

Journal of Organometallic Chemistry, 280 (1985) 129–138
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

UMSETZUNGEN VON SCHWEFELDIIMIDEN MIT DREIKERNIGEN OSMIUMCLUSTERN: SYNTHESE, FESTKÖRPERSTRUKTUR UND DYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN VON $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$

G. SUSS-FINK, W. BÜHLMAYER, 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 reaction of bis(trimethylsilyl) sulphur diimide, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, with $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ results in the formal addition product $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (II). In the solid state, II contains a closed Os_3 triangle, the shortest edge of which is bridged by both a μ -hydride and a $\mu_2\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ ligand. The intact NSN backbone is oriented perpendicular to the Os_3 plane. The only fluxional process observed by variable-temperature ^{13}C NMR spectroscopy in solution involves pseudo-rotation of the unbridged $\text{Os}(\text{CO})_4$ unit.

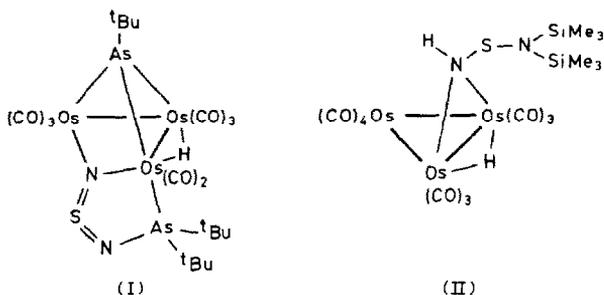
Zusammenfassung

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ergibt das formale Additionsprodukt $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (II). Im festen Zustand enthält II ein geschlossenes Os_3 -Dreieck, dessen kürzeste Kante sowohl durch einen μ -Hydrid- als auch durch einen $\mu_2\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden überbrückt wird. Das intakte NSN-Gerüst ist senkrecht zur Os_3 -Ebene angeordnet. Der einzige fluktuierende Prozess, der sich mit Hilfe der temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung beobachten lässt, ist eine Pseudorotation der unverbrückten $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit.

Einleitung

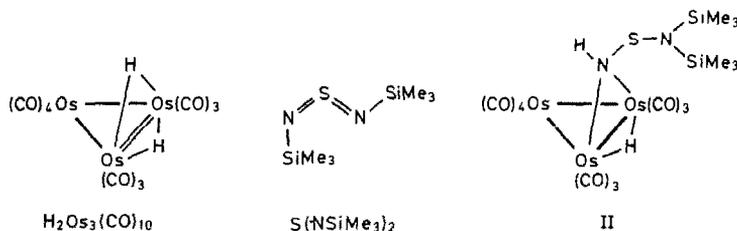
In der vorausgehenden Mitteilung [1] haben wir über die Reaktion eines Schwefeldiimids mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ berichtet, bei der eine intakte NSN-Kette in das Produkt

$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(\text{N,As})\text{-NSN-As}^t\text{Bu}_2]$ (I) eingebaut wurde. Auch bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ gelingt es, ein Produkt mit einer unfragmentierten NSN-Substruktur zu erhalten. Im folgenden wird die Synthese sowie die spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N(H)SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (II) beschrieben.



Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, mit dem Cluster $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ in siedendem Hexan ergibt das Additionsprodukt II in 25% Ausbeute. Die orangefelben, luftstabilen Kristalle schmelzen bei 104°C .



Im Massenspektrum von II tritt das Molekülion bei m/z 1064 (bez. auf ^{192}Os , ^{32}S und ^{28}Si) auf. Ausserdem finden sich sämtliche Bruchstücke der Reihe $\text{HOs}_3(\text{CO})_n(\text{NH})^+$ ($n = 0-10$); das Molekülion und diese Fragmentionen besitzen das erwartete Isotopenmuster. Im unteren Bereich des Spektrums lassen sich die Bruchstücke der Reihe SNSi_2Me_n ($n = 0-6$) beobachten. Das Infrarotspektrum zeigt im Carbonylbereich nur Absorptionen terminaler CO-Liganden bei 2105m, 2070vs, 2054s, 2024s, 2001vs, 1995vs, 1982m, 1973w cm^{-1} (Cyclohexan-Lösung). Im Feststoffspektrum kann darüber hinaus eine Bande bei 3335 cm^{-1} einer $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung zugeordnet werden; die Zuordnung der Absorptionen bei 898, 877, 846, 817 und 757 cm^{-1} zu den charakteristischen $\nu(\text{NS})$ - und $\delta(\text{SiCH})$ -Absorptionen ist nicht eindeutig.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II (in CDCl_3) zeigt ein breites Signal bei δ 3.93 für eine NH-Gruppe sowie ein scharfes Singulett für die Trimethylsilyl-Protonen bei δ 0.28 (s, 18H); die Hydridbrücke erscheint als Dublett bei δ -14.80 ppm. Durch selektive Entkopplung lässt sich zeigen, dass die Dublett-Aufspaltung des Hydridsignals auf eine Kopplung mit dem NH-Proton zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante $^3J(\text{H,H})$ beträgt 3.3 Hz.

Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse besitzt der dreikernige Osmiumcluster

$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (II) die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur. Sie leitet sich von der Struktur der Ausgangsverbindung $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [2–4] ab, wenn eine der beiden $(\mu\text{-H})$ -Brücken durch eine $\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Brücke ersetzt wird. In Tab. 1 sind die Bindungslängen und -winkel von II denen der Ausgangsverbindung [2,4] gegenübergestellt. Die $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ -Substruktur ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich, und die $\text{Os-N}(\text{H},\text{R})\text{-Os}$ ($\text{R} = \text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$)-Brücke ist stereochemisch vergleichbar mit einer Os-H-Os -Brücke. Beide Komplexe enthalten eine Spiegelebene senkrecht zum Os_3 -Dreieck, die durch $\text{Os}(1)$ und den Mittelpunkt der $\text{Os}(2)\text{-Os}(2')$ -Bindung verläuft. Auch die Spiegelebene durch die drei Osmiumatome ist bezüglich der Carbonylliganden in II noch in Näherung erfüllt. Allerdings sind die zur $\mu\text{-N}(\text{H},\text{R})$ -Brücke *cis*-ständigen, nicht equatorialen C–O-Gruppen $\text{C}(5)\text{-O}(5)$ und $\text{C}(5')\text{-O}(5')$ durch die sterisch anspruchsvollere Brücke etwas aus einer symmetrischen Lage heraus in Richtung Equator gedreht und als Folge davon $\text{C}(4)\text{-O}(4)$ bzw. $\text{C}(4')\text{-O}(4')$ in Richtung auf eine axiale Stellung. Daher differieren die entsprechenden $\text{Os}(2')\text{-Os}(2)\text{-C}$ -Winkel in II und in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ (Tab. 1) um 11 bzw. 6° . Weiterhin ist wegen des grösseren Raumbedarfs der $\mu\text{-N}(\text{H},\text{R})$ -Brücke der $\text{Os}(2')\text{-Os}(2)\text{-C}$ -Winkel der beiden equatorialen, gleichfalls zur $\mu\text{-N}(\text{H},\text{R})$ -Brücke *cis*-ständigen C–O-Gruppen $\text{C}(6)\text{-O}(6)$ bzw. $\text{C}(6')\text{-O}(6')$ um 8° aufgeweitet. Alle übrigen Os-Os-C -Winkel, die Os-Os-Os - und die C-Os-C -Winkel unterscheiden sich in den beiden Clustern nur um weniger als 5° . Die grösste Winkeländerung eines Os-C-O -Winkels beruht ebenfalls ursächlich auf dem Austausch der Hydridbrücke durch die $\text{N}(\text{H},\text{R})$ -Brücke: Durch eine innermolekulare Wechselwirkung von $\text{S}(1)$ mit der Carbonylgruppe $\text{C}(6)\text{-O}(6)$ (bzw. $\text{C}(6')\text{-O}(6')$) zeigt der $\text{Os}(2)\text{-C}(6)\text{-O}(6)$ -Winkel eine Abweichung von 7° von der linearen Anordnung gegenüber einer solchen von nur 2° bei $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$.

Das $\text{Os}(2)\text{-N}(1)\text{-Os}(2')$ -Dreieck ist gegenüber der Os_3 -Ebene so orientiert wie die beiden Os-H-Os -Dreiecke in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. In II beträgt der Winkel zwischen den beiden Ebenen 73° , in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ 70° [4]. Die $\text{Os-Os-N}(1)$ -Winkel in II sind praktisch gleich den Os-Os-H -Winkeln in der Stammverbindung $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. Der Winkel $\text{Os}(2')\text{-Os}(2)\text{-N}(1)$ ist gegenüber den analogen Os-Os-H -Winkeln in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ um 6° aufgeweitet, weil die Os-N -Abstände (2.14 Å) im Vergleich zu

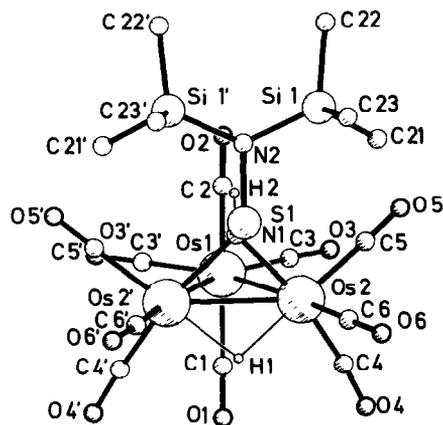


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (II).

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL IN II VERGLICHEN MIT DENJENIGEN IN $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ (Die Werte für $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ wurden einschliesslich der Standardabweichungen entsprechend einer $mm2(C_{2v})$ -Symmetrie gemittelt. Bis auf die Werte mit N(1) wurden diese einer Röntgenstrukturanalyse [2] entnommen. Die Werte für Winkel mit N(1) sind verglichen mit den analogen Werten (N(1) gleich μ -H gesetzt) aus einer Neutronenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [4]. Die mit ' versehenen Atompositionen ergeben sich über die kristallographische Spiegelebene ($x, -y + 0.5, z$) aus den ungestrichenen)

	$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\text{N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$
<i>Bindungslängen (Å)</i>		
Os(1)–Os(2)	2.844(1)	2.815(1)
Os(2)–Os(2')	2.783(1)	2.681(1)
Os(1)–C(1)	1.94(4)	1.95(1)
Os(1)–C(2)	1.97(3)	1.95(1)
Os(1)–C(3)	1.97(3)	1.91(2)
Os(2)–C(4)	1.84(3)	1.91(1)
Os(2)–C(5)	1.94(2)	1.91(1)
Os(2)–C(6)	1.91(2)	1.92(2)
C(1)–O(1)	1.10(5)	1.12(2)
C(2)–O(2)	1.09(4)	1.12(2)
C(3)–O(3)	1.10(4)	1.15(2)
C(4)–O(4)	1.20(3)	1.13(2)
C(5)–O(5)	1.08(3)	1.13(2)
C(6)–O(6)	1.12(3)	1.14(2)
Os(2)–N(1)	2.14(1)	
S(1)–N(1)	1.78(2)	
S(1)–N(2)	1.69(3)	
Si(1)–N(2)	1.74(1)	
Si(1)–C(21)	1.73(4)	
Si(1)–C(22)	1.78(9)	
Si(1)–C(23)	1.76(10)	
<i>Bindungswinkel (°)</i>		
Os(2)–Os(1)–Os(2')	58.58(3)	56.88(2)
Os(1)–Os(2)–Os(2')	60.71(2)	61.56(2)
Os(2)–Os(1)–C(1)	86.8(10)	84.2(4)
Os(2)–Os(1)–C(2)	85.2(8)	84.2(4)
Os(2)–Os(1)–C(3)	100.2(9)	102.5(5)
Os(2')–Os(1)–C(3)	158.8(9)	159.4(5)
Os(1)–Os(2)–C(4)	90.6(8)	93.1(5)
Os(1)–Os(2)–C(5)	88.4(6)	93.1(5)
Os(1)–Os(2)–C(6)	175.6(6)	168.4(5)
Os(2')–Os(2)–C(4)	120.1(7)	130.7(5)
Os(2')–Os(2)–C(5)	136.9(6)	130.7(5)
Os(2')–Os(2)–C(6)	115.1(6)	106.9(5)
C(1)–Os(1)–C(2)	170.8(14)	166.7(6)
C(1)–Os(1)–C(3)	92.2(11)	94.4(6)
C(2)–Os(1)–C(3)	93.7(10)	94.4(6)
C(3)–Os(1)–C(3')	101.0(12)	98.1(7)
C(4)–Os(2)–C(5)	86.8(10)	89.0(7)
C(4)–Os(2)–C(6)	90.8(10)	95.1(7)
C(5)–Os(2)–C(6)	95.8(8)	95.1(7)
Os(1)–C(1)–O(1)	179.6(34)	178.3(13)
Os(1)–C(2)–O(2)	179.1(27)	178.3(13)
Os(1)–C(3)–O(3)	175.0(27)	178.1(14)
Os(2)–C(4)–O(4)	174.2(20)	177.1(14)
Os(2)–C(5)–O(5)	178.8(22)	177.1(14)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

	$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\text{N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$
Os(2)–C(6)–O(6)	172.9(19)	178.3(14)
Os(1)–Os(2)–N(1)	83.1(4)	82.1(1)
Os(2')–Os(2)–N(1)	49.4(3)	43.4(1)
N(1)–Os(2)–C(4)	169.4(8)	173.3(1)
N(1)–Os(2)–C(5)	101.4(8)	95.1(1)
N(1)–Os(2)–C(6)	95.0(8)	89.2(1)
Os(2)–N(1)–Os(2')	81.3(6)	93.3(1) ^a
Os(2)–N(1)–S(1)	118.3(7)	
S(1)–N(2)–Si(1)	115.2(8)	
Si(1)–N(2)–Si(1')	126.9(15)	
N(1)–S(1)–N(2)	103.9(11)	
C(21)–Si(1)–C(22)	111.0(29)	
C(21)–Si(1)–C(23)	107.0(27)	
C(22)–Si(1)–C(23)	93.0(43)	
C(21)–Si(1)–N(2)	113.8(16)	
C(22)–Si(1)–N(2)	120.0(19)	
C(23)–Si(1)–N(2)	109.5(25)	

^a In der zitierten Arbeit [4] ist einer der Os–H–Os-Winkel fehlerhaft mit 95.54° angegeben; er beträgt 93.54°.

den Os–H-Abständen (1.845(3) Å [4]) länger sind und folglich der Os(2)–Os(2')-Abstand um 0.1 Å gedehnt ist. Entsprechend ist der Os–N–Os-Winkel gegenüber den analogen Os–H–Os-Winkeln in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ um den doppelten Wert (12°) verkleinert.

Wie bei $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ist der Os(2)–Os(2')-Abstand (2.783 Å) der doppelt überbrückten Os-Atome kürzer als die beiden anderen Os–Os-Abstände (2.844 Å). Der zuerst genannte Os–Os-Abstand ist aber bei II um ca. 0.10 Å länger als in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, auch die beiden anderen Os–Os-Bindungsabstände sind um 0.03 Å leicht verlängert. Die Os–C- und die C–O-Bindungslängen in den beiden Komplexen sind unter Berücksichtigung der Standardabweichungen kaum verschieden; nur die Os–C- und C–O-Bindungslängen der zur μ -N(H,R)-Brücke *trans*-ständigen CO-Gruppen (C(4)–O(4), C(4')–O(4')) zeigen eine deutlichere Veränderung gegenüber den analogen Wertepaaren bei $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. Erwartungsgemäss sind kürzere Os–C-Bindungsabstände mit längeren C–O-Bindungsabständen korreliert.

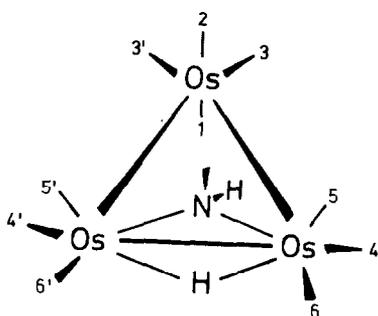
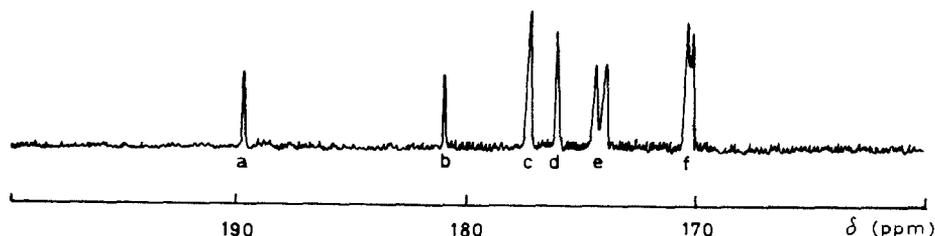
Besonderes Interesse verdient der N(H)SN(SiMe₃)₂-Brückenligand. Die S–N-Bindungslängen liegen beide im Bereich eines S–N-Einfachbindungsabstandes, sind aber unterschiedlich lang. Der Abstand S(1)–N(1) zum vierfach koordinierten Stickstoff ist mit 1.78 Å deutlich länger als der Abstand S(1)–N(2) zum dreifach koordinierten Stickstoff (1.69 Å). Dieser Bindungslängenunterschied ist zumindest teilweise eine Folge der unterschiedlichen Hybridisierung der beiden Stickstoffatome. N(1) ist bezüglich Os(2), Os(2') und S(1) pyramidal konfiguriert. Die Winkelsumme an N(1) differiert um 42.1° von 360° (theoretische Differenz bei einer tetraedrischen Ligandenanordnung 31.5°); N(1) liegt 0.73 Å ausserhalb der Ebene seiner drei Bindungspartner. Demgegenüber weist N(2) nur eine äusserst schwache Pyramidalisierung auf und ist im wesentlichen trigonal-eben konfiguriert. Die Winkelsumme an N(2) weicht nur um 2.7° von 360° ab und N(2) liegt nur 0.16 Å ausserhalb der Ebene seiner drei Bindungspartner. Aufgrund dieser un-

terschiedlichen Hybridisierung der beiden N-Atome lässt sich das röntgenographisch nicht aufgefundene H(2) dem Stickstoffatom N(1) zuordnen, das damit tetraedrisch konfiguriert ist.

Für eine Beschreibung der μ -N(H,R)-Brücke als N-protonierte Diaminosulfangruppierung spricht neben den S–N-Bindungslängen und der sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff N(2) auch die Tatsache, dass die " sp^2 -Ebene" (N(2), S(1), Si(1), Si(1')) senkrecht zur N–S–N-Ebene steht, wie es typisch für Diaminosulfane ist [5]. Eine zur hier gefundenen Os–N–Os-Brücke eines Diaminosulfans analoge Stickstoffbrücke eines Schwefeldiimid liegt im (vorstehend beschriebenen [1]) Triosmiumcluster (μ -H)Os₃(CO)₈(μ_3 -As^tBu)[μ -NSN-As(^tBu)₂] (I) vor.

Nach den ¹³C-NMR-Spektren liegt die im Festkörper beobachtete Molekülstruktur von II auch in Lösung vor. Bei Raumtemperatur und darunter werden im Carbonylbereich 6 Signale für die 10 terminalen CO-Liganden beobachtet, wie sie aufgrund der lokalen Molekülsymmetrie C_s zu erwarten sind. Das Tieftemperaturspektrum (in CD₂Cl₂/CHCl₂F bei –80°C) ist in Fig. 2 zusammen mit der getroffenen Zuordnung dargestellt.

Die beiden Signale f bei δ 170.1 und e bei 174.1 ppm werden im ¹H-gekoppelten Spektrum zu Dubletts aufgespalten (²J(¹³C,¹H) 3.4 bzw. 12.0 Hz); sie werden deshalb den zur Hydridbrücke pseudo-transständigen Carbonylgruppen 4,4' bzw. 5,5' zugeordnet. Die intensitätsschwachen Signale b und a bei δ 181.3 und 189.2 ppm dürften den beiden nicht symmetrie-equivalenten Carbonylliganden 1 und 2 entsprechen. Anhand des bei höheren Temperatur ablaufenden dynamischen Pro-



Signal	C-Atom	δ (ppm)
a	1 oder 2	189.2s
b	2 oder 1	181.3s
c	6,6'	177.3s
d	3,3'	176.8s
e	5,5'	174.1d
f	4,4'	170.1d

Fig. 2. ¹³C-NMR-Spektrum von II im Bereich δ 160–190 ppm (–80°C, CD₂Cl₂/CHCl₂F) mit Zuordnung.

zesses kann das Signal d bei δ 176.8 ppm den CO-Gruppen 3,3' zugeschrieben werden, so dass das verbleibende Signal c bei δ 177.3 ppm von den beiden äquivalenten, zur Hydridbrücke pseudo-cisständigen Carbonylliganden 6,6' herrühren muss.

Die temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Messungen von II zeigen, dass das Molekül in Toluol- d_8 -Lösung bis etwa 50°C starr bleibt. Oberhalb dieser Temperatur koaleszieren die Signale a, b und d; bei $+90^\circ\text{C}$ tritt ein neues Signal an der Stelle auf, die dem gewichteten Mittel von a, b und d (δ 181.5 ppm) entspricht. Diese Koaleszenz lässt sich mit einer Pseudorotation der Carbonylliganden 1, 2, 3 und 3' am unverbrückten Osmiumatom erklären, wie sie für die $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit in Osmiumclustern durchaus bekannt ist [6].

Beschreibung der Versuche

Der Ausgangskomplex $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ wurde nach Literaturvorschrift [7] erhalten.

Darstellung von $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (II)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.18 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ in 100 ml Hexan wurden unter N_2 -Schutz 84 μl (74 mg, 0.36 mmol) $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ zugegeben. Die klare, orangegefärbte Reaktionslösung wurde 15 h am Rückfluss gehalten und dann im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung chromatographisch auf Dünnschichtplatten aufgetrennt (Merck Kieselgel 60 GF 254, Cyclohexan als Laufmittel). Die gelbe Hauptzone wurde abgekratzt und das Produkt II mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden orangegelbe, luftstabile Kristalle vom Schmelzpunkt 104°C erhalten. Ausbeute 48 mg (25%). Gef.: C, 18.29; N, 2.60; S, 3.14; Si, 5.70. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3\text{SSi}_2$ (1059.2) ber.: C, 18.14; N, 2.64; S, 3.03; Si, 5.30%. Molmasse 1064 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{192}Os).

Röntgenstrukturanalyse

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde ein $0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm grosser, durch Umkristallisation aus n-Pentan erhaltener Kristall von II ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3\text{SSi}_2$, D_0 2.38 g cm^{-3}) unter Argon als Schutzgas in einer Glaskapillare präpariert. Mit einem rechnergesteuerten (Nonius CAD4) Einkristalldiffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung über die Orientierungswinkel von 25 Reflexen im Bereich $7.5^\circ \leq \theta \leq 14.7^\circ$ die Gitterparameter bestimmt. Über die Laue-Symmetrie (orthorhombisch, *mmm*) und die systematischen Reflexauslöschungen ($0kl: l = 2n + 1$; $hk0: k = 2n + 1$) wurden die beiden Alternativraumgruppen *Pc2₁b* und *Pcmb* festgelegt. Die *E*-Wertstatistik und das Ergebnis der Strukturlösung legten die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pcmb* fest: *a* 7.418(2), *b* 16.235(2), *c* 23.970(4) Å; *V* 2886.7 Å³, *Z* = 4, *D_x* 2.44 g cm^{-3} . Mit Hilfe des erwähnten Einkristalldiffraktometers wurden die Reflexintensitäten von 2934 unabhängigen Reflexen im Bereich $0 < \theta \leq 26^\circ$ im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus vermessen. Die Reflexintensitäten wurden *L_p*- und absorptionskorrigiert (PSI-Abtastungen von 9 Reflexen [8], μ 12.8 mm^{-1}). Bei den Rechnungen zur Strukturlösung und der anschliessenden Strukturverfeinerung wurden nur 2288 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ berücksichtigt.

Die Strukturlösung erfolgte mit der Schweratommethode. Die einer Patterson-Synthese entnommenen Os-Atompositionen wurden zunächst mit iso-

TABELLE 2

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND THERMISCHE PARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON II

(Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren berechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp(-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*))$. Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle sind in Klammern angegeben)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Os(1)	0.02796(14)	0.25	0.23103(5)	4.61(1)
Os(2)	0.32118(9)	0.16430(4)	0.18130(3)	3.75(1)
S(1)	0.4321(9)	0.25	0.0581(3)	4.7(3)
Si(1)	0.2642(18)	0.1540(5)	-0.0295(3)	8.6(5)
C(21)	0.2333(85)	0.0749(16)	0.0184(18)	15.5(31)
C(22)	0.1144(149)	0.1440(31)	-0.0869(26)	28.5(73)
C(23)	0.4537(159)	0.1279(34)	-0.0701(26)	36.5(81)
N(1)	0.2782(25)	0.25	0.1150(7)	3.1(7)
N(2)	0.2978(33)	0.25	0.0013(10)	5.0(11)
C(1)	0.1678(52)	0.25	0.2993(15)	7.2(20)
O(1)	0.2484(33)	0.25	0.3380(12)	8.4(16)
C(2)	-0.0766(41)	0.25	0.1555(11)	4.7(12)
O(2)	-0.1366(28)	0.25	0.1139(10)	6.4(11)
C(3)	-0.1202(32)	0.1562(22)	0.2564(12)	7.4(14)
O(3)	-0.1955(25)	0.1006(16)	0.2681(11)	11.8(16)
C(4)	0.3604(32)	0.1076(13)	0.2465(12)	6.8(12)
O(4)	0.3817(23)	0.0769(10)	0.2914(8)	6.9(8)
C(5)	0.1547(22)	0.0772(13)	0.1615(10)	5.1(9)
O(5)	0.0608(24)	0.0293(10)	0.1497(10)	9.1(10)
C(6)	0.5278(25)	0.1145(12)	0.1482(9)	4.7(8)
O(6)	0.6457(22)	0.0784(10)	0.1320(8)	7.5(9)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Os(1)	3.47(5)	5.15(6)	5.20(6)	0.0	0.12(4)	0.0
Os(2)	3.58(4)	2.65(3)	5.02(4)	-0.19(2)	-0.43(2)	0.33(2)
S(1)	3.9(3)	5.7(3)	4.7(3)	0.0	0.0(2)	0.0
Si(1)	15.1(7)	4.4(3)	6.2(4)	-1.0(4)	-0.6(4)	-1.0(3)
C(21)	29.5(51)	3.5(11)	13.3(30)	-5.5(21)	-0.7(34)	1.7(15)
C(22)	54.2(149)	10.4(25)	20.8(46)	5.3(62)	-26.6(75)	-5.5(32)
C(23)	78.6(149)	11.0(39)	20.0(55)	-13.6(75)	32.6(83)	-7.9(41)
N(1)	3.9(8)	2.4(6)	3.0(7)	0.0	1.1(6)	0.0
N(2)	6.1(12)	4.6(10)	4.3(10)	0.0	0.0(9)	0.0
C(1)	9.1(24)	6.9(19)	5.6(16)	0.0	-4.7(17)	0.0
O(1)	4.9(11)	12.5(22)	7.9(14)	0.0	2.5(12)	0.0
C(2)	6.2(14)	4.7(12)	3.3(11)	0.0	-1.6(11)	0.0
O(2)	4.9(9)	7.0(13)	7.4(13)	0.0	-1.6(9)	0.0
C(3)	5.1(10)	10.8(20)	6.4(13)	1.4(13)	0.7(11)	0.1(13)
O(3)	8.1(12)	13.5(18)	13.6(18)	-7.1(13)	-0.1(10)	5.2(14)
C(4)	7.0(11)	3.6(8)	9.7(16)	1.2(9)	2.1(12)	1.3(10)
O(4)	7.8(8)	5.1(7)	7.8(9)	-0.7(7)	0.6(8)	2.3(7)
C(5)	3.5(7)	4.3(9)	7.4(11)	-1.0(7)	-1.6(7)	-0.1(9)
O(5)	6.5(9)	4.0(6)	16.7(16)	-2.3(7)	-2.0(10)	-1.1(9)
C(6)	4.4(8)	4.0(8)	5.7(10)	-0.5(7)	-0.8(7)	-0.6(7)
O(6)	6.0(7)	4.8(7)	11.6(13)	1.7(7)	0.3(8)	-2.2(8)

tropen und dann anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate anverfeinert. Daraufhin wurden in sukzessiven Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen die übrigen Nichtwasserstoffatome aufgefunden und erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren mit in die Verfeinerung einbezogen. Das Molekül liegt mit seiner Spiegelebene speziell auf der kristallographischen. Die Methylgruppen der Silylgruppen sind stark fehlgeordnet, was aus der Grösse und der ausgeprägten Anisotropie der Temperaturparameter ableitbar ist. Grössere thermische Schwingungen und vor allen Dingen eine ausgeprägte Anisotropie sind auch bei anderen Atomen (z.B. bei Si(1)) festzustellen. Versuche, die Struktur als eine geordnete Struktur in der azentrischen Raumgruppe $Pc2_1b$ zu beschreiben, führten nicht zum Ziel. Wasserstoffatompositionen konnten in Differenz-Fourier-Synthese nicht aufgefunden werden. Die Wasserstoffatomposition der Os-H-Os-Brücke und diejenige an N(1) wurden aufgrund stereochemischer Kriterien berechnet, in der Verfeinerung jedoch nicht berücksichtigt. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 28 Reflexe mit $\Delta F = \|F_o\| - |F_c| > 40$ eliminiert. Die abschliessende Verfeinerung konvergierte bei einem R -Wert von 0.085 ($R_w = 0.089$, $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.003|F_o|^2)$). Die Computerrechnungen wurden grösstenteils mit dem Programm SHELX-76 [9] an einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren, soweit sie nicht im zitierten Programm enthalten waren, wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [10] entnommen. Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in Tab. 2 zusammengefasst. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50976, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen

Alle Spektren wurden an einem JEOL FX 90Q (90 MHz) Kernresonanzspektrometer aufgenommen; dabei konnten die ^{13}C - ^1H -Kopplungen durch 1 kHz Breitbandentkopplung ausgeschaltet werden. Für die Messungen wurde eine zu ca. 30% ^{13}C -angereicherte Probe von II verwendet, die durch Umsetzung von ^{13}C -angereichertem $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ erhalten worden war. Als Lösungsmittel wurden im Bereich von -92 bis 0°C $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2\text{F}$ (1/2), im Bereich von 0 bis $+90^\circ\text{C}$ $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ verwendet. Im oberen Temperaturbereich wurde Tris(acetylacetonato)chrom(III) als Relaxationsagens zugesetzt. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu den Lösungsmittelsignalen gemessen und unter Verwendung der Werte $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 53.9 ppm und $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3)$ 20.4 ppm auf TMS als Standard bezogen.

Dank

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

Literatur

- 1 G. Süss-Fink, K. Guldner, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 447.

- 2 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2697.
- 3 V.F. Allen, R. Mason und P.B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 297.
- 4 R.W. Broach und J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 314.
- 5 V. Lamm, M. Rabben und A. Gieren, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 507 (1983) 100.
- 6 A. Forster, B.F.G. Johnson, J. Lewis, T.W. Matheson, B.H. Robinson und W.G. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 1042.
- 7 H.D. Kaesz, S.A.R. Knox, J.W. Koepke und R.B. Saillant, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 477.
- 8 A.C.T. North, D.C. Phillips und F. Scott Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, England (1976).
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2 B. Birmingham. Kynoch Press (1974).