

Journal of Organometallic Chemistry, 224 (1982) 59–68
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**HINWEISE AUF REVERSIBLES ÖFFNEN UND SCHLIESSEN EINER
METALL—METALL-BINDUNG IN DEM
TRIMETHYLSILYLNITREN-SULFIDO-CLUSTER $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$**

GEORG SÜSS-FINK *

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
8580 Bayreuth (B.R.D.)*

ULF THEWALT * und H.-P. KLEIN

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg,
7900 Ulm (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Juli 1981)

Summary

The thermal reaction of $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ with $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ yields the cluster compound $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$. The structure of the molecule was solved by a single crystal X-ray structure analysis. In the solid state the osmium atoms define an "open" isosceles triangle which is bridged by both a sulphur and a trimethylsilylnitrene ligand. The distance between the osmium atoms at the long edge of the triangle (3.498(2) Å compared to 2.774(2) and 2.777(2) Å for the short edges) suggests that these two Os atoms are not in bonding contact. A variable-temperature ^{13}C NMR study reveals the structure of the molecule to be dynamic in solution; the spectra are indicative of the existence of two different structures at elevated temperatures. We interpret our findings as reconcilable with the assumption that a reversible closing and opening process of the Os—Os bonds can occur in solution.

Zusammenfassung

Durch thermische Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ wird die Cluster-Verbindung $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ erhalten, deren Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst wurde. Im festen Zustand bilden die Osmium-Atome ein offenes gleichschenkliges Dreieck, das durch je ein Schwefelatom und einen Trimethylsilylnitren-Liganden überbrückt wird. Der Abstand zwischen den Osmium-Atomen auf der langen Seite des Dreiecks (3.498(2) Å, verglichen mit 2.774(2) und 2.777(2) Å für die kurzen Kanten) deutet an, dass diese beiden Osmium-Atome nicht aneinander gebunden sind.

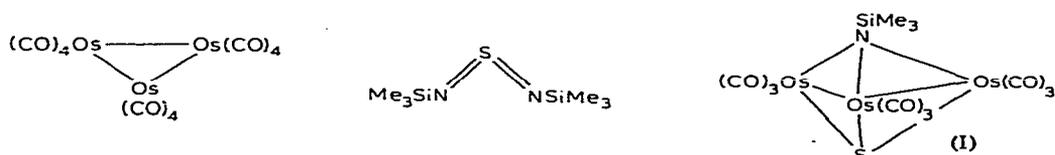
Durch ^{13}C -NMR Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen wird gezeigt, dass die Struktur des Moleküls in Lösung dynamisch ist; die Spektren belegen die Existenz zweier verschiedener Strukturen bei erhöhter Temperatur. Unsere Befunde sind vereinbar mit der Annahme, dass in Lösung die Os—Os-Bindung reversibel geöffnet bzw. geschlossen werden kann.

Einleitung

Die Aktivierung von Bindungen und die nachfolgende Fixierung von Fragmenten organischer Moleküle an das Metallgerüst ist ein bestimmender Reaktionstypus in der Chemie von Übergangsmetallclustern [1]. Bei der Vielfalt der aufgefundenen Clusterstrukturen hat sich das Interesse auf die Untersuchung elementarer Vorgänge in Clustermolekülen konzentriert, die zum Verständnis der homogenen Katalyse durch Übergangsmetallcluster beitragen können [2–7]. Das Öffnen und Schliessen von Metall—Metall-Bindungen wird als möglicher Schlüsselprozess bei der katalytischen Wirkung von Clustern angesehen [8,9]. Huttner et al. konnten zeigen, dass der Phosphinidencluster $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MnFe}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-PPh})$ unter Öffnung einer Eisen—Mangan-Bindung reversibel Substrate wie CO oder PPh_3 addieren kann [8]; Carty et al. haben kürzlich die reversible Umwandlung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{R})(\text{PPh}_2)$ unter CO-Eliminierung und Ausbildung einer Ru—Ru-Bindung in $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{R})(\text{PPh}_2)$ nachgewiesen [9]. Die Öffnung einer Metall—Metall-Bindung unter Addition von Phosphanliganden und die nachfolgende Schliessung unter CO-Eliminierung wurde von Vahrenkamp et al. am System $(\text{CO})_4\text{Fe—AsMe}_2\text{—Mn}(\text{CO})_4$ zur Synthese einer Reihe von Substitutionsprodukten benutzt [10]. Im Falle von $(\text{CO})_4\text{Fe—AsMe}_2\text{—Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ und $(\text{CO})_4\text{Fe—AsMe}_2\text{—Co}(\text{CO})_3$ wurde die katalytische Aktivität hinsichtlich der Dimerisierung von Norbornadien auf die Öffnung der Metall—Metall-Bindung zurückgeführt [11]. Wir berichten in dieser Mitteilung über den Trimethylsilylnitren-sulfido-cluster $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ (I), der in Lösung zum reversiblen Schliessen und Öffnen einer Os—Os-Bindung befähigt scheint, ohne dass sich dadurch die Zusammensetzung des Moleküls ändert.

Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyl-triosmium, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, reagiert in siedendem Octan mit Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, unter Bildung des Clusters $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ (I). Das Produkt wird nach dünnschichtchromatographischer Reinigung in gelborangen, luftstabilen Kristallen erhalten, die ab etwa 100°C eine hellrote Färbung annehmen und bei $192\text{—}195^\circ\text{C}$ schmelzen.



Das Massenspektrum von I zeigt das Molekülion bei m/z 947 (bez. auf ^{192}Os ,

^{28}Si , ^{32}S) mit der erwarteten Isotopenverteilung sowie Fragmente der Reihe $\text{Os}_3(\text{CO})_n(\text{S})(\text{NSiMe}_3)^+$ mit $n = 9-0$, wobei die Peakgruppen unterhalb m/z 700 durch weitere Fragmentierungen überlagert sind. Im Infrarotspektrum werden die Absorptionen der terminalen Carbonylliganden bei 2065s, 2045s, 1997vs, 1988(sh), 1978(sh) cm^{-1} beobachtet (Cyclohexan), das IR-Feststoffspektrum (KBr-Pressling) zeigt ausserdem charakteristische Banden bei 2965, 2950 und 2925 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$), 1270 und 1255 cm^{-1} ($\delta(\text{SiCH})$), 875 cm^{-1} ($\nu(\text{SiN})$) sowie 820 cm^{-1} ($\delta(\text{SiC})$). Die Protonenresonanz der Trimethylsilylgruppe findet sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei δ 0.16 ppm (CD_3COCD_3).

Eine Röntgenstrukturanalyse von I ergibt die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die drei Os-Atome bilden ein gleichschenkliges Dreieck, wobei zwei Seiten, Os(2)—Os(1) und Os(2)—Os(3), mit 2.777(2) bzw. 2.774(2) Å chemischen Bindungen entsprechen, während die dritte Seite, Os(1)—Os(3), mit 3.498(2) Å sicherlich zu lang für eine Bindung ist. Die beiden kurzen Os—Os-Abstände in I sind deutlich kürzer als der mittlere Os—Os-Abstand von 2.877(1) Å im nahezu gleichseitigen Os_3 -Dreieck von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [12]. Die beträchtliche Verzerrung, die das Os_3 -Dreieck beim Übergang von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ zu I erfährt, hängt offenbar mit der Fähigkeit der eintretenden μ_3 -Brückenliganden zusammen, als Elektronendonatoren zu fungieren. Dementsprechend überrascht es nicht, dass in jedem der beiden Eisenkomplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ [13] und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-NCH}_3)_2$ [14] ebenfalls zwei relativ kurze Fe—Fe-Bindungsabstände und ein relativ langer, nicht als Bindung zu betrachtender Abstand angetroffen werden. Während das Brücken-N-Atom innerhalb der Fehlergrenzen von allen drei Os-Atomen gleichen Abstand aufweist (≈ 2.15 Å), liegt das S-Atom

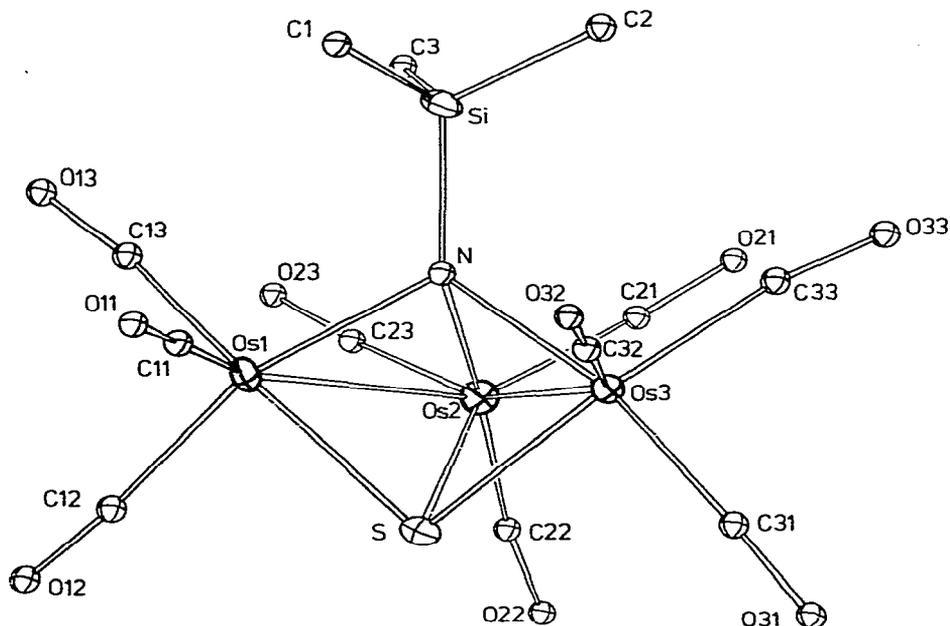


Fig. 1. Ein einzelnes $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ -Molekül mit Atomnumerierung.

TABELLE 1

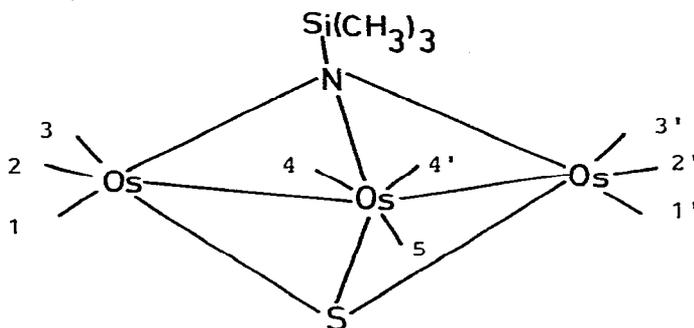
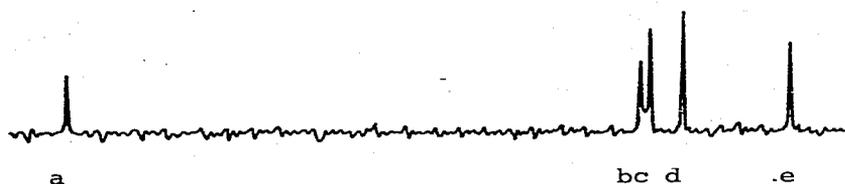
BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Os(1)—Os(2)	2.777(2)	C(11)—O(11)	1.23(5)	Os(1)—Os(2)—Os(3)	78.1(1)
Os(1)···Os(3)	3.498(2)	C(12)—O(12)	1.13(6)	Os(2)—Os(3)···Os(1)	51.0(1)
Os(2)—Os(3)	2.774(2)	C(13)—O(13)	1.21(6)	Os(3)···Os(1)—Os(2)	50.9(1)
		C(21)—O(21)	1.21(5)	Os(1)—S—Os(2)	70.4(2)
Os(1)—S	2.359(9)	C(22)—O(22)	1.25(5)	Os(2)—S—Os(3)	70.0(2)
Os(2)—S	2.454(9)	C(23)—O(23)	1.26(5)	Os(1)—S—Os(3)	95.1(3)
Os(3)—S	2.382(9)				
		C(31)—O(31)	1.21(5)	Os(1)—N—Os(2)	80.3(10)
Os(1)—N	2.140(28)	C(32)—O(32)	1.21(5)	Os(2)—N—Os(3)	80.2(10)
Os(2)—N	2.168(27)	C(33)—O(33)	1.13(5)	Os(1)—N—Os(3)	109.6(12)
Os(3)—N	2.140(28)	Os(1)—C(11)	1.83(4)	Os(1)—N—Si	120.1(15)
		Os(1)—C(12)	1.95(5)	Os(2)—N—Si	129.7(15)
		Os(1)—C(13)	1.88(4)	Os(3)—N—Si	124.1(15)
				C(1)—Si—N	109(2)
		Os(2)—C(21)	1.87(4)	C(2)—Si—N	118(2)
		Os(2)—C(22)	1.84(4)	C(3)—Si—N	103(3)
		Os(2)—C(23)	1.87(4)	C(1)—Si—C(2)	102(3)
				C(1)—Si—C(3)	126(3)
		Os(3)—C(31)	1.89(4)	C(2)—Si—C(3)	100(3)
		Os(3)—C(32)	1.84(4)		
		Os(3)—C(33)	1.95(4)	C(11)—Os(1)—C(12)	96.1(19)
				C(11)—Os(1)—C(13)	93.0(18)
				C(12)—Os(1)—C(13)	91.8(19)
				C(21)—Os(2)—C(22)	93.6(17)
				C(21)—Os(2)—C(23)	100.0(18)
				C(22)—Os(2)—C(23)	88.7(17)
				C(31)—Os(3)—C(32)	91.9(17)
				C(31)—Os(3)—C(33)	87.9(15)
				C(32)—Os(3)—C(33)	94.7(16)

von Os(2) signifikant weiter ab als von den beiden anderen Os-Atomen (2.45(1) versus 2.36(1) und 2.38(1) Å). Die hier angetroffenen Os—S-Abstände sind mit den Os—S-Abständen im $[\text{HOs}_3(\text{CO})_9\text{S}]^-$ -Anion vergleichbar (2.369(7) bis 2.401(6) Å) [15]. Die Os—C—O-Gruppen sind nahezu linear; der Mittelwert der Os—C—O-Winkel beträgt 174° und die Mittelwerte der Os—C- und der C—O-Abstände sind 1.88 bzw. 1.20 Å.

Das dynamische Verhalten von I in Lösung wurde durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen untersucht. Bei -80°C wird die Resonanz der Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppierung bei δ 6.6 ppm beobachtet, die Carbonylliganden geben zu fünf Signalen zwischen 160 und 220 ppm Anlass (vgl. Tab. Fig. 2), wie es für das starre Molekül der Festkörperstruktur zu erwarten ist. Anhand der bei Temperaturerhöhung zu beobachtenden dynamischen Prozesse können die Signale versuchsweise zugeordnet werden; diese Zuordnung ist aber nicht eindeutig.

Bei Temperaturerhöhung rücken die Signale b und c näher zusammen, um ab etwa $+20^\circ\text{C}$ nur noch als ein Signal zu erscheinen. Diese Signale entsprechen offenbar den Carbonylkohlenstoffatomen 5 bzw. 4 und 4', da die polytopale Entartung der $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in I der dynamische Prozess mit der niedrigsten Energiebarriere sein sollte, wie dies z.B. bei $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ beobachtet wird



Signal	C-Atom	δ [ppm]
a	2, 2'	207.9
b	5	176.9
c	4, 4'	176.7
d	1, 1' oder 3, 3'	176.2
e	3, 3' oder 1, 1'	170.4

Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von I im Bereich zwischen δ 160 und δ 220 ppm sowie versuchsweise Zuordnung der Signale ($-80^\circ\text{C}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$).

[16]. Die verbleibenden Signale a, d und e müssen dann von den jeweils äquivalenten Carbonylliganden 2 und 2', 3 und 3' sowie 1 und 1' an den beiden Brückenkopf-Osmiumatomen herrühren. Die bei niedrigster Feldstärke erscheinende Resonanz a könnte dabei den nach vorne weisenden Carbonylkohlenstoffatomen 2 und 2' entsprechen. Ab etwa $+20^\circ\text{C}$ beginnen die Signale a und e kleiner zu werden, um bei $+40^\circ\text{C}$ im Rauschen zu verschwinden. Dieser Vorgang zeigt vermutlich einen intramolekularen Austausch innerhalb der beiden Brückenkopf-Os(CO)₃-Einheiten, d.h. eine polytopale Entartung der Carbonylliganden 1, 2 und 3 bzw. 1', 2' und 3' an. Bei $+40^\circ\text{C}$ spiegelt das Spektrum somit die Äquivalenz der drei Carbonylgruppen am mittleren Os-Atom sowie die Äquivalenz der sechs Carbonylliganden an den beiden äusseren Osmiumatomen wider.

Ab etwa $+20^\circ\text{C}$ tritt ein weiteres Signal bei δ ca. 183 ppm in Erscheinung, das bei Temperaturerhöhung vorherrschend wird, um ab $+70^\circ\text{C}$ als einziges Signal vorzuliegen (δ 183.6 ppm in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ bei $+70^\circ\text{C}$). Bei dieser Temperatur sind somit alle Carbonylkohlenstoffatome in I magnetisch äquivalent. Dieser Befund ist nicht mit einem einfachen dynamischen Prozess, etwa der Fluktuation der beiden Os—Os-Bindungen innerhalb des Os₃-Systems, zu

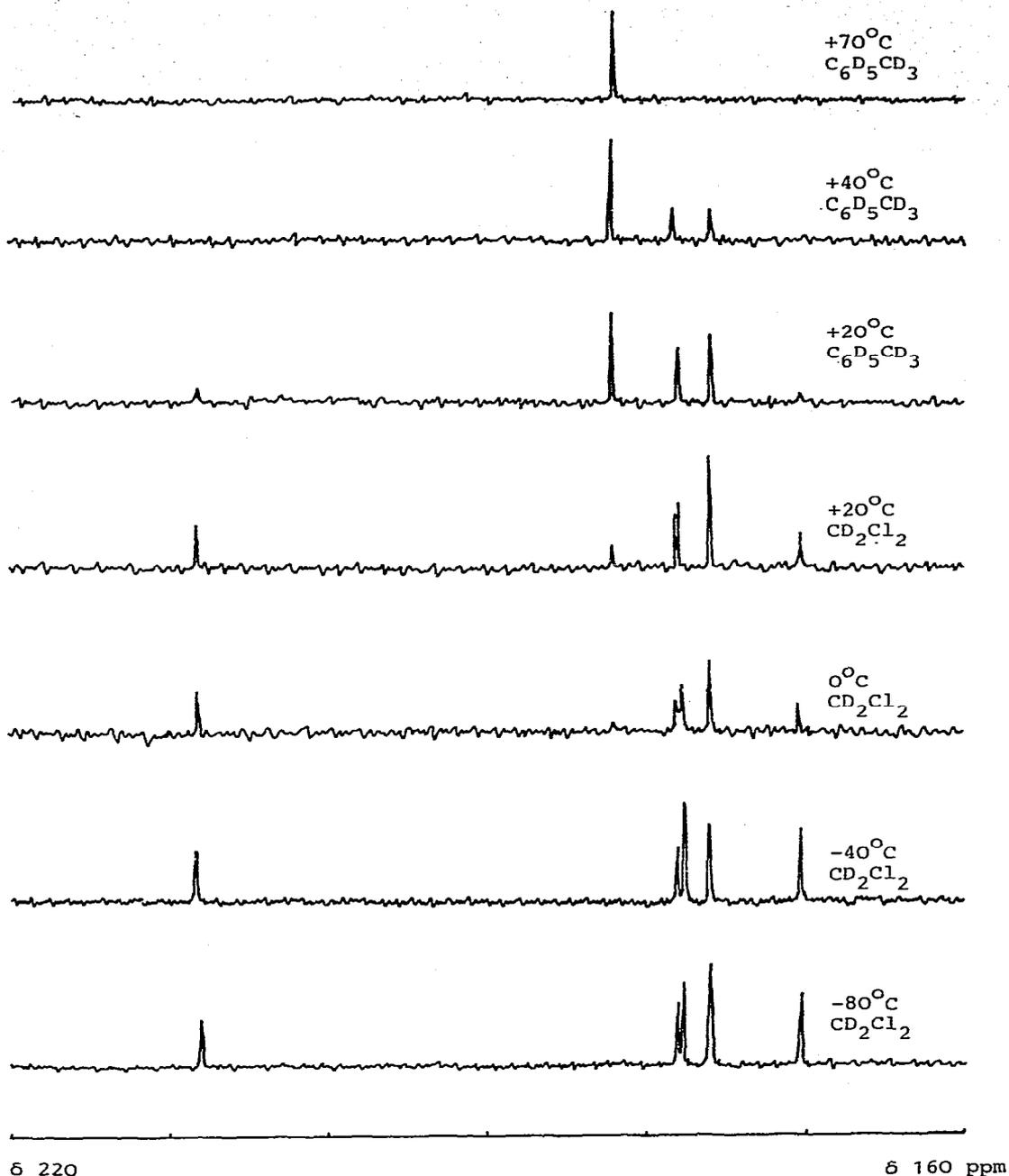


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Resonanzen von I im Bereich zwischen δ 160 und δ 220 ppm.

erklären, weil in diesem Fall das neue Signal erst nach dem Verschwinden der koaleszierenden Resonanzen auftauchen dürfte. Da über einen Temperaturbereich von 0°C bis $+40^\circ\text{C}$ die Signale nebeneinander erscheinen, müssen über diesen Bereich in Lösung zwei verschiedene Molekülstrukturen (Isomere) nebeneinander vorliegen, die miteinander im Gleichgewicht stehen und wechsel-

seitig ineinander umwandelbar sind. Das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen zwei Isomeren lässt sich darüber hinaus anhand von zwei Effekten nachweisen:

(1) Die Spektren zeigen eine für Gleichgewichte typische Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Bei $+20^{\circ}\text{C}$ ist das Signal bei δ 182.2 ppm in Dichlormethan- d_2 als kleinstes Signal noch zu erkennen, in Toluol- d_6 ist dieses Signal (bei δ 183.3 ppm) bei derselben Temperatur intensiver als alle anderen Resonanzen (vgl. Fig. 3).

(2) Bei Temperaturänderung treten ausgeprägte Zeiteffekte auf, wie dies für die langsame Einstellung eines Gleichgewichtes charakteristisch ist. Nach dem Abschrecken einer auf $+80^{\circ}\text{C}$ erhitzten Probe in Toluol- d_6 auf 0°C zeigt das Spektrum fünf Signale, wobei die Resonanz der Hochtemperaturform bei δ 183.3 ppm am intensivsten erscheint; im Laufe einer einstündigen Kühlphase wird dieses Signal als sehr schwach beobachtet (vgl. Fig. 4). Offenbar sind die ^{13}C -NMR-Spektren von I bei gleicher Temperatur und gleichem Lösungsmittel nur dann identisch, wenn die Zeit vor der Messung zur Gleichgewichtseinstellung ausreicht.

Die bei höherer Temperatur vorherrschende Struktur weist mit nur einer ^{13}C -Resonanz zwischen 160 und 220 ppm nur äquivalente CO-Liganden auf. Wir interpretieren diesen Befund durch die Annahme, dass es sich bei dieser Hochtemperaturform von I um das geschlossene, vollsymmetrische Clusterisomer

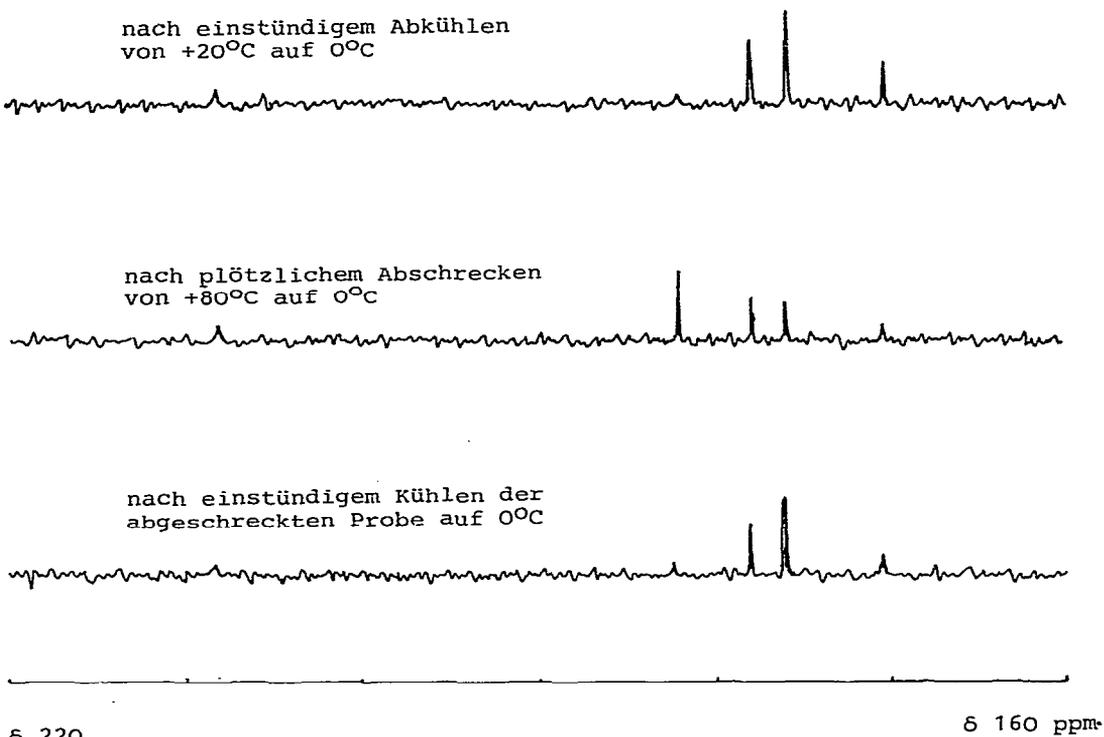


Fig. 4. ^{13}C -NMR-Spektren von I im Bereich von δ 160 und δ 220 ppm bei 0°C in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ mit unterschiedlichen Kühlbedingungen.

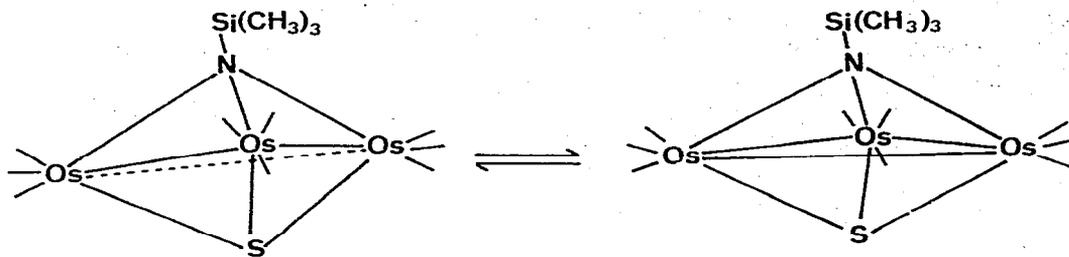


Fig. 5. Interpretation der temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren von I durch reversibles Schliessen und Öffnen einer Os—Os-Bindung.

$\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ mit drei äquivalenten Os—Os-Bindungen handelt. Für dieses geschlossene Clusterisomer ist bei höheren Temperaturen eine polytopale Entartung der äquivalenten $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen zu erwarten [17], sodass sämtliche Carbonylkohlenstoffatome nur eine einzige ^{13}C -Resonanz ergeben. Da die Hochtemperaturform von I reversibel in die mit der Festkörperstruktur identischen Tieftemperaturform überführbar ist, da Carbonylbrücken nicht beobachtet werden, und da die Hochtemperaturform von höherer Symmetrie als die Tieftemperaturform sein sollte, lassen sich die Temperatureffekte der ^{13}C -Resonanzen von I am besten durch ein reversibles Schliessen und Öffnen der dritten Os—Os-Bindung erklären.

Der μ_3 -Schwefelligand kann grundsätzlich als Zwei-, Vier- oder Sechselektrenondor fungieren, der μ_3 -Nitrenligand kann entweder zwei oder vier Elektronen zur Verfügung stellen. Das Öffnen und Schliessen einer Os—Os-Bindung in I lässt sich somit elektronisch auf eine Änderung des Donorcharakters eines der beiden μ_3 -Liganden zurückführen.

Experimentelles

Die Synthese von $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ wurde unter N_2 -Schutz mit absoluten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten verwendet, die mit Merck Kieselgel 60 GF 254 beschichtet waren. Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin—Elmer 297 sowie Beckman 4240; ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL-FX 90 Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB). Die Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium Pascher, Bonn, durchgeführt; die analytische Bestimmung von Wasserstoff war wegen der Anwesenheit von Osmium nicht möglich.

Darstellung von $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ (I)

Eine Lösung von 450 mg (0.5 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ in 60 ml Octan (Octan-Fraktion, Fluka) wurde mit 1 ml $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung im Hochvakuum bei 60°C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in ca. 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünn-schichtchromatographisch gereinigt (Cyclohexan als Laufmittel). Die gelbe Hauptzone wurde abgenommen, und das Produkt nach Elution mit CH_2Cl_2 aus

Pentan kristallisiert. Ausbeute 60 mg (13%). Gef.: C, 15.33; N, 1.55; S, 3.52; Si, 2.79. $C_{12}H_9NO_9Os_3Si$ (941.95) ber. C, 15.31; N, 1.49; S, 3.41; Si, 2.98%.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: monoklin, $P2_1/n$, a 16.203(9), b 14.648(9), c 8.873(4) Å, β 92.82(5)°, D_m 3.01, D_c 2.974 g cm⁻³. Die Röntgenmessungen erfolgten mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 0.71069 Å) bei 21°C auf einer Philips-PW-1100-Anlage. Die Gitterkonstanten wurden aus den 2θ -Werten von 15 hochindizierten Reflexen berechnet. D_m wurde mittels der Schwebemethode in Clerici-Lösung bestimmt. Details zu den Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messmethode, Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Lp- und Absorptionskorrektur (letztere mit dem ACXR-Programm [18]; μ 175.6 cm⁻¹), 3715 unabhängige Messwerte nach dem Mitteln symmetrieäquivalenter Reflexe. Strukturbestimmung mittels Schweratomtechnik. Verfeinerung unter Benutzung der 2870 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ mittels der Methode der kleinsten Quadrate; die Os-, Si- und S-Atome mit anisotropen, die übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren. Einheitsgewichte; abschliessender R -Index 0.083. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [19]; Korrekturen aus [20]. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [21]. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2
ATOMPARAMETER^a

Atom	X	Y	Z	U
Os(1)	0.4539(1)	0.1754(1)	-0.2592(2)	0.023(1)
Os(2)	0.4699(1)	0.2200(1)	0.0450(2)	0.022(1)
Os(3)	0.3020(1)	0.1846(1)	0.0071(2)	0.019(1)
S	0.4067(5)	0.0816(6)	-0.0653(10)	0.027(4)
Si	0.3559(6)	0.3765(6)	-0.1955(12)	0.027(5)
N	0.3802(17)	0.2641(19)	-0.1292(31)	0.025(6)
C(1)	0.3022(36)	0.3676(42)	-0.3892(65)	0.074(14)
C(2)	0.2866(35)	0.4391(41)	-0.0996(64)	0.070(13)
C(3)	0.4557(52)	0.4432(60)	-0.1436(94)	0.121(20)
C(11)	0.3810(26)	0.1525(30)	-0.4191(48)	0.044(9)
C(12)	0.5314(29)	0.0781(34)	-0.3035(52)	0.051(10)
C(13)	0.5134(24)	0.2607(27)	-0.3679(43)	0.034(8)
C(21)	0.4402(24)	0.3066(28)	0.1872(44)	0.037(8)
C(22)	0.5342(24)	0.1542(28)	0.1829(45)	0.039(9)
C(23)	0.5660(24)	0.2738(29)	-0.0218(44)	0.039(9)
C(31)	0.2608(22)	0.0975(26)	0.1406(41)	0.031(8)
C(32)	0.2134(24)	0.1684(28)	-0.1280(45)	0.037(9)
C(33)	0.2484(21)	0.2783(25)	0.1232(38)	0.028(7)
O(11)	0.3314(22)	0.1351(25)	-0.5238(40)	0.065(9)
O(12)	0.5764(25)	0.0248(29)	-0.3417(46)	0.080(10)
O(13)	0.5587(27)	0.3066(31)	-0.4418(49)	0.090(12)
O(21)	0.4221(25)	0.3661(29)	0.2747(46)	0.080(11)
O(22)	0.5717(23)	0.1140(26)	0.2891(42)	0.070(9)
O(23)	0.6271(20)	0.3172(24)	-0.0674(37)	0.059(8)
O(31)	0.2321(20)	0.0380(23)	0.2167(37)	0.058(8)
O(32)	0.1565(20)	0.1616(22)	-0.2203(26)	0.054(8)
O(33)	0.2162(21)	0.3237(25)	0.2056(40)	0.064(9)

^a Für die mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinerten Atome (Os, S und Si) ist in der U-Spalte der Wert $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$ aufgeführt.

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen

Alle Spektren wurden an einem JEOL-FX 90 Q Kernresonanzspektrometer aufgenommen, dabei wurde mit 1 kHz breitbandentkoppelt. Alle Messungen wurden mit ca. 100 mg Substanz I (mit natürlicher C-Isotopenverteilung) in einem 10 mm-NMR-Röhrchen durchgeführt; die Proben enthielten 2 ml deuteriertes Lösungsmittel und eine Spur Tris(acetylacetonato)chrom(III) als Relaxationsagens. Für den Temperaturbereich von -80°C bis $+20^\circ\text{C}$ wurde CD_2Cl_2 , für den Bereich 0°C bis $+90^\circ\text{C}$ wurde $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ als Solvens verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu den Lösungsmittelsignalen gemessen und unter Verwendung der Werte $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 53.9 ppm bzw. $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3)$ 20.4 ppm auf TMS als Standard bezogen.

Dank

Für die Überlassung von Institutsmitteln ist G.S.-F. Herrn Prof. Dr. Max Herberhold, Bayreuth, zu Dank verpflichtet. U.T. und H.-P.K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Dr. David Pippard, Sunbury-on-Thames, danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Literatur

- 1 Übersicht: A.J. Deeming, Some Reactions of Metal Clusters, in: B.F.G. Johnson (Ed.), Transition Metal Clusters, Wiley Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 2 R. Whyman, Metal Clusters in Catalysis; in: B.F.G. Johnson (Ed.), Transition Metal Clusters, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 3 G. Huttner, Nachr. Chem. Tech. Lab., 27 (1979) 261.
- 4 A.K. Smith und J.M. Bassett, J. Mol. Catal., 2 (1977) 229.
- 5 E.L. Muetterties, Bull. Soc. Chem. Belg., 84 (1975) 959.
- 6 C.U. Pittman Jr. und R.C. Ryan, Chemtech., (1978) 170.
- 7 J.R. Shapley, The Strem Chemiker, VI/1 (1978) 3.
- 8 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, Angew. Chem., 91 (1979) 82.
- 9 A.J. Carty, S.A. MacLaughlin, N.J. Taylor, J. Organometal. Chem., 204 (1981) C27.
- 10 H.-J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 112 (1979) 3773.
- 11 H.-J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 89 (1977) 197.
- 12 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, Inorg. Chem., 16 (1977) 878.
- 13 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 493.
- 14 R.J. Doedens, Inorg. Chem., 8 (1969) 570.
- 15 B.F.G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard und P.R. Raithby, Acta Cryst. B, 34 (1978) 3767.
- 16 C.R. Eady, W.G. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis und T.W. Matheson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 958.
- 17 B.F.G. Johnson und R.E. Benfield, Ligand Mobility in Clusters; in: B.F.G. Johnson (Ed.), Transition Metal Clusters, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 18 ACXR-Programm to perform absorption corrections for X-ray diffraction data in connection with a PW 1100 diffractometer, S. Harkema, Enschede.
- 19 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 20 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 21 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.