

UMSETZUNGEN VON SCHWEFELDIIMIDEN MIT DREIKERNIGEN OSMIUMCLUSTERN: SYNTHESE, KRISTALLSTRUKTUR UND STEREOCHEMIE VON $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(N, \text{As})\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2]$

G. SÜSS-FINK, K. GULDNER, M. HERBERHOLD*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

A. GIEREN* und T. HÜBNER

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 16. Juli 1984)

Summary

The arsino-substituted sulphur diimide, $\text{S}(\text{NAs}^t\text{Bu}_2)_2$, reacts with $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ in boiling octane to give the trinuclear cluster $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(N, \text{As})\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2]$. An X-ray crystal structure analysis revealed the molecule to contain an open isosceles Os_3 framework capped by a $\mu_3\text{-As}^t\text{Bu}$ ligand. The outer two osmium atoms are fixed by an $\text{NSNAs}^t\text{Bu}_2$ unit maintaining the sulphur diimide substructure as a $\mu_2(N, \text{As})$ bridge. According to temperature-dependent ^{13}C NMR measurements, the molecule remains rigid in solution up to 70°C .

Zusammenfassung

Das arsino-substituierte Schwefeldiimid $\text{S}(\text{NAs}^t\text{Bu}_2)_2$ reagiert mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Octan zum dreikernigen Cluster $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(N, \text{As})\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2]$. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass das Molekül ein offenes, gleichschenkliges Os_3 -Gerüst enthält, das von einem $\mu_3\text{-As}^t\text{Bu}$ -Liganden überdacht wird. Die äusseren beiden Osmiumatome werden durch eine $\text{NSNAs}^t\text{Bu}_2$ -Einheit verklammert, in der die Schwefeldiimid-Substruktur als $\mu_2(N, \text{As})$ -Brücke erhalten geblieben ist. Nach den temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Messungen bleibt das Molekül in Lösung bis 70°C starr.

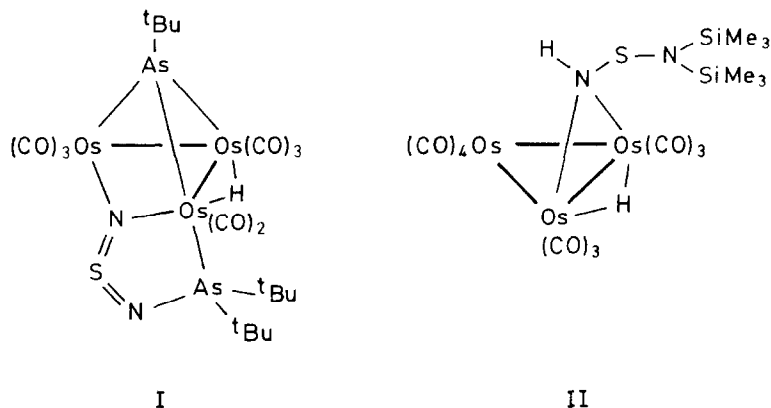
Einleitung

Reaktionen von Schwefeldiimiden, $\text{S}(\text{NR})_2$, mit mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen führen in der Regel zur Fragmentierung des Schwefeldiimidsystems und zum Einbau von Bruchstücken wie "RN", "RNS" und "S" in das Metallgerüst (vgl. [1] und die dort zitierte Literatur). Auch bei der Umsetzung des bis(di-t-

butylphosphino)-substituierten Schwefeldiimids, $S(NP^tBu_2)_2$, mit dreikernigen Osmiumclustern ($Os_3(CO)_{11}(CH_3CN)$, $H_2Os_3(CO)_{10}$) wird die NSN-Einheit gespalten [1]. Dagegen kann bei der Reaktion der arsenhomologen Verbindung $S(NAs^tBu_2)_2$ mit $Os_3(CO)_{12}$ ein Produkt (I) isoliert werden, in dem die NSN-Substruktur noch vorhanden ist.

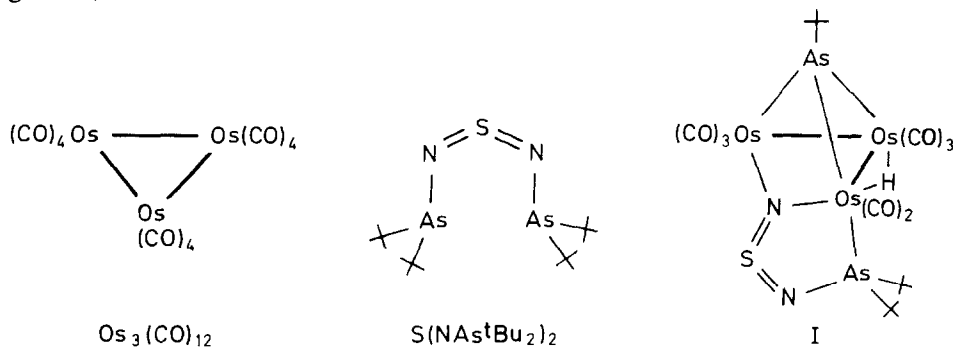
Der Erhalt der Schwefeldiimid-Gruppierung setzt voraus, dass das verwendete Schwefeldiimid unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen ausreichend beständig ist. So reagiert Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $S(NSiMe_3)_2$, mit $Os_3(CO)_{12}$ in siedendem Octan unter Fragmentierung zum Trimethylsilylnitren-Sulfido-Cluster $Os_3(CO)_9(\mu_3-NSiMe_3)(\mu_3-S)$ [2], während sich mit $H_2Os_3(CO)_{10}$ in siedendem Hexan ein Cluster (II) isolieren lässt, der noch eine intakte NSN-Kette enthält [3].

In dieser und der folgenden [3] Arbeit berichten wir über Darstellung, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse der zwei neuen Cluster $(\mu-H)Os_3(CO)_8-(\mu_3-As^tBu)[\mu(N,As)-NSNAs^tBu_2]$ (I) und $(\mu-H)Os_3(CO)_{10}[\mu-N(H)SN(SiMe_3)_2]$ (II). Beide enthalten neben einer Hydridbrücke einen Brückenliganden mit einer noch unfragmentierten NSN-Gruppierung.



Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyl-triosmium, $Os_3(CO)_{12}$, reagiert in siedendem Octan mit Bis(di-*t*-butylarsino)schwefeldiimid, $S(NAs^tBu_2)_2$ [4], unter Bildung des Clusters I. Das Produkt wird nach dünnschichtchromatographischer Reinigung in Form von orangefarbenen, luftstabilen Kristallnadeln erhalten, die bei $175^\circ C$ schmelzen.



Das Massenspektrum von I zeigt das Molekülion bei m/z 1182 (bez. auf ^{192}Os und ^{32}S) mit der erwarteten Isotopenverteilung. Die stufenweise Abspaltung von CO-Liganden aus dem Molekülion führt zu Fragmenten der Reihe $\text{HOs}_3(\text{CO})_n(\text{As}^t\text{Bu})(\text{NSNAs}^t\text{Bu}_2)^+$ ($n = 8-0$), die unterhalb von m/z 970 von weiteren Fragmentierungen überlagert sind. Im Infrarotspektrum (n-Pentan-Lösung) werden die Absorptionen der terminalen CO-Liganden bei 2068m, 2032s, 2020s, 1990vs, 1978m und 1970s cm^{-1} beobachtet. Das IR-Feststoffspektrum (KBr-Pressling) enthält ausserdem die charakteristischen Banden einer Schwefeldiimidgruppierung bei 1160s und 1093s cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die Absorptionen zweier verschiedener t-Butylgruppen bei δ 1.82 (s,9H) und δ 1.38 (s,18H) sowie die Resonanz einer Hydridbrücke bei δ -16.04 (s,1H). Die 8 terminalen Carbonylgruppen geben im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -90°C Anlass zu 8 Signalen (δ 187.4, 182.4, 179.3, 177.8, 177.7, 177.6, 176.6 und 175.8 ppm in Toluol- d_8). Da das Signalmuster bis 70°C unverändert bleibt, können dynamische Prozesse über diesen Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})(\mu\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (I) ergibt die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur. Die asymmetrische Einheit enthält zwei strukturgleiche Moleküle, deren Bindungslängen in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die auftretenden Differenzen sind unter Berücksichtigung der Standardabweichungen zum Grossteil nicht signifikant. Auch wenn bei einer grösseren Genauigkeit der Bindungsparameter die Differenzen messbar sind, dürfen sie wegen

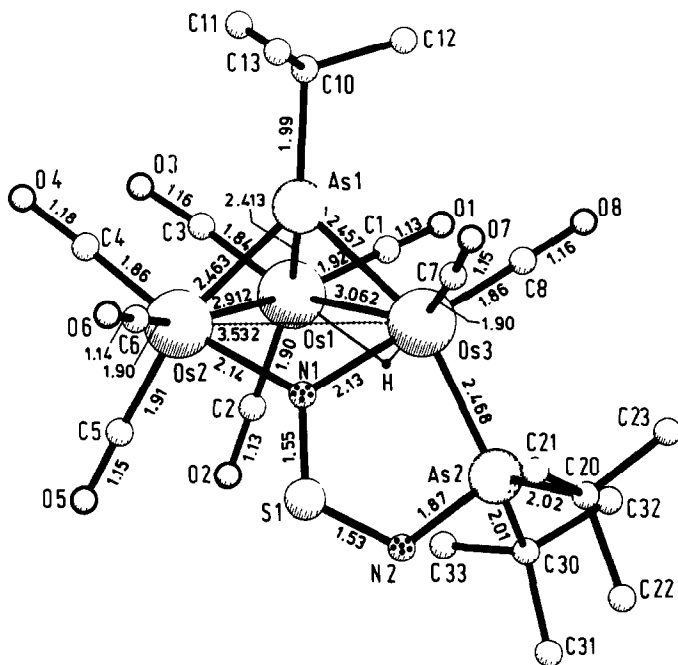


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})(\mu\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (I). Die angegebenen Bindungslängen (Å) sind Mittelwerte über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit. Dargestellt ist Molekül 2 (Tab. 2). Die Atombezeichnungen der gemittelten Struktur ergeben sich aus denen der Einzelmoleküle durch Weglassen der ersten Ziffer.

TABELLE 1

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN BEIDEN MOLEKÜLEN DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT
VON I UND ÜBER BEIDE MOLEKÜLE GEMITTELTE BINDUNGSWINKEL (°)

	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
<i>Bindungsabstände (Å)</i>				
Os(1)–Os(2)	2.915(1)	2.909(1)	S(1)–N(1)	1.56(1)
Os(1)–Os(3)	3.067(1)	3.056(1)	S(1)–N(2)	1.52(2)
Os(2)–Os(3)	3.531(1)	3.532(1)	C(1)–O(1)	1.15(2)
Os(1)–As(1)	2.411(2)	2.414(2)	C(2)–O(2)	1.13(2)
Os(2)–As(1)	2.463(2)	2.462(2)	C(3)–O(3)	1.16(2)
Os(3)–As(1)	2.453(2)	2.460(2)	C(4)–O(4)	1.16(2)
Os(3)–As(2)	2.466(2)	2.470(2)	C(5)–O(5)	1.14(2)
Os(2)–N(1)	2.13(1)	2.14(1)	C(6)–O(6)	1.13(3)
Os(3)–N(1)	2.13(1)	2.12(1)	C(7)–O(7)	1.17(2)
Os(1)–C(1)	1.88(2)	1.95(2)	C(8)–O(8)	1.17(2)
Os(1)–C(2)	1.90(2)	1.90(2)	C(10)–C(11)	1.52(2)
Os(1)–C(3)	1.84(2)	1.84(2)	C(10)–C(12)	1.54(3)
Os(2)–C(4)	1.89(2)	1.82(2)	C(10)–C(13)	1.57(3)
Os(2)–C(5)	1.92(2)	1.89(2)	C(20)–C(21)	1.62(4)
Os(2)–C(6)	1.93(2)	1.87(2)	C(20)–C(22)	1.57(3)
Os(3)–C(7)	1.86(2)	1.93(2)	C(20)–C(23)	1.53(3)
Os(3)–C(8)	1.85(2)	1.86(2)	C(30)–C(31)	1.57(3)
As(1)–C(10)	1.98(2)	2.00(2)	C(30)–C(32)	1.51(3)
As(2)–N(2)	1.90(1)	1.84(1)	C(30)–C(33)	1.47(3)
As(2)–C(20)	2.05(2)	1.99(2)		
As(2)–C(30)	1.99(2)	2.03(2)		
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Os(2)–Os(1)–Os(3)		72.44(2)	Os(1)–As(1)–Os(2)	73.35(4)
Os(2)–Os(1)–As(1)		54.11(3)	Os(1)–As(1)–Os(3)	77.92(4)
Os(2)–Os(1)–C(1)	162.9(4)		Os(1)–As(1)–C(10)	130.0(5)
Os(2)–Os(1)–C(2)	91.4(4)		Os(2)–As(1)–Os(3)	91.8(1)
Os(2)–Os(1)–C(3)	92.5(4)		Os(2)–As(1)–C(10)	133.4(4)
Os(3)–Os(1)–As(1)	51.68(3)		Os(3)–As(1)–C(10)	128.9(4)
Os(3)–Os(1)–C(1)	95.5(4)		Os(3)–As(2)–N(2)	101.8(3)
Os(3)–Os(1)–C(2)	111.5(4)		Os(3)–As(2)–C(20)	117.5(4)
Os(3)–Os(1)–C(3)	149.4(4)		Os(3)–As(2)–C(30)	119.2(4)
As(1)–Os(1)–C(1)	108.9(4)		N(2)–As(2)–C(20)	101.3(5)
As(1)–Os(1)–C(2)	143.4(4)		N(2)–As(2)–C(30)	100.3(5)
As(1)–Os(1)–C(3)	97.8(4)		C(20)–As(2)–C(30)	112.4(5)
C(1)–Os(1)–C(2)	104.6(5)		N(1)–S(1)–N(2)	118.0(5)
C(1)–Os(1)–C(3)	92.3(6)		Os(2)–N(1)–Os(3)	112.1(4)
C(2)–Os(1)–C(3)	95.1(6)		Os(2)–N(1)–S(1)	124.0(5)
Os(1)–Os(2)–As(1)	52.55(3)		Os(3)–N(1)–S(1)	120.6(5)
Os(1)–Os(2)–N(1)	79.2(2)		As(2)–N(2)–S(1)	115.4(5)
Os(1)–Os(2)–C(4)	93.0(4)		Os(1)–C(1)–O(1)	177.8(11)
Os(1)–Os(2)–C(5)	98.4(4)		Os(1)–C(2)–O(2)	178.6(11)
Os(1)–Os(2)–C(6)	158.4(5)		Os(1)–C(3)–O(3)	177.0(12)
Os(1)–Os(3)–As(1)	50.42(3)		Os(2)–C(4)–O(4)	178.1(12)
Os(1)–Os(3)–As(2)	116.46(4)		Os(2)–C(5)–O(5)	177.2(13)
Os(1)–Os(3)–N(1)	75.9(2)		Os(2)–C(6)–O(6)	178.6(13)
Os(1)–Os(3)–C(7)	143.2(3)		Os(3)–C(7)–O(7)	172.4(10)
Os(1)–Os(3)–C(8)	97.8(4)		Os(3)–C(8)–O(8)	179.1(12)
As(1)–Os(2)–N(1)	76.9(2)		As(1)–C(10)–C(11)	108.0(11)
As(1)–Os(2)–C(4)	94.4(4)		As(1)–C(10)–C(12)	107.2(10)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

As(1)–Os(2)–C(5)	150.5(4)	As(1)–C(10)–C(13)	106.9(11)
As(1)–Os(2)–C(6)	106.3(3)	C(11)–C(10)–C(12)	116.9(14)
N(1)–Os(2)–C(4)	170.3(5)	C(11)–C(10)–C(13)	110.9(14)
N(1)–Os(2)–C(5)	94.4(5)	C(12)–C(10)–C(13)	106.6(15)
N(1)–Os(2)–C(6)	92.4(5)	As(2)–C(20)–C(21)	104.5(9)
C(4)–Os(2)–C(5)	91.9(6)	As(2)–C(20)–C(22)	112.2(10)
C(4)–Os(2)–C(6)	93.3(6)	As(2)–C(20)–C(23)	108.2(11)
C(5)–Os(2)–C(6)	102.1(7)	C(21)–C(20)–C(22)	107.4(12)
As(1)–Os(3)–As(2)	159.4(1)	C(21)–C(20)–C(23)	112.4(13)
As(1)–Os(3)–N(1)	77.3(2)	C(22)–C(20)–C(23)	112.0(12)
As(1)–Os(3)–C(7)	93.0(4)	As(2)–C(30)–C(31)	111.8(10)
As(1)–Os(3)–C(8)	101.2(4)	As(2)–C(30)–C(32)	106.1(9)
As(2)–Os(3)–N(1)	84.1(2)	As(2)–C(30)–C(33)	107.2(9)
As(2)–Os(3)–C(7)	97.6(2)	C(31)–C(30)–C(32)	111.0(12)
As(2)–Os(3)–C(8)	96.2(4)	C(31)–C(30)–C(33)	108.0(12)
N(1)–Os(3)–C(7)	95.3(4)	C(32)–C(30)–C(33)	112.8(13)
N(1)–Os(3)–C(8)	172.9(5)		
C(7)–Os(3)–C(8)	91.7(6)		

der geringen Absolutgrösse (z.B. Δ Os(1)–Os(3): $< 0.01 \text{ \AA}$) für eine stereochemische Betrachtung ausser acht bleiben. Bei den Bindungswinkeln (Tab. 1) und den Torsionswinkeln (Hinterlegungsmaterial) treten zwar erwartungsgemäss deutlichere Differenzen auf, die aber für einen Konformationsvergleich ebenfalls unbedeutend sind. Deshalb bezieht sich die folgende Diskussion ausschliesslich auf die über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelte Struktur.

Vom fragmentierten Bis(di-t-butylarsino)schwefeldiimid wurde unter Erhalt der N=S-Bindungen ein N=S=NAs(^tBu)₂-Fragment, ein As^tBu-Bruchstück und ein Wasserstoffatom in den Triosmiumcluster eingebaut. Der dreikernige Osmiumkomplex I leitet sich strukturell von Os₃(CO)₁₂ [5] ab: Drei *cis*-axiale CO-Gruppen im Os₃(CO)₁₂-Molekül werden durch einen μ_3 -t-Butylarsiniden-Liganden substituiert. Das N=S=NAs(^tBu)₂-Fragment besetzt drei Koordinationsstellen an zwei Osmiumatomen, wobei der terminale Stickstoff als μ_2 -Ligand zwei Os-Atome überbrückt und eine Os–Os-Bindung ersetzt. Der andere Terminus, die Di-t-butylarsinogruppe, bindet koordinativ über das freie Elektronenpaar des Arsenatoms an eines der N-überbrückten Os-Atome und ersetzt einen axialen CO-Liganden. Weiterhin ist im Vergleich zu Os₃(CO)₁₂ die Os(1)–Os(3)-Bindung equatorial von einem Hydridliganden überbrückt.

Die Osmiumatome sind oktaedrisch koordiniert. Jeweils eine axiale Koordinationsstelle an jedem Osmiumatom wird durch den μ_3 -As^tBu-Liganden besetzt. An Os(1) werden die 5 verbleibenden Koordinationsstellen von drei CO-Liganden (einer axial), Os(2) und dem μ_2 -Hydridliganden eingenommen. An Os(2) sind neben drei Carbonylgruppen (eine axial) noch Os(1) und der Brückenstickstoff oktaedrisch gebunden. An Os(3) besetzt die Arsinogruppe die verbleibende axiale Position; zwei CO-Gruppen, der μ_2 -Hydridligand und das μ_2 -Stickstoffatom, nehmen equatoriale Positionen ein. Bis auf die Bindungsrichtungen zum μ_3 -As^tBu-Liganden ist die Oktaedergeometrie an den Os-Atomen wenig deformiert, die Koordinationsoktaeder sind allerdings gegenüber der durch die 3 Os-Atome definierten Equatorebene geneigt. Die axialen Liganden werden in Richtung des Equators und die equatorialen in Richtung auf axiale Positionen abgelenkt.

Die drei Osmiumatome bilden näherungsweise ein gleichschenkliges Dreieck. Der μ_2 -N-überbrückte Os(2)–Os(3)-Abstand ist mit 3.532 Å wesentlich länger als die beiden anderen Os–Os-Abstände (2.912 und 3.062 Å); in Os₃(CO)₁₂ beträgt der Mittelwert der Os–Os-Abstände 2.877 Å [5]. Auch die hydrid-überbrückte Os–Os-Bindung ist etwas verlängert, während die Bindung Os(1)–Os(2) etwa gleich lang wie in Os₃(CO)₁₂ ist. Ähnliche Os–Os-Abstände wie in I wurden für die Os–Os- μ_2 -H-Brücken in HOs₃(CO)₉[P^tBu₂N(H)S] (3.048 Å) [1], (μ -H)₂Os₃(CO)₁₀(μ -CH₂) (3.053 Å) [6] und H₂Os₃(CO)₁₀(PPh₃) (3.0185 Å) [7] gefunden.

Die Abstände von Os(2) bzw. Os(3) zum Stickstoff des μ_2 -Liganden N=S=NAs(^tBu)₂ sind mit 2.14 und 2.13 Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich und entsprechen den Os–N-Abständen, die der μ_3 -Trimethylsilylnitren-Ligand in Os₃(CO)₉(μ_3 -S)(μ_3 -NSiMe₃) (2.15 Å) [2] ausbildet. Der dreifach substituierte Brückenstickstoff N(1) ist weitgehend trigonal-eben konfiguriert und kann daher als sp^2 -hybridisiert angesehen werden. Allerdings ist eine geringfügige Abweichung von einer strengen sp^2 -Hybridisierung zu beobachten: Bei der Winkelsumme an N(1) fehlen 3.3° zu 360°, und N(1) liegt 0.20 Å ausserhalb der Ebene seiner drei Bindungspartner. Der N=S=NAs(^tBu)₂-Ligand verhält sich strukturell wie ein Schwefeldiimid bzw. ein Schwefeldiimidium-Kation mit einem zwei- und einem dreifach koordinierten N-Atom, wofür nicht nur die sp^2 -Hybridisierung von N(1) spricht. Die SN₂-Einheit ist in erster Näherung koplanar mit den unmittelbar an sie gebundenen Atomen [8]. Der Os(3)–N(1)=S(1)=N(2)–As(2)-Fünfring ist eben; die maximale Abweichung von der besten Ebene beträgt 0.05 Å. Os(2) liegt nur 0.68 Å ausserhalb dieser Ebene. Die S(1)–N(1)-Bindung zum dreifach koordinierten Stickstoff ist geringfügig (0.02 Å) länger als die zum zweifach koordinierten. Die kürzere Bindung S(1)–N(2) (1.53 Å) entspricht dem Standardbindungsabstand in Schwefeldiimiden, in denen die NSN-Einheit nicht in merklicher π -Elektronenwechselwirkung mit den Substituenten an den Stickstoffatomen steht [8]. Eine geringfügige Verlängerung der S=N-Bindung findet man generell dann, wenn sich die Koordinationszahl am Stickstoff dieser S=N-Bindung von zwei auf drei erhöht. So ist im *N,N'*-Di(*t*-butyl)-*N*-methylschwefel-diimidium-Kation [9] die S=N-Bindung, bei der die Koordinationszahl am N erhöht wurde, verlängert. Es ist aber offenbar unerheblich, ob die Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch Alkylierung oder durch Metallkomplexierung erfolgt, wie die Strukturen von (Ethylen)platin-dichlorid[di(*t*-butyl)schwefeldiimid] [10] und Wolfram(0)-tetracarbonyl-di(*t*-butyl)schwefeldiimid [11] belegen. Analog wie in I verlängert sich beim zuerst zitierten Platinkomplex diejenige S=N-Bindung, deren Stickstoff an das Metall gebunden ist. Beim Wolframkomplex, bei dem beide N-Atome des Schwefeldiimids an das Metall koordiniert sind, werden beide S=N-Bindungen verlängert. Die Aufweitung der S(1)–N(1)-Bindung in I ist ein weiterer indirekter Beweis dafür, dass in Schwefeldiimiden und analogen N=S=O-Verbindungen das freie Elektronenpaar an den N-Atomen partiell an der S=N-Doppelbindung beteiligt ist. Dieser Befund konnte inzwischen auch durch die Bestimmung der Deformationsdichten in *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazin bestätigt werden [12]. Die S(1)–N(2) (1.53 Å) und die As(2)–N(2) (1.87 Å)-Bindungslänge im Schwefeldiimidfragment sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross wie in bis(arsino)-substituierten Schwefeldiimiden (1.51–1.52 Å, bzw. 1.86–1.89 Å) [13]. Gegenüber cyclischen und offenkettigen bis(arsino)-substituierten Schwefeldiimiden sind die Bindungswinkel an S(1) und N(2) um ca. 8 bzw. 14° kleiner, offensichtlich weil beim Schwefeldiimidfragment im

Komplex I keine abstossende Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren der N-gebundenen Substituenten auftritt.

Das die drei Osmiumatome triaxial verbrückende Arsenatom As(1) weist zwei fast gleiche Bindungslängen von 2.463 bzw. 2.457 Å zu den N-überbrückten Atomen Os(2) und Os(3) auf, während die As(1)–Os(1)-Bindungslänge mit 2.413 Å etwas kürzer ist. Die Bindungen Os(2)–As(1) und Os(3)–As(1) sind praktisch genau so lang wie die Os(3)–As(2)-Bindung zum Arsinorest des Schwefeldiimids (2.468 Å). Diese Bindungslängen entsprechen der As–Os-Bindungslänge im OsAs₂ [14].

Die Mittelwerte der Os–C- und C–O-Bindungslängen betragen 1.89 und 1.15 Å. Im Vergleich zu Os₃(CO)₁₂ (1.946 und 1.134 Å axial, 1.912 und 1.145 Å equatorial) [5] ist bei I eine leichte Tendenz zu einer stärkeren Metall–Carbonyl-Bindung festzustellen. Erwartungsgemäss werden die C–O-Bindungslängen grösser, wenn sich die Os–C-Bindungslängen verkürzen. Im wesentlichen lassen sich die CO-Liganden in zwei Gruppen einteilen: Die beiden axialen CO-Liganden C(2)–O(2) und C(5)–O(5), sowie die jeweils *trans*-equatorial zur Os(1)–Os(2)-Bindung stehenden Carbonylgruppen C(1)–O(1) und C(6)–O(6) besitzen einen längeren Os–C- und einen kürzeren C–O-Abstand (Mittelwerte: 1.91 und 1.14 Å). Die beiden equatorialen Carbonylgruppen C(4)–O(4) und C(8)–O(8), die jeweils *trans* zur μ_2 -N-Brücke stehen, sowie die equatoriale Gruppe C(3)–O(3) bilden kürzere Os–C-Abstände und dafür längere C–O-Abstände aus (Mittelwerte: 1.85 und 1.17 Å). Die Einordnung von C(7)–O(7) ist nicht eindeutig.

Obwohl die μ_2 -H-Position röntgenographisch nicht ermittelt werden konnte, lässt sich aufgrund stereochemischer Überlegungen festlegen, welche Os–Os-Bindung hydrid-überbrückt ist. Ein terminales Hydrid oder eine μ_3 -Hydridbrücke scheiden aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse und aus Koordinationsgründen aus. Als generelles Kriterium für die Festlegung der μ_2 -Hydridbrücke soll eine optimale Oktaedergeometrie der Liganden an den Os-Atomen gelten. Durch die röntgenographische Festlegung aller übrigen Liganden kommt für die Hydridbrücke prinzipiell nur noch eine Position über der Os(1)–Os(2)- oder der Os(1)–Os(3)-Bindung in Frage. Ersetzt man nun in den Koordinationsoktaedern die beiden in Frage kommenden Os–Os-Vektoren durch Os–H-Vektoren, so werden bei Überbrückung der Os(1)–Os(3)-Bindung die Ligand–Os–Ligand-Winkel am deutlichsten in Richtung auf 90 bzw. 180° (Oktaedergeometrie) verändert. Entsprechend sind der As(2)–Os(3)–Os(1) (116.5°)- und der C(2)–Os(1)–Os(3) (111.5°)-Winkel—die Bindungswinkel der zur Hydridbrücke *cis*-ständigen axialen Liganden an Os(1) und Os(3) mit der Os(3)–Os(1)-Bindung—grösser als die analogen Winkel der *cis*-axialen CO-Liganden an Os(1) und Os(2) mit der Os(2)–Os(1)-Bindung (C(5)–Os(2)–Os(1) (98.4°) und C(2)–Os(1)–Os(2) (91.4°)), sowie analog die Winkel C(7)–Os(3)–Os(1) (143.2°) und C(3)–Os(1)–Os(3) (149.4°) weiter von 180° entfernt als die Winkel C(6)–Os(2)–Os(1) (158.4°) und C(1)–Os(1)–Os(2) (162.9°). Die grösseren Winkelabweichungen an Os(1) und Os(3) von der idealen Oktaedergeometrie und damit die Präferenz der Os(1)–Os(3)-Bindung gegenüber der Os(1)–Os(2)-Bindung für die Ausbildung einer μ_2 -H-Brücke hängt ursächlich mit einer innermolekularen sterischen Hinderung der *cis*-di axialen Liganden an Os(1) und Os(2), der C(2)–O(2)- und der Di-*t*-butylarsinogruppe, zusammen, die sich gegenseitig wegdrücken. Die sterische Hinderung besteht zwischen der Methylgruppe C(33)H₃ einer *t*-Butylgruppe des axialen Arsinoliganden an Os(3) und der axialen CO-Gruppe an Os(1). Der C(33)–O(2)-Kontaktabstand beträgt 3.55 Å, was der Summe der Van der Waals

Radien von CH_3 (2.0 Å [15]) und O (1.4 Å [15]) entspricht. Diese innermolekulare Wechselwirkung wird auch deutlich an der gegenseitigen Torsion der beiden diskutierten *cis*-axialen Liganden an Os(1) und Os(3) um die Os(1)–Os(3)-Bindung (As(2)–Os(3)–Os(1)–C(2) 19°), was u.a. gleichzeitig zu einer Torsion der *cis*-ständigen equatorialen CO-Gruppen C(1)–O(1) und C(8)–O(8) um diese Bindung führt (C(1)–Os(1)–Os(3)–C(8) 12°).

Beschreibung der Versuche

Das Schwefeldiimid $\text{S}(\text{NAs}^t\text{Bu}_2)_2$ wurde nach der publizierten Methode [4] aus K_2SN_2 und ${}^t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ (1/2) erhalten.

Darstellung von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})(\mu\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (I)

Eine Lösung von 240 mg (0.55 mmol) $\text{S}(\text{NAs}^t\text{Bu}_2)_2$ und 165 mg (0.18 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ in 40 ml Octan wurde 4 h am Rückfluss (125°C) erhitzt. Dann wurde das Solvens im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über Dünnschichtplatten chromatographiert (Merck Kieselgel 60 GF 254, Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (3/1) als Laufmittel). Die gelbe Hauptzone wurde abgenommen und der Komplex I mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach Abdampfen des Methylenchlorids wurde der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen. Beim Verdunsten des Pentans bei Raumtemperatur blieben orangefarbene, luftstabile Nadeln von I zurück. Schmelzpunkt 175°C (im offenen Röhrchen). Ausbeute 32 mg (15%).

Gef.: C, 20.44; N, 2.67; S, 2.91. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Os}_3\text{S}$ (1176.7) ber.: C, 20.41; N, 2.38; S, 2.72%. Molmasse 1182 (massenspektroskopisch bez. auf ${}^{192}\text{Os}$).

Röntgenstrukturanalyse

Die bei der Kristallisation aus Pentan entstandenen Kristalle von I ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Os}_3\text{S}$) waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Der in einer Glaskapillare unter Ar-Schutzgas präparierte Messkristall hatte die Abmessungen $0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm. Photographisch mit der Weissenberg- und Präzessionstechnik erhaltene Einkristallbeugungsdiagramme (Cu-K_α -Strahlung) legten die zentrosymmetrische, monokline Raumgruppe $P2_1/n$ fest und lieferten Näherungsgitterkonstanten. Mit einem Nonius CAD4-Einkristalldiffraktometer wurden unter Verwendung graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung über die Orientierungsparameter von 20 Reflexen genaue Gitterkonstanten bestimmt: a 15.556(2), b 23.885(4), c 17.177(3) Å, β 99.11(1)°, V 6301.7 Å³. Messtemperatur 295 K. Aus den Gitterkonstanten und der experimentell bestimmten Dichte (D_0 2.45 g cm⁻³) ergibt sich $Z = 8$, was bedeutet, dass die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten besteht ($D_x = 2.481$ g cm⁻³). Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer (Mo-K_α -Strahlung) wurden im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus im Bereich $0^\circ < \theta \leq 23.5^\circ$ die Intensitäten von 9276 unabhängigen Reflexen gemessen. Hieraus ergaben sich 6172 unabhängige, beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die Reflexintensitäten wurden Lp- und absorptionskorrigiert ($\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 13.7 mm⁻¹). Die empirischen Parameter für die Absorptionskorrektur wurden über eine Ψ -Abtastung von 9 Reflexen gewonnen ($71\% \leq \text{Transmission} \leq 100\%$) [16].

Die 6 Osmiumpositionen der asymmetrischen Einheit wurden über direkte Methoden bestimmt. In einer mit 308 phasierten E -Werten ($1.9 < |E| < 3.4$) berechneten E -Fourier-Synthese waren diese eindeutig sichtbar. Einer sukzessiven

TABELLE 2

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON (μ -H)-
 $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^1\text{Bu})(\mu\text{-NSNAs}^1\text{Bu}_2)$ (I)Die angegebenen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Molekül 1				
Atom	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Os(11)	0.68878(4)	0.36089(3)	0.22025(4)	4.03(3)
Os(12)	0.76049(4)	0.31347(3)	0.08792(4)	4.60(3)
Os(13)	0.81536(4)	0.44692(3)	0.16944(3)	3.77(3)
As(11)	0.84128(9)	0.34964(7)	0.21266(10)	4.22(8)
As(12)	0.74839(11)	0.52834(7)	0.09500(10)	4.82(8)
S(11)	0.7155(3)	0.4319(2)	-0.0071(3)	6.1(3)
N(11)	0.7678(7)	0.4011(5)	0.0654(7)	4.6(7)
N(12)	0.7019(9)	0.4948(6)	-0.0027(8)	6.7(9)
C(11)	0.6760(10)	0.3958(7)	0.3160(11)	5.4(9)
O(11)	0.6655(9)	0.4180(6)	0.3734(8)	8.1(8)
C(12)	0.5777(11)	0.3681(7)	0.1568(10)	5.1(9)
O(12)	0.5124(8)	0.3724(6)	0.1183(9)	8.3(9)
C(13)	0.6717(11)	0.2909(8)	0.2598(10)	5.8(10)
O(13)	0.6610(9)	0.2458(6)	0.2817(8)	9.0(9)
C(14)	0.7518(11)	0.2395(9)	0.1253(11)	6.2(10)
O(14)	0.7471(10)	0.1939(5)	0.1466(9)	8.6(9)
C(15)	0.6565(12)	0.3028(9)	0.0133(11)	6.8(11)
O(15)	0.5944(10)	0.2932(7)	-0.0289(9)	9.9(10)
C(16)	0.8512(14)	0.2958(7)	0.0273(11)	7.0(11)
O(16)	0.9056(10)	0.2859(7)	-0.0070(10)	10.9(11)
C(17)	0.9265(11)	0.4551(7)	0.1445(9)	5.4(9)
O(17)	0.9980(8)	0.4545(6)	0.1314(9)	10.0(9)
C(18)	0.8426(9)	0.4846(7)	0.2641(10)	4.5(8)
O(18)	0.8600(8)	0.5082(5)	0.3239(8)	7.5(8)
C(110)	0.9362(10)	0.3180(7)	0.2911(10)	5.7(9)
C(111)	0.9092(13)	0.2598(7)	0.3136(12)	7.4(12)
C(112)	0.9526(11)	0.3606(8)	0.3591(11)	6.9(11)
C(113)	1.0191(11)	0.3147(9)	0.2502(14)	8.9(14)
C(120)	0.8314(15)	0.5887(9)	0.0655(15)	9.4(14)
C(121)	0.8825(18)	0.5554(11)	0.0043(16)	14.7(20)
C(122)	0.7799(17)	0.6375(10)	0.0172(16)	12.2(19)
C(123)	0.8904(15)	0.6073(10)	0.1405(15)	9.8(15)
C(130)	0.6419(10)	0.5621(7)	0.1265(10)	5.4(9)
C(131)	0.5902(14)	0.5965(11)	0.0567(14)	11.4(17)
C(132)	0.6698(13)	0.6001(11)	0.1964(13)	10.0(15)
C(133)	0.5847(11)	0.5159(9)	0.1415(18)	12.4(17)

Molekül 2				
Atom	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Os(21)	0.75706(4)	0.86136(3)	0.74376(4)	4.32(2)
Os(22)	0.84789(5)	0.81964(3)	0.89361(4)	4.94(3)
Os(23)	0.72108(4)	0.94298(3)	0.87181(4)	3.73(3)
As(21)	0.69192(11)	0.84190(7)	0.85945(11)	5.35(9)
As(22)	0.80529(9)	1.03106(6)	0.88467(9)	3.87(7)
S(21)	0.9241(3)	0.9432(2)	0.9452(3)	5.2(2)
N(21)	0.8423(8)	0.9068(5)	0.9205(7)	4.6(6)
N(22)	0.9127(7)	1.0076(5)	0.9352(9)	5.9(8)
C(21)	0.6675(11)	0.8923(9)	0.6633(12)	6.3(11)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Molekül 2				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
O(21)	0.6178(9)	0.9098(7)	0.6157(8)	9.0(10)
C(22)	0.8634(11)	0.8763(7)	0.7069(9)	5.4(9)
O(22)	0.9274(8)	0.8847(6)	0.6872(8)	7.8(8)
C(23)	0.7469(13)	0.7914(9)	0.6988(11)	6.9(11)
O(23)	0.7443(10)	0.7464(6)	0.6726(8)	9.4(9)
C(24)	0.8330(13)	0.7465(8)	0.8644(11)	7.2(12)
O(24)	0.8254(11)	0.6979(6)	0.8476(9)	10.0(10)
C(25)	0.9610(12)	0.8233(8)	0.8663(10)	6.0(10)
O(25)	1.0300(9)	0.8265(6)	0.8500(9)	9.0(9)
C(26)	0.8730(18)	0.8009(8)	1.0004(14)	9.4(15)
O(26)	0.8885(16)	0.7882(7)	1.0655(10)	14.9(15)
C(27)	0.6754(10)	0.9481(6)	0.9695(11)	5.2(9)
O(27)	0.6407(9)	0.9476(6)	1.0222(8)	10.0(10)
C(28)	0.6180(11)	0.9725(9)	0.8181(11)	7.0(12)
O(28)	0.5541(9)	0.9895(7)	0.7844(9)	9.3(10)
C(210)	0.5826(16)	0.8009(9)	0.8702(16)	10.4(16)
C(211)	0.5781(17)	0.7509(11)	0.8191(19)	14.7(21)
C(212)	0.5089(15)	0.8417(12)	0.8570(24)	16.7(25)
C(213)	0.5892(24)	0.7849(15)	0.9553(21)	20.6(31)
C(220)	0.7799(11)	1.0868(7)	0.9640(10)	6.1(10)
C(221)	0.7919(16)	1.0566(9)	1.0443(11)	9.8(15)
C(222)	0.8426(13)	1.1384(7)	0.9711(12)	7.5(12)
C(223)	0.6870(12)	1.1067(10)	0.9403(15)	11.0(16)
C(230)	0.8420(12)	1.0664(7)	0.7876(11)	6.6(10)
C(231)	0.9121(18)	1.1114(10)	0.8077(16)	13.8(20)
C(232)	0.7571(18)	1.0905(15)	0.7423(16)	17.3(25)
C(233)	0.8759(17)	1.0200(8)	0.7415(15)	12.8(17)

Fourier-Synthese mit allen Reflexen wurden die 4 As- und 2 S-Atome der asymmetrischen Einheit entnommen. Anschliessend wurde eine Verfeinerung der Partialstruktur nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern durchgeführt. Im Verlaufe dieses Verfeinerungsprozesses wurden über Differenz-Fourier-Synthesen auch die leichteren Nichtwasserstoffatome aufgefunden und mit in die Strukturverfeinerung einbezogen, anfänglich mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren. Bei einem *R*-Wert von 0.043 waren in einer gewichteten Differenz-Fourier-Synthese 40% aller H-Atome erkennbar; sie wurden jedoch bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.042 ($R_w = 0.041$). In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 52 Reflexe mit $\Delta F = \|F_0\| - |F_c| > 28$ eliminiert. Als Gewichtsschema wurde verwendet: $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0005|F_0|^2)$.

Die Computerrechnungen wurden grösstenteils mit dem Programm SHELX-76 [17] und dem X-RAY-76 Programmsystem [18] an einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht im SHELX-76-Programm [17] enthalten waren, den International Tables for X-Ray Crystallography [19] entnommen. Die Atomkoordinaten und die aus den anisotropen berechneten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengefasst. Wie ein Vergleich der Lagekoordinaten zeigt, sind die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit in der Weise korreliert, dass in der *b,c*-Projektion näherungsweise gilt: $y_2 = y_1 + 0.5$,

$z_2 = -z_1 + 1$. In dieser Projektion sind die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit daher über eine Gleitspiegelebene senkrecht z korreliert. Die sehr grossen Temperaturparameter bei den *t*-Butylgruppen und auch einigen CO-Gruppen zeigen eine dynamische bzw. statische Fehlordnung in diesen Bereichen an. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie – Physik – Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50977, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süss-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 2 G. Süss-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
- 3 G. Süss-Fink, W. Bühlmeyer, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 129.
- 4 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1999.
- 5 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 878.
- 6 A.J. Schultz, J.M. Williams, R.B. Calvert, J.R. Shapley und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 319.
- 7 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2397.
- 8 A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 68.
- 9 A. Gieren und B. Dederer, *J. Chem. Res. Synop.* (1979) 41; *J. Chem. Res., Miniprint* (1979) 635.
- 10 R.T. Kops, E. van Aken und H. Schenk, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 913.
- 11 R. Meij und K. Olie, *Cryst. Struct. Comm.*, 4 (1975) 515.
- 12 A. Gieren und F. Schanda, *Abstracts of the X. Hungarian Diffraction Conference, Balatonaliga, 25.–30.4.1980*, B95; F. Schanda und A. Gieren, *Z. Anal. Chem.*, 304 (1980) 256.
- 13 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 513 (1984) 160.
- 14 A. Kjekshus, T. Rakke und A.F. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, A31 (1977) 253.
- 15 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, (1960) S. 260–261.
- 16 A.C.T. North, D.C. Phillips und F. Scott Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 17 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, England (1976).
- 18 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-RAY76 System. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, (1976).*
- 19 *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Table 2.2B*, Birmingham, Kynoch Press (1974).