (1)	13 (1)
O(2)	-1645 (2)	4744 (2)	2844 (1)	16 (1)
O(3)	707 (2)	2485 (2)	3040 (1)	16 (1)
O(4)	4331 (2)	5001 (2)	2104 (2)	33 (1)
N(1)	3078 (2)	6697 (2)	2738 (2)	18 (1)
N(2)	1999 (2)	5704 (2)	3047 (2)	15 (1)
N(3)	-1588 (2)	3467 (2)	2013 (2)	15 (1)
N(4)	2959 (2)	4773 (2)	5055 (2)	14 (1)
N(5)	3327 (2)	3400 (2)	4693 (2)	16 (1)
C(1)	7095 (3)	7056 (3)	1453 (3)	31 (1)
C(2)	2081 (3)	2362 (2)	3668 (2)	15 (1)
C(3)	-3008 (3)	1943 (2)	1846 (2)	18 (1)
C(4)	-1427 (3)	3688 (3)	812 (2)	21 (1)
C(5)	-4837 (3)	1735 (3)	1181 (2)	26 (1)
C(6)	-627 (4)	2705 (3)	166 (2)	29 (1)
C(7)	4286 (3)	6251 (2)	2312 (2)	18 (1)
C(8)	-958 (3)	2151 (2)	5047 (2)	19 (1)
C(9)	4090 (3)	763 (3)	3987 (3)	26 (1)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tabelle 2. Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ )

Mo—O(1)	2,049 (1)	C(3)—C(5)	1,509 (4)
Mo—O(1')	2,202 (2)	C(4)—C(6)	1,508 (4)
Mo—O(2)	2,041 (2)	N(1)—N(2)	1,271 (3)
Mo—O(3)	2,040 (2)	N(1)—C(7)	1,394 (3)
Mo—N(2)	1,747 (2)	O(4)—C(7)	1,200 (3)
Mo—N(3)	2,086 (1)	S(2)—C(7)	1,773 (2)
Mo—N(4)	2,203 (2)	S(2)—C(1)	1,797 (3)
Mo—Mo'	3,408 (1)	N(4)—N(5)	1,465 (3)
O(1)—C(8)	1,436 (3)	N(5)—C(2)	1,282 (2)
O(2)—N(3)	1,390 (2)	O(3)—C(2)	1,308 (3)
N(3)—C(3)	1,486 (2)	S(1)—C(2)	1,753 (2)
N(3)—C(4)	1,485 (3)	S(1)—C(9)	1,788 (3)
O(1)—Mo—O(2)	82,2 (1)	C(6)—C(4)—N(3)	112,2 (2)
O(1)—Mo—O(1')	73,5 (1)	Mo—O(1)—Mo'	106,5 (1)
O(1)—Mo—O(3)	150,0 (1)	Mo—O(1)—C(8)	119,1 (1)
O(1)—Mo—N(2)	96,7 (1)	C(8)—O(1)—Mo'	124,5 (1)
O(1)—Mo—N(3)	121,5 (1)	Mo—N(2)—N(1)	171,0 (1)
O(1)—Mo—N(4)	83,4 (1)	N(2)—N(1)—C(7)	115,5 (2)
O(2)—Mo—N(3)	39,3 (1)	S(2)—C(7)—O(4)	125,1 (2)
O(2)—Mo—O(3)	118,0 (1)	S(2)—C(7)—N(1)	107,2 (2)
O(2)—Mo—N(2)	98,2 (1)	O(4)—C(7)—N(1)	127,8 (2)
O(3)—Mo—N(4)	73,6 (1)	C(1)—S(2)—C(7)	100,5 (1)
N(2)—Mo—N(4)	88,2 (1)	Mo—N(4)—N(5)	114,1 (1)
N(2)—Mo—O(1')	168,9 (1)	Mo—O(3)—C(2)	117,1 (1)
Mo—O(2)—N(3)	72,1 (1)	N(4)—N(5)—C(2)	108,3 (2)
Mo—N(3)—O(2)	68,6 (1)	N(5)—C(2)—O(3)	126,6 (2)
O(2)—N(3)—C(3)	112,5 (2)	N(5)—C(2)—S(1)	121,2 (2)
O(2)—N(3)—C(4)	112,2 (2)	O(3)—C(2)—S(1)	112,1 (1)
C(3)—N(3)—C(4)	115,1 (1)	C(2)—S(1)—C(9)	101,2 (1)
C(5)—C(3)—N(3)	113,2 (2)		

Symmetricoperator: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ .

1,96 $\sigma(I)$ . Ein Standardreflex, Schwankung  $< 2\%$ ; empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan); Transmissionfaktoren 0,892 bis 0,803. Anwendung der Schweratommethode (Pattersonfunktion). Alle H-Atome lokalisiert. Kleinste-Quadrate Verfeinerung (274 Parameter) mit anisotropen Temperatur-

faktoren außer H-Atomen;  $\sum w|\Delta F|^2$  minimalisiert. Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma(F_o^2) + 0,0005F_o^2$ .  $R = 0,021$ ,  $wR = 0,024$ ;  $S = 1,14$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,04$ ; Maxima und Minima in abschließender Differenz-Fouriersynthese  $-0,2, 0,3 e \text{\AA}^{-3}$ ; keine Extinktionskorrektur. Programme und Atomformfaktoren aus *SHELXTL* (Sheldrick, 1981).\*

**Diskussion.** Tabelle 1 enthält die Atomparameter, Tabelle 2 wichtige Abstände und Winkel. Die Mo-atome sind siebenfach, verzerrt pentagonal bipyramidal koordiniert (Fig. 1). Die pentagonale Ebene wird aus den Sauerstoff- und Stickstoffatomen der als *N,O*-Chelate gebundenen Hydroxylaminato(1-) und Hydrazido(1-)-Liganden und einer Methoxygruppe gebildet. Der Diazenato(1-)-Ligand und die andere Methoxygruppe besetzen die axialen Positionen. Die Längen der Mo—OCH<sub>3</sub>-Brückenbindungen werden durch den von der Mo—N-(Diazenato)-Bindung ausgehenden *trans*-Effekt beeinflusst: die Länge der äquatorialen Bindung — sie steht in *cis*-Stellung zur genannten Mo—N-Bindung — beträgt Mo—O(1) = 2,049 (1), die der *trans*-stehenden Bindung dagegen Mo—O(1') = 2,202 (2) Å. Auch die Mo—N-Bindungen unterscheiden sich je nach der Art des Liganden beträchtlich: Mehrfachbindungscharakter besitzt die Bindung des Diazenato-Liganden Mo—N(2) mit 1,747 (2) Å; als kovalente Einfachbindung zu bezeichnen ist die Bindung des Hydroxylaminato-Liganden Mo—N(3) mit 2,086 (1) Å. Mo—N(4), die Bindung zum Hydrazido-Liganden NH<sub>2</sub>NC(O)SCH<sub>3</sub>, ist mit 2,203 (2) Å relativ lang. Auch die weiteren Bindungsabstände innerhalb des NNCO-Gerüsts des

\* Die Listen der Strukturparameter, der anisotropen Temperaturfaktoren und die Parameter der H-Atome sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52821: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

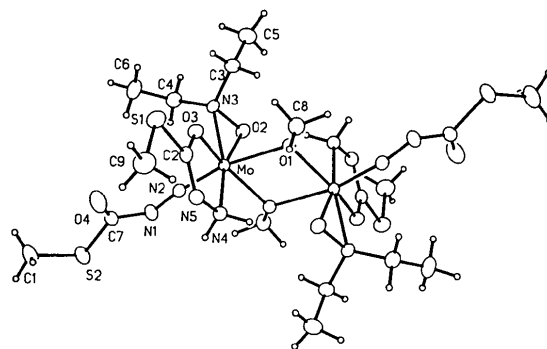


Fig. 1. Struktur von  $(\mu\text{-OCH}_3)_2[\text{Mo}\{\text{NNC}(\text{O})\text{SCH}_3\}\{\text{H}_2\text{NNC}(\text{O})\text{SCH}_3\}\{\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]_2$  (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Diazeno- und des Hydrazido-Liganden unterscheiden sich. Sie entsprechen dabei den Valenzschreibweisen Mo=N=N—C=O (Diazeno-Ligand) bzw. Mo—N=N—C—O—(Mo) (Hydrazido-Ligand). Ein besonders charakteristischer Unterschied besteht im N—N-Abstand dieser Liganden. Er beträgt im Diazeno-Ligand [N(1)—N(2)] 1,271 (3) Å und im Hydrazido(1-)-Ligand [N(4)—N(5)] 1,465 (3) Å. Diazeno- und Hydrazido(1-)-Liganden sind sehr wahrscheinlich Zwischenstufen bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung. Beide Wasserstoffatome des Hydrazido(1-)-Liganden befinden sich eindeutig am endständigen Stickstoffatom N(4). Die Bindungsparameter des Hydroxylaminato-Liganden zeigen keine Besonderheiten. Zwischen den beiden Molybdänatomen besteht keine Wechselwirkung. Sie besitzen formal die Oxidationszahl +IV. Der Mo—Mo-Abstand beträgt 3,408 (1) Å.

Die Titelverbindung ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel für die chelatartige Bindung

eines Hydrazido(1-)-Liganden, der über keine Thiocarbonyl-Gruppe verfügt. Von Acyl-Hydrazinen abgeleitete Hydrazido-Liganden sind üblicherweise 'side on' (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987b) oder 'end on' gebunden (Fitzroy, Frederiksen, Murray & Snow, 1985).

#### Literatur

- FITZROY, M. D., FALLON, G. D. & MURRAY, K. S. (1989). *Inorg. Chim. Acta*, **157**, 187–194.  
 FITZROY, M. D., FREDERIKSEN, J. M., MURRAY, K. S. & SNOW, M. R. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 3265–3270.  
 KANG, H., LIU, SH., SHAIKH, SH. N., NICHOLSON, T. & ZUBIETA, J. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 920–233.  
 MATTES, R., SCHOLAND, H., MIKLOWEIT, U. & SCHRENK, V. (1987a). *Chem. Ber.* **120**, 783–787.  
 MATTES, R., SCHOLAND, H., MIKLOWEIT, U. & SCHRENK, V. (1987b). *Z. Naturforsch. Teil B*, **42**, 589–598.  
 MATTES, R., SCHOLAND, H., MIKLOWEIT, U. & SCHRENK, V. (1987c). *Z. Naturforsch. Teil B*, **42**, 599–604.  
 SHELDRICK, G. M. (1981). *Nicolet SHELXTL Operations Manual*. Revision 3. Nicolet XRD Corporation, Cupertino, California, USA.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 1424–1426

## A Structural Study of Trichloro(tetrahydrofuran)iron(III)

BY F. A. COTTON,\* RUDY L. LUCK AND KYUNG-AE SON

*Department of Chemistry and Laboratory for Molecular Structure and Bonding, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA*

(Received 24 July 1989; accepted 27 November 1989)

**Abstract.** Trichloro(tetrahydrofuran)iron(III), [Fe(Cl)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)], *M<sub>r</sub>* = 234.3, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*m*, *a* = 6.288 (1), *b* = 10.360 (2), *c* = 7.477 (2) Å, β = 106.05 (2)°, *V* = 468.1 (2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>x</sub>* = 1.662 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 24.071 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 234, *T* = 292 K, *R* = 0.051 for 790 (*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup> > 3σ*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup>) reflections. The molecule has tetrahedral stereochemistry, with a crystallographic mirror plane. The average Fe—Cl distance is 2.154 [2] Å, where [ ] signify the e.s.d., viz. [(ΣΔ<sub>i</sub><sup>2</sup>)/*n*(*n* - 1)]<sup>1/2</sup>. The average Cl—Fe—Cl and Cl—Fe—O angles are 112.6 [11] and 106.7 [9]°, respectively.

**Introduction.** While many transition-metal chlorides are too insoluble to be used effectively as starting materials in syntheses, they can first be converted to their tetrahydrofuran (THF) adducts, which are then synthetically useful (Fackler, 1982). This is particularly true of metal trichlorides, and for several of

these the THF adducts are of the general formula *MCl*<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>. The crystal structures of the following have been reported: *MCl*<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, *M* = Sc, Ti, V and Cr (Cotton, Duraj, Powell & Roth, 1986, and references therein).

We and others (Walker & Poli, 1989a) have recently been interested in the formation of phosphine complexes of iron(III) and, accordingly, contemplated the use of a FeCl<sub>3</sub>(THF)<sub>*n*</sub> compound as a starting material. The literature contains a description of one such compound, the monoadduct, FeCl<sub>3</sub>(THF) (Benner & Root, 1972). Out of curiosity about the authenticity of this claim, we have prepared the compound and determined its structure. It is obtainable in exactly the manner described and is, indeed, a tetrahedral, molecular compound.

**Experimental.** The complex was prepared by the published procedure (Benner & Root, 1972) and crystals suitable for X-ray study were obtained by sublimation. One of irregular geometry of dimen-

\* To whom correspondence should be addressed.