

Journal of Organometallic Chemistry, 430 (1992) C33–C38
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22677PC

Preliminary communication

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CX *. Methylierte Nitridomolybdän(VI)-Komplexe

Wolfgang A. Herrmann *, Sandra Bogdanović, Joachim Behm und Michael Denk

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 W-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Januar 1992)

Abstract

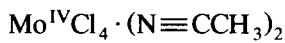
Methylation of the nitridomolybdenum(VI) complex $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (2), obtained from $\text{N}\equiv\text{MoCl}_3\cdot\text{THF}$ (1), is achieved by use of dimethylzinc, resulting in the formation of the novel tetranuclear products $[\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)\cdot 1/2\text{py}]_4$ (3) (py = 4-*t*-butylpyridine). A single-crystal X-ray diffraction study reveals four $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{CH}_3)_2$ units being connected through the nitrogen atoms, thereby forming unsymmetrical, linear $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ units. The cubane-type zinc complex $[\text{CH}_3\text{ZnO}-t\text{-C}_4\text{H}_9]_4$ (4; X-ray diffraction study) is also formed.

Nach Literaturbefunden sind Nitrosylmolybdän-Komplexe der Formeln $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$, $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ und $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ (L: tert-Phosphan) Katalysatoren der Olefin-Metathese, wenn sie mit Alkylaluminiumhalogeniden vorbehandelt werden [2]. Es wird angenommen, daß durch Desoxygenierung der Nitrosyl-Liganden zunächst Nitrido molybdän-Spezies $\text{N}\equiv\text{MoL}_x$ entstehen, die über Alkylierungsschritte letztlich katalytisch aktive Carben-Komplexe $\text{N}\equiv\text{Mo}(=\text{CH}_2)\text{L}_y$, nicht näher bekannter Zusammensetzung und Konstitution ergeben [3]. Da die Literatur bisher nichts über präparativ zugängliche Komplexe dieses Typs und ihrer Alkyl-Vorstufen zu berichten weiß, befassen wir uns mit der gezielten Alkylierung von Nitridometallkomplexen $\text{N}\equiv\text{MX}_n$ und berichten hier über die ersten Ergebnisse [4].

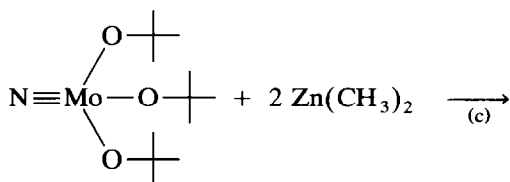
Die Startverbindung Trichloronitridomolybdän(VI) ist als THF-Addukt 1 auf einfache Weise gemäß Schema 1 in 85–90% Ausbeute zugänglich. Alkylierungsversuche dieser Verbindung mit Zink- und Grignard-Verbindungen schlugen fehl. Verwendet man hingegen das Alkoxy-Derivat 2 [7], so erhält man mittels Dime-

Correspondence to: Professor W.A. Herrmann, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, W-8046 Garching bei München, Deutschland.

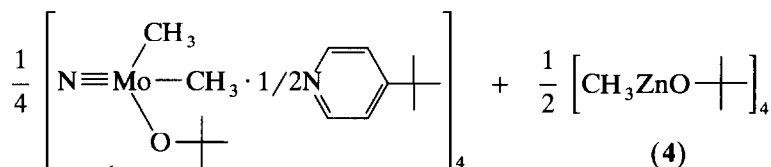
* CIX. Mitteilung siehe Ref. 1.



(1)



(2)



(4)

(3)

Schema 1. (a) +NaN₃ (−NaCl, −N₂); (b) +3 Mol-Äquiv. LiO-t-C₄H₉ (−3 LiCl); (c) Zusatz von 4-t-Butylpyridin (py) bei der Aufarbeitung.

thylzink in THF ein Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Extraktion mit n-Hexan der Methylzink-Komplex 4, mit Toluol das Alkylierungsprodukt 3 isolieren läßt, wenn man bei der Aufarbeitung 4-t-Butylpyridin zusetzt.

Eine schlüssige Konstitutionszuordnung war in beiden Fällen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich (Fig. 1 und 2)*: (i) Die durch die Pyridinbase stabilisierte Oligomerstruktur des Alkylierungsprodukts 3 ist durch einen Mo₄N₄-Cyclus charakterisiert, der annähernd lineare aber stark unsymmetrische Nitrido-Brücken aufweist (Fig. 1). Zwei im Cyclus gegenüberliegende Molybdänatome sind fünffach (Mo1), die beiden anderen sechsfach koordiniert (Mo2). Die Geometrien leiten sich von quadratischen Pyramiden ab, deren Spitzen die N-Atome N1 bzw. N2 bilden. Die Stickstoffatome sind über sehr kurze Bindungen apikal (Mo1–N1 166 pm) und über lange Bindungen äquatorial angeordnet (Mo1–N2 215 pm). Die sechsfach koordinierten Molybdänatome Mo2 weisen einen zusätzlichen Pyridinliganden mit langer MoN-Bindung auf (251 pm). Die quadratischen Pyramiden sind nur geringfügig abgeflacht (z.B. N1–Mo1–C1 101.9(7)°).

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56302, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

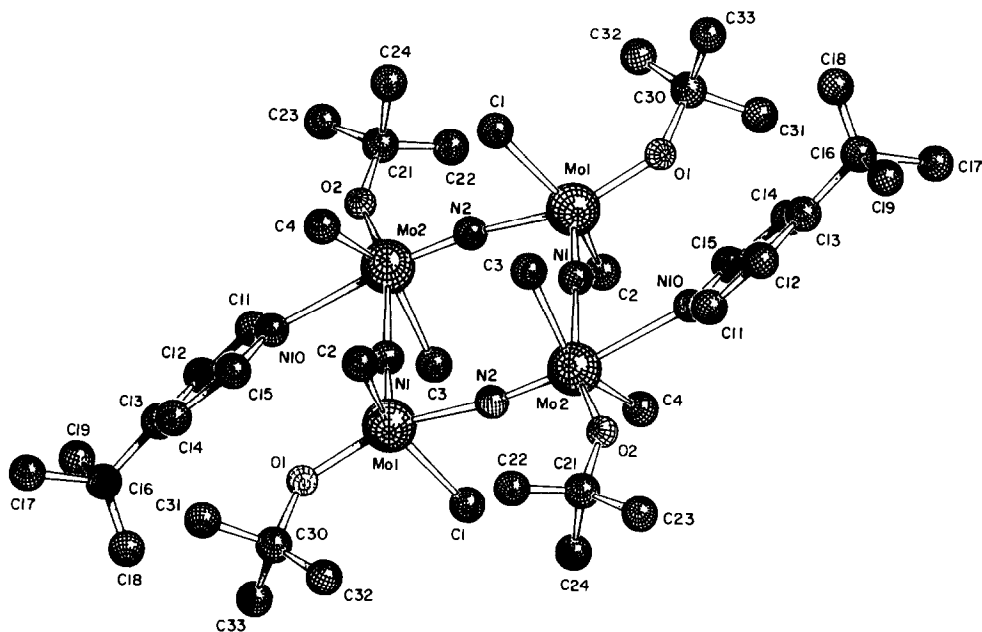


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekül- und Kristallstruktur des tetrameren Nitridomolybdän(VI)-Komplexes **3** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad): Mo1–N1 166.4(2), Mo1–N2 214.7(2), Mo2–N2 168.9(2), Mo2–N1 220.9(2), Mo1–C1 216.7(3), Mo1–C2 217.2(3), Mo1–O1 188.2(2), Mo2–N10 250.6(3); Mo1–N1–Mo2 176(2), Mo2–N2–Mo1 169.5(1), C1–Mo2–C2 144.8(1), C1–Mo1–O1 100.1(1), N1–Mo1–C2 101.0(1) N2–Mo2–N10 173.5(1).

(ii) Das Methylzinkalkoholat **4** ist ebenfalls tetramer. Die übersichtliche Struktur leitet sich von einer in dieser Chemie grundsätzlich bekannten Zn_4O_4 -Cubanstruktur ab [5]. Weitere kristallographische Daten finden sich in Ref. 6, vgl. auch Fußnote auf S. C34. Für den vorliegenden Fall bedeutet die Isolierung von **4**, daß nur *eine* Methylgruppe von Dimethylzink für die Methylierung des Alkoholat-Komplexes **2** nutzbar ist.

Die Verbindung **3** ist der erste Alkyl-Komplex der Nitridomolybdän-Reihe.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. Trichloronitridomolybdän(VI)-tetrahydrofuran

2.95 g (9.21 mmol) $MoCl_4(CH_3CN)_2$, suspendiert in 20 ml Acetonitril (≤ 6 ppm H_2O) werden mit 660 mg (1.11 Moläquiv.) NaN_3 versetzt. Dann wird bis zum Ende der N_2 -Entwicklung gerührt (*ca.* 30 min). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 10 ml THF versetzt, 30 min gerührt, erneut alles Flüchtige abgezogen, mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und nach 30 min Rühren abfiltriert (Schlenkfritte). Der Fritteninhalt wird solange mit 5 ml-Portionen CH_2Cl_2 gewaschen, bis dieses nur noch schwach gefärbt abläuft (*ca.* 10 Portionen). Man erhält 2.47 g (93%) **1** als braunrote Mikrokrystalle definierter Stöchiometrie, wenn

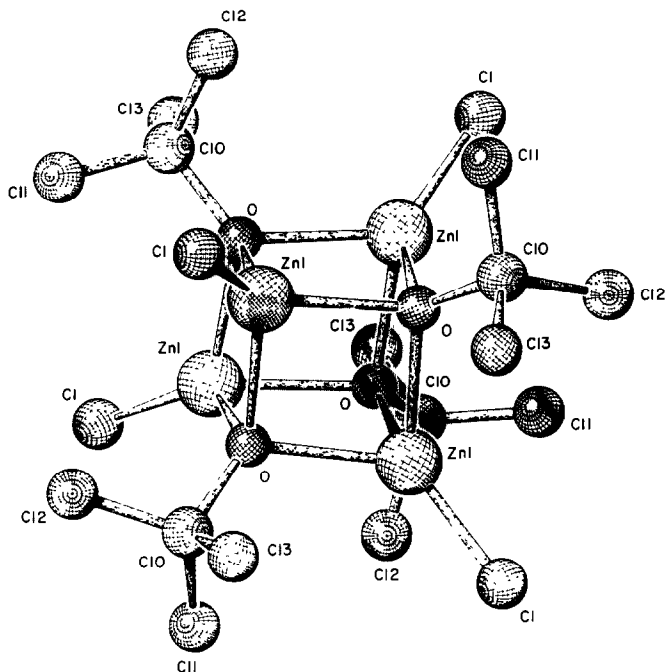


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung der Molekül- und Kristallstruktur des tetrameren Methylzinkalkoholats **4** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad): Zn1–Cl 195(4), Zn1–O 206(2), Cl–Zn1–O 129.8(2), Zn1–O–Zn1' 96.4(1), O–Zn1–O' 84.1(1).

das kristallisierte Produkt 24 h bei 80°C bei *ca.* 10^{-2} Torr getrocknet wird. Die Zusammensetzung $N\equiv MoCl_3 \cdot (THF)_n$ ($n \approx 1$) schwankt geringfügig in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen. Die Substanz ist stark hydrolyseempfindlich (Blaufärbung).

Gef. C, 15.75; H, 2.71; Cl, 33.13; Mo, 33.20; N, 5.18; O, 5.55 (typische Analyse). $C_4H_8Cl_3MoNO$ (288.41) ber.: C, 16.66; H, 2.80; Cl, 36.86; Mo, 33.27; N, 4.86; O, 5.55%. IR (CsI, Nujol, cm^{-1}): 1032, $\nu(Mo\equiv N)$. 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$, 28°C, ppm): $\delta(CH_2) = 4.46$ (br, 4H); $\delta(CH_2) = 2.09$ (br, 4H).

Diese Arbeitsvorschrift lehnt sich an die Verfahrensweise von Ref. 3b an. Allerdings erfolgt dort die Isolierung von $N\equiv MoCl_3$ als Addukt mit schwankendem Acetonitril-Gehalt $N\equiv MoCl_3 \cdot (N\equiv CCH_3)_n$ ($n = 1-3$).

2. Der Methylmolybdän(VI)-Komplex **3**

Die Startverbindung $N\equiv Mo(t-C_4H_9O)_3$ (**2**) wurde gemäß Ref. 7 durch Umsetzung von **1** mit 3 Moläquiv. Lithium-*t*-butylat synthetisiert und durch Vakuumsublimation gereinigt (farblose Kristalle bei 75°C/ 10^{-4} Torr). Zu einer Lösung von 2.50 g (7.6 mmol) **2** in 20 ml THF wird bei –78°C Dimethylzink zugesetzt (4.2 ml einer 4 M THF-Lösung). Man läßt unter Rühren auf 0°C kommen und zieht nach 60 min die flüchtigen Anteile im Hochvakuum ab. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Aus dem Extrakt gewinnt man durch Kristallisation farbloses **4**. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol gelöst und mit 3.41 ml (3 Mol-Äquiv.) 4-*t*-Butylpyridin versetzt. Aus der orangefarbenen Lösung kristallisiert **3** bei –35°C als orangefarbene Kristalle. Ausb. 403 mg (19%) bzgl. **2**.

Gef. C, 44.69; H, 7.66; N, 7.43; Mo, 34.81. $C_{42}H_{86}Mo_4N_6O_4$ (1122.95) ber.: C, 44.92; H, 7.72; N, 7.48; Mo, 35.65%. IR (NaCl, CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 1063 (st, $\nu(Mo\equiv N)$). 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 26°C, ppm): $\delta(MoCH_3) = 2.15$ (s, 24H), $\delta(t\text{-Butoxy}) = 1.30$ (s, 36H), $\delta(t\text{-Butylpy}) = 0.99$ (s, 18H), $\delta(CH(py)) = 8.89, 6.91$ ($2 \times$ br, $2 \times$ 4H). ^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 26°C, ppm): $\delta(MoCH_3) = 34.1$ (qu, $^1J(C,H) = 130$ Hz), $\delta(t\text{-Butoxy}) = 31.6$ (qu, $^1J(C,H) = 133$ Hz, (CH_3)), 80.7 (s, (OC)), $\delta(CH(t\text{-Butylpy})) = 150.3$ (d, $^1J(C,H) = 175$ Hz; C_2 und C_4), 129.0 (s, C_4), 120.8 (d, $^1J(C,H) = 160$ Hz; C_3 und C_5), $\delta(t\text{-Butylpy}) = 30.3$ (qu, $^1J(C,H) = 127$ Hz, (CH_3)), 34.4 (s, $(C(CH_3)_3)$).

3. Röntgenstrukturanalyse des Methylmolybdän(VI)-Komplexes 3

Es wurde ein orangefarbener quaderförmiger Kristall mit den Maßen $0.08 \times 0.2 \times 0.05$ mm verwendet. **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 1103.2(1)$, $b = 1115.7(1)$, $c = 1551.8(1)$ pm, $\alpha = 86.63(1)$, $\beta = 74.96(1)$, $\gamma = 83.12(1)^\circ$, $V = 1359 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, $D_{\text{calc}} = 1.372$ g cm⁻³, $M = 1122.96$ a.m.u. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt ($80.0 < 2\theta < 88.3^\circ$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD-4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154.056$ pm, Graphit-Monochromator) bei $T = -50 \pm 1^\circ\text{C}$ im $\omega/2\theta$ -scan bis $\theta_{\text{max}} = 130^\circ$ ($T_{\text{max}} = 60$ s, Scan-Breite $1.1 + 0.3 \tan \theta$). Die Intensitätsdaten von 4879 gemessenen Reflexen $h(0/12)$, $k(-13/13)$, $l(-13/13)$ wurden erfaßt, 342 Reflexe mit $I/\sigma(I) < 0.01$ unterdrückt. Alle 4290 unabhängige Reflexen wurden verwendet. Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme der Pattersonmethode mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 78.5$ cm⁻¹). Die Extinktion wurde ebenfalls verfeinert ($\epsilon = 5.37 \cdot 10^{-7}$). Die beobachtete Zersetzung (1.1% in 76 h) wurde nicht korrigiert. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet, in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Die abschließende least-squares-Verfeinerung ergab folgende Werte: $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.041$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.031$; GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.966$. Die Restelektronendichte betrug $+0.76$ e/Å³ 127 pm neben C18 und -1.17 e/Å³ 88 pm neben Mo1. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 8 entnommen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [9]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [10] mit den Programm ORTEP [11] auf einem Rechner des Typs MicroVAX 3100.

4. Röntgenstrukturanalyse des Methylzink-Komplexes 4

Es wurde ein würfelförmiger Kristall mit den Maßen $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm verwendet. **4** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1acd$ (Int. Tab. Nr. 142) mit den Gitterkonstanten $a = 1493.5(1)$, $c = 3022.0(2)$ pm, $V = 6740 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.21$ g cm⁻³, $M = 1228$ a.m.u. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt ($79.7 < 2\theta < 86.9^\circ$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD-4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154.056$ pm, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur im $\omega/2\theta$ -scan bis $\theta_{\text{max}} = 130^\circ$ ($T_{\text{max}} = 40$ s, Scan-Breite $0.7 + 0.3 \tan \theta$). Die Intensitätsdaten von 4748 gemessenen Reflexen $h(-17/0)$, $k(-17/0)$, $l(0/35)$ wurden erfaßt, 540 Reflexe mit $I/\sigma(I) < 0.01$ unterdrückt. 1391 unabhängige

Reflexe wurden verwendet. Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme direkter Methoden mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 34.1 \text{ cm}^{-1}$). Die Extinktion wurde nicht verfeinert. Die beobachtete Zersetzung (0.9% in 48 h) wurde nicht korrigiert. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet, in die Strukturformeln berechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Die abschließende least-squares-Verfeinerung ergab folgende Werte: $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0.077$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0.065$; $\text{GOF} = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.157$. Die Restelektronendichte betrug $+0.49 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $-0.27 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 8 entnommen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [9]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [10] mit dem Programm ORTEP [11] auf einem Rechner des Typs MicroVAX 3100.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit im Projekt über die Olefin-Metathese.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, S.J. Eder und W. Scherer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) E.A. Zulch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1182; (b) R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 13 (1973) 300; (c) *ibid.*, 14 (1974) 284; (d) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 437 (1977) 213; (e) *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 275.
- 3 (a) K. Seyferth und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 191; *ibid.*, 268 (1984) 155; (b) K. Seyferth und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) C19; (c) R. Taube und K. Seyferth, *Rev. Inorg. Chem.*, 8 (1986) 31.
- 4 Vgl.: S. Bogdanović, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1992.
- 5 Vgl.: I. Haiduc und J.J. Zuckerman, *Basic Organometallic Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, S. 67–70.
- 6 J. Behm, Dissertation, Technische Universität München, 1991.
- 7 M.-T. Chan, M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffmann und N.S. Marchant, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4170.
- 8 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Tab. 2.2.B.
- 9 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Tab. 2.3.1.
- 10 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof, STRUX-III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1987).
- 11 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge, TN, USA, 1965.