

Journal of Organometallic Chemistry, 353 (1988) 65–71
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Die Kristall- und Molekülstruktur von (η^2 -Benzylidenanilin)bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän, einem Molybdänocen-Komplex mit side-on-gebundenem Imin

Jun Okuda *, Gerhard E. Herberich,

*Institut für Anorganische Chemie der RWTH-Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen
(Bundesrepublik Deutschland)*

Eleonore Raabe und Ivan Bernal

Department of Chemistry, University of Houston, 4800 Calhoun, Houston, Texas 77004 (U.S.A.)

(Eingegangen den 4. März 1988)

Abstract

A single-crystal X-ray diffraction study of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ has confirmed that the imine ligand is bonded in an η^2 -fashion via the CN double bond to the bent metallocene unit of molybdenocene. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ (no. 14) with cell dimensions of a 10.102(2), b 25.544(6), c 14.590(3) Å, β 105.47(2) $^\circ$, V 3628 Å 3 , and D_c 1.48 g cm $^{-3}$ ($Z = 8$).

Zusammenfassung

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ hat bestätigt, dass der Imin-Ligand an der gewinkelten Metallocen-Einheit des Molybdänocens dihapto-koordiniert ist. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Zellgrößen a 10.102(2), b 25.544(6), c 14.590(3) Å, β 105.47(2) $^\circ$, V 3628 Å 3 , and D_c 1.48 g cm $^{-3}$ ($Z = 8$).

Einleitung

Das dem Chromocen homologe Metallocen des Molybdäns, das Molybdänocen, ist als 16-Elektronen-Fragment in der Lage, eine Vielzahl verschiedener Zweielektronen-Liganden aufgrund seiner ausgeprägten π -Rückbindungsfähigkeit zu koordinieren. So lassen sich ausser Olefinen [1] auch Acetylene [2], Heteroolefine [3,4], Nitrile [5] und Heteroallene [4,6] an der gewinkelten Metallocen-Einheit

* Neue Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (Bundesrepublik Deutschland).

komplexieren. Strukturelle Informationen über die Komplexe vom Typ Cp_2MoL ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) liegen bislang vor für $\text{L} =$ substituierte Acetylene [7], Formaldehyd [4], Acetonitril [8] und Kohlenstoffdioxid [4]. In diesen Verbindungen ist jeweils die side-on-Koordination der betreffenden Liganden am zweiwertigen Molybdänatom nachgewiesen worden. Wir haben unlängst mit dem (*Z*)-Stilben-Komplex des Molybdänocens $\text{Cp}_2\text{Mo}[(\text{Z})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCHC}_6\text{H}_5]$ eine synthetisch ergiebige Quelle für das Molybdänocen gefunden [2] und unter anderem auch einen Komplex des Benzylidenanilins, eines Azaolefins, dargestellt. Um auch die hier erwartete side-on-Koordination des Imins eindeutig belegen zu können, haben wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ angefertigt und berichten im folgenden über die Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elementarzelle der Titelverbindung enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Es liegen keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen vor. In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten und in Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel zusammengestellt. Figur 1 zeigt die Ansicht eines der Moleküle.

Das Molekül besteht aus einer gewinkelten Metallocen-Einheit Cp_2Mo und einem über die beiden Atome der CN-Funktion daran gebundenen Aldimin-Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5$. Die Struktur des Molybdänocen-Fragments stimmt weitgehend mit den Strukturen gewinkelter Metallocene mit niedervalentem Metallzentrum überein [9]. Die Mittelwerte der $\text{Mo-C}(\text{Ring})$ -Abstände betragen 2.306(6) bzw. 2.295(6) Å, und die beiden Cyclopentadienyl-Ringe können als planar angesehen werden (grösste Auslenkung bei C(12) bzw. C(22) mit 2.341(6) Å. Die Normalen, die die Mittelpunkte der Fünfringliganden mit dem Zentralatom verbinden, bilden einen Winkel von 136° . Die beiden Phenyl-Ringe des Imin-Liganden sind zueinander *trans*-ständig angeordnet und wie im Falle typischer σ -Donator- π -Acceptor-Liganden mit zwei Koordinationsstellen wie Olefine ("single faced π -acceptor") nicht mehr in der von den drei Atomen C(1), H(1) und N(1) bzw. C(2), H(2) und N(2) aufgespannten Ebene befindlich. Dies ist eine Konsequenz der Umhybridisierung der Imin-Kohlenstoff- bzw. -Stickstoffatome von sp^2 nach sp^3 und ist mit der Betrachtungsweise des Imin-Komplexes als ein Metallaziridin **A** voll in Einklang. Für eine solche Beschreibung spricht ebenfalls die Pyramidalisierung des Imin-Stickstoffatoms im Gegensatz zu einer planaren Konfiguration (Winkelsumme 335°) sowie eine im Vergleich zum freien Imin um etwa 0.07 Å aufgeweitete CN-Bindung von 1.386(7) bzw. 1.350(8) Å. Dieser Wert ist vergleichbar

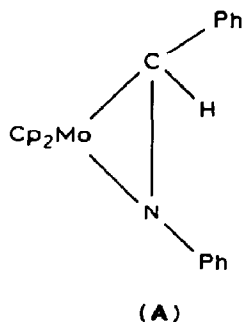


Tabelle 1

Atomkoordinaten mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z
Mo(1)	0.21282(9)	0.03060(3)	0.18241(6)
N(1)	0.1971(7)	0.0059(3)	0.3149(5)
C(1)	0.0639(9)	0.0000(4)	0.2585(6)
C(10)	0.291(1)	0.1123(4)	0.2283(7)
C(11)	0.271(1)	0.1099(4)	0.1296(7)
C(12)	0.133(1)	0.1025(4)	0.0834(7)
C(13)	0.0598(9)	0.1009(4)	0.1514(7)
C(14)	0.158(1)	0.1081(4)	0.2399(6)
C(15)	0.203(1)	-0.0548(4)	0.1233(7)
C(16)	0.327(1)	-0.0492(3)	0.1941(7)
C(17)	0.409(1)	-0.0119(4)	0.1694(7)
C(18)	0.333(1)	0.0064(4)	0.0776(6)
C(19)	0.206(1)	-0.0192(4)	0.0503(6)
C(30)	0.2330(9)	0.0284(3)	0.4048(6)
C(31)	0.366(1)	0.0440(4)	0.4454(7)
C(32)	0.407(1)	0.0640(5)	0.5350(7)
C(33)	0.315(1)	0.0691(4)	0.5876(7)
C(34)	0.184(1)	0.0548(5)	0.5488(6)
C(35)	0.140(1)	0.0322(4)	0.4594(6)
C(40)	-0.0002(9)	-0.0528(4)	0.2449(5)
C(41)	0.064(1)	-0.0963(4)	0.2946(6)
C(42)	0.001(1)	-0.1444(4)	0.2800(7)
C(43)	-0.123(1)	-0.1510(4)	0.2183(8)
C(44)	-0.190(1)	-0.1072(5)	0.1704(7)
C(45)	-0.127(1)	-0.0596(4)	0.1846(7)
Mo(2)	0.14568(8)	0.26300(3)	0.37948(5)
N(2)	0.0298(7)	0.2494(3)	0.4729(5)
C(2)	0.032(1)	0.3022(4)	0.4708(6)
C(20)	0.1094(9)	0.2447(4)	0.2213(6)
C(21)	0.107(1)	0.2983(4)	0.2281(6)
C(22)	-0.006(1)	0.3118(4)	0.2608(6)
C(23)	-0.0694(9)	0.2658(4)	0.2759(6)
C(24)	0.001(1)	0.2239(4)	0.2519(6)
C(25)	0.3622(9)	0.2406(4)	0.3742(7)
C(26)	0.323(1)	0.2057(4)	0.4362(7)
C(27)	0.312(1)	0.2317(4)	0.5130(6)
C(28)	0.339(1)	0.2832(4)	0.5018(7)
C(29)	0.371(1)	0.2893(4)	0.4156(8)
C(50)	-0.0799(8)	0.2162(4)	0.4742(6)
C(51)	-0.076(1)	0.1621(4)	0.4614(6)
C(52)	-0.184(1)	0.1321(4)	0.4665(7)
C(53)	-0.300(1)	0.1529(5)	0.4841(7)
C(54)	-0.303(1)	0.2049(6)	0.4970(7)
C(55)	-0.195(1)	0.2378(4)	0.4920(6)
C(60)	0.0898(9)	0.3322(4)	0.5550(6)
C(61)	0.113(1)	0.3105(4)	0.6454(7)
C(61)	0.113(1)	0.3105(4)	0.6454(7)
C(62)	0.160(1)	0.3431(4)	0.7247(7)
C(63)	0.182(1)	0.3939(4)	0.7156(7)
C(64)	0.157(1)	0.4162(4)	0.6274(7)
C(65)	0.108(1)	0.3858(4)	0.5485(6)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

Mo(1)–N(1)	2.080(5)	Mo(2)–N(2)	2.049(5)
Mo(1)–C(1)	2.236(6)	Mo(2)–C(2)	2.217(5)
Mo(1)–C(10)	2.269(6)	Mo(2)–C(20)	2.286(5)
Mo(1)–C(11)	2.300(6)	Mo(2)–C(21)	2.321(6)
Mo(1)–C(12)	2.341(6)	Mo(2)–C(22)	2.341(6)
Mo(1)–C(13)	2.333(6)	Mo(2)–C(23)	2.293(6)
Mo(1)–C(14)	2.274(5)	Mo(2)–C(24)	2.268(6)
Mo(1)–C(15)	2.339(5)	Mo(2)–C(25)	2.282(6)
Mo(1)–C(16)	2.328(5)	Mo(2)–C(26)	2.287(6)
Mo(1)–C(17)	2.308(6)	Mo(2)–C(27)	2.346(6)
Mo(1)–C(18)	2.274(6)	Mo(2)–C(28)	2.326(6)
Mo(1)–C(19)	2.295(5)	Mo(2)–C(29)	2.291(6)
N(1)–C(1)	1.386(7)	N(2)–C(2)	1.350(8)
N(1)–C(30)	1.389(7)	N(2)–C(50)	1.401(8)
C(1)–C(40)	1.487(8)	C(2)–C(60)	1.434(8)
C(1)–H(1)	0.92(5)	C(2)–H(2)	0.99(5)
C(10)–C(11)	1.401(8)	C(20)–C(21)	1.372(8)
C(10)–C(14)	1.401(8)	C(20)–C(24)	1.390(8)
C(11)–C(12)	1.389(9)	C(21)–C(22)	1.389(9)
C(12)–C(13)	1.390(8)	C(22)–C(23)	1.386(8)
C(13)–C(14)	1.416(8)	C(23)–C(24)	1.385(8)
C(15)–C(19)	1.408(8)	C(25)–C(29)	1.376(9)
C(15)–C(16)	1.405(8)	C(25)–C(26)	1.402(9)
C(16)–C(17)	1.386(8)	C(26)–C(27)	1.332(8)
C(17)–C(18)	1.432(8)	C(27)–C(28)	1.361(9)
C(18)–C(19)	1.395(8)	C(28)–C(29)	1.386(9)
N(1)–Mo(1)–C(1)	37.2(2)	N(2)–Mo(2)–C(2)	36.6(2)
Mo(1)–N(1)–C(1)	77.5(3)	Mo(2)–N(2)–C(2)	78.5(4)
Mo(1)–N(1)–C(30)	133.4(4)	Mo(2)–N(2)–C(50)	135.0(4)
C(1)–N(1)–C(30)	125.0(5)	C(2)–N(2)–C(50)	128.5(6)
Mo(1)–C(1)–N(1)	65.2(3)	Mo(2)–C(2)–N(2)	64.9(3)
Mo(1)–C(1)–C(40)	125.3(4)	Mo(2)–C(2)–C(60)	126.7(5)
Mo(1)–C(1)–H(1)	104(4)	Mo(2)–C(2)–H(2)	105(3)
N(1)–C(1)–C(40)	119.8(6)	Mo(2)–C(2)–C(60)	121.3(6)
N(1)–C(1)–H(1)	117(4)	N(2)–C(2)–H(2)	111(3)
C(40)–C(1)–H(1)	116(4)	C(60)–C(2)–H(2)	117(3)
C(11)–C(10)–C(14)	103.9(6)	C(21)–C(20)–C(24)	109.2(6)
C(10)–C(11)–C(12)	110.8(6)	C(20)–C(21)–C(22)	107.8(6)
C(11)–C(12)–C(13)	108.4(6)	C(21)–C(22)–C(23)	107.5(6)
C(12)–C(13)–C(14)	105.5(5)	C(22)–C(23)–C(24)	108.8(5)
C(10)–C(14)–C(13)	111.3(5)	C(20)–C(24)–C(23)	106.7(6)
C(16)–C(15)–C(19)	107.2(5)	C(26)–C(25)–C(29)	106.6(6)
C(15)–C(16)–C(17)	111.0(6)	C(25)–C(26)–C(27)	109.0(6)
C(16)–C(17)–C(18)	105.3(6)	C(26)–C(27)–C(28)	108.5(6)
C(17)–C(18)–C(19)	109.7(6)	C(27)–C(28)–C(29)	108.6(6)
C(15)–C(19)–C(18)	106.8(6)	C(25)–C(29)–C(28)	107.2(6)

mit dem CN-Bindungsabstand der in der Literatur noch sehr seltenen η^2 -Imin-Komplex: In $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2[\eta^2\text{-(CF}_3)_2\text{CNCH}_3]$ [10] beträgt er 1.39 Å, in $\text{Ti}(\text{OAr})_2[\eta^2\text{-(PhCH}_2)_2\text{CN-t-Bu}]$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) ($\text{Ar} = 2,6\text{-i-PrC}_5\text{H}$) 1.421(7) Å [11] und in $\text{W}(\text{N-t-Bu})[\text{N-t-BuC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_3)[\eta^2\text{-(CH}_3)_2\text{CN-t-Bu}]$ 1.44(2) Å [12]. Für verwandte η^2 -Iminium-Komplexe [13] sowie Verbindungen mit verbrückenden

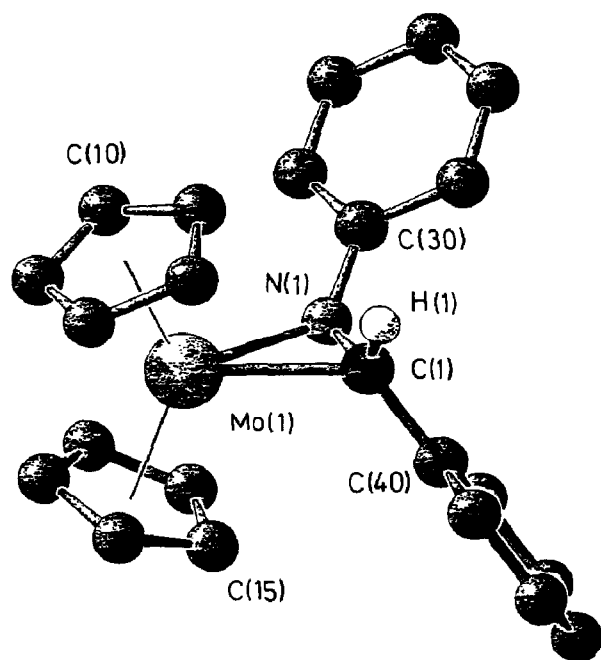


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung eines der beiden Moleküle von $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$.

$\eta^1(\text{N})$: $\eta^2(\text{C},\text{N})$ -Imin-Liganden [13,14] werden ähnliche CN-Bindungslängen angegeben. Der Mo–C(Imin)-Abstand ist mit 2.236(6) bzw. 2.217(6) Å deutlich länger als der Mo–N-Abstand, der 2.080(5) bzw. 2.049(5) Å beträgt, was sich durch den kleineren Atomradius des Stickstoffatoms infolge höherer Elektronegativität zwanglos erklären lässt [15]. Ähnliche Verhältnisse liegen im Formaldehyd-Komplex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ vor. Hier beträgt der Mo–C(Aldehyd)-Abstand 2.152(8) Å, während der Mo–O-Abstand mit 2.056(4) Å um 0.96 Å kürzer ist.

Im Gegensatz zur hier beschriebenen Struktur weist der kationische Molybdän(IV)-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{NH}_3)\{\eta^1\text{-(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)CNH}\}](\text{PF}_6)_2$ einen monohapto-kordinierten Imin-Liganden auf, in dem das Imin-Kohlenstoffatom nicht mehr in bindender Wechselwirkung mit dem Metallzentrum steht [16]. Der CN-Bindungsabstand weicht hier praktisch nicht von dem des freien Imins ab und belegt zusätzlich, dass die Koordination über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms erfolgt. Die side-on-Koordination eines Imins scheint in Übergangsmetall-Komplexen mit π -rückbindungsfähigen elektronenreichen (basischen) Metallfragmenten [17] begünstigt zu sein, während die η^1 -Koordination bei Lewis-sauren Metallzentren, insbesondere in klassischen Metall-Komplexen vom Werner-Typ vorgefunden wird.

Experimenteller Teil

Die Synthese des Komplexes erfolgte gemäss Lit. [3]. Ein dunkelroter Kristall mit den Abmessungen $0.44 \times 0.34 \times 0.32$ mm wurde auf einem automatischen CAD4 Diffraktometer der Fa. Enraf–Nonius mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung vermessen. Nach den Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$

Tabelle 3

Kristallographische Daten

Summenformel	$C_{23}H_{21}NMo$
Molmasse	407.37
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a 10.102(2) Å b 25.544(6) Å c 14.590(3) Å β 105.47(2) ⁰ V 3628 Å ³
Besetzungszahl	$Z = 8$
berechnete Dichte	1.48 g cm ⁻³
Absorption μ	7.17 cm ⁻¹
Messbereich	4 ⁰ $\leq 2\theta \leq 38^0$
Anzahl beob. Reflexe	3055
davon verwendet [$I > 3\sigma(I)$]	2194
verfeinerte Parameter	457
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.029
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0.039
(Einheitsgewichte)	

mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Intensitäten wurden mittels der θ - 2θ -Scan-Technik gemessen. Zur Datenreduktion erfolgte eine Korrektur für Lorentz-, Polarisation- und Absorptionseffekte. Mithilfe der Patterson-Methode wurden die Molybdänatome lokalisiert, während sich die Lagen der Nichtwasserstoffatome aus den Differenz-Fourier-Synthesen ergaben. Anschliessend wurde isotrop und anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Imin-Kohlenstoffatomen konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden und wurden mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Als Rechenprogramme wurden verwendet SDP-PLUS sowie SHELX-76 [18]. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tab. 3 zusammengefasst. Listen der Temperaturfaktoren und Strukturformeln können von den Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken den Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. E.R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

Literatur

- 1 J.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1838. A. Nakamura und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7262.
- 2 G.E. Herberich und J. Okuda, Chem. Ber., 117 (1984) 3112 und dort zitierte Literatur.
- 3 J. Okuda und G.E. Herberich, Organometallics, 6 (1987) 2331.
- 4 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2985.
- 5 J.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 5943.
- 6 J. Okuda und G.E. Herberich, J. Organomet. Chem., 320 (1987) C35.

- 7 A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1850.
J.L. Pedersen und J.W. Egan, Jr., *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2883.
- 8 T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2017.
- 9 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 10 F.G.A. Stone, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 551.
- 11 L.D. Durfee, P.E. Fanwick, I.R. Rothwell, K. Folting und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4720.
- 12 K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2088.
- 13 H. Brunner, J. Wachter, J. Schmidbauer, G.M. Sheldrick und P.G. Jones, *Organometallics*, 5 (1986) 2212.
- 14 H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 209.
- 15 A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2952.
- 16 R.A. Forder, G.D. Gale und K. Prout, *Acta Cryst.*, B31 (1975) 297.
- 17 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927. E. Uhlig und D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 3.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge University, Cambridge 1976.