Komplexe offenkettiger und zyklischer Diazathiaalkane. Die Kristallstrukturen von 1,7-Diaza-4-thiaheptan-tricarbonyl-molybdän(0), 1-Thia-4,7-diazacyclononan-tricarbonyl-molybdän(0) und 1-Thia-4,7-diazacyclononan-tricarbonyl-rhenium(I)-bromid

Complexes of Acyclic and Cyclic Diazathiaalkanes.

Crystal Structures of 1,7-Diaza-4-thiaheptane-tricarbonyl-molybdenum(0),

1-Thia-4,7-diazacyclononane-tricarbonyl-molybdenum(0) and

1-Thia-4,7-diazacyclononane-tricarbonyl-rhenium(I) Bromide

Peter Hoffmann, Andreas Steinhoff und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 81, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **42b**, 867–873 (1987); eingegangen am 2. Februar 1987

Crystal Structure, Diazathiacyclononane Complexes

The reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ and $\text{Re}(\text{CO})_6\text{Br}$ with the ligand 1-thia-4,7-diazacyclononane ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} = \text{L}$) yield crystals of $\text{LMo}(\text{CO})_3$ (**4a**), $\text{LW}(\text{CO})_3$ (**4b**) and $\text{LRe}(\text{CO})_3\text{Br}$ (**5**). An improved synthesis of **L** has been developed, and the structures of **4a** and **5** have been determined. Crystal data: **4a**, monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 791.3(4)$, $b = 1332.6(4)$, $c = 1149.2(6)$ pm, $\beta = 98.96(4)^\circ$, $Z = 4.1841$ reflexions, $R = 0.045$. **5**, orthorhombic, space group Pbca , $a = 1413.4(5)$, $b = 1398.0(5)$, $c = 1409.5(5)$ pm, $Z = 8.2619$ reflexions, $R = 0.038$. Both crystals contain pseudooctahedral $\text{LM}(\text{CO})_3$ moieties, with facial coordination of the CO molecules. The Re–N bond lengths (average 220.3(4) pm) are rather short. The structure of $\text{L}'\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**3**) with the acyclic ligand 1,7-diaza-4-thiaheptane ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{L}'$) was also determined. Crystal data: monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 682.8(2)$, $b = 1213.0(3)$, $c = 1253.0(3)$, $\beta = 99.74^\circ$, $Z = 4.1889$ reflexions, $R = 0.023$.

Die Komplexchemie makrozyklischer Liganden mit drei Stickstoff- bzw. Schwefelatomen wurde in den letzten Jahren vor allem von Wieghardt und Mitarb. ausführlich untersucht [1, 2]. Nicht unwesentlich trugen dazu elegante Synthesen der Liganden bei (vgl. [3]). Der dreizählige Makrozyklus 1-Thia-4,7-diazacyclononan (TASN), der sowohl N- als auch S-Donoratome enthält, war im Vergleich zu den Triaza- und Trithiacyclononanen bis in die jüngste Zeit hinein dagegen nur schwer zugänglich [4–6]. Die von Hancock und Mitarb. kürzlich beschriebene verbesserte Synthese von TASN bedeutete einen erheblichen Fortschritt [7]. Sie öffnete den Weg zu weiteren Untersuchungen der Komplexchemie dieser Liganden. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der Komplexe von TASN mit den Tricarbonylmetallfragmenten des Molybdäns, Wolframs und Rheniums, sowie eines Komplexes des analogen offenkettigen Liganden 1,7-Diaza-4-thiaheptan (DAES). Damit ist ein interessanter Vergleich zwi-

schen dem koordinativen Verhalten zyklischer und azyklischer Liganden mit einheitlichen und gemischten Donoratomsätzen und den daraus folgenden sterischen und strukturellen Konsequenzen möglich. Enemark, Lichtenberger und Mitarb. publizierten kürzlich eine vergleichbare Studie über Tricarbonyl-2,5,8-trithianonan- und Tricarbonyl-1,4,7-trithiacyclononan-molybdän(0) [8, 9].

Experimentelles

Synthese der Liganden

a) 3-Thia-1,5-diaminopentan (DAES)

Aus Ethanolaminhydrochlorid wird Aziridin dargestellt [10], das in Ethanol mit H_2S zu DAES umgesetzt wird [11].

b) 1-Thia-4,7-diazacyclononan (TASN)

N,N'-Bis((4-methylphenyl)sulfonyl)-bis(2-aminoethyl)-sulfid (**1**)

Zu einer Lösung von 24 g (0,2 mol) DAES und 17,5 g (0,44 mol) Natriumhydroxid in 120 ml Wasser werden bei 5–10 °C und kräftigem Rühren 84 g (0,44 mol) (4-Methylphenyl)sulfonylchlorid, gelöst in 250 ml Diethylether, zugetropft. Die Reaktions-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

mischung wird noch 1 h bei 10 °C, anschließend weitere 3 h bei R.T. gerührt. Dabei fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus; es wird abgesaugt, mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 65–80 g (76–93%). Fp. 105,7 °C.

Gef. C 50,64 H 5,82 N 6,49,
Ber. C 50,47 H 5,65 N 6,54.

Dinatrium-Salz von **1**

60 g **1** (0,14 mol) werden zu einer Lösung von 6,6 g (0,29 mol) Natrium in 500 ml absolutem Ethanol gegeben und 2 h zum Sieden erhitzt. Man läßt über Nacht rühren und saugt den ausgefallenen weißen Niederschlag ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zugabe von Diethylether weiteres Produkt gewinnen. Ausbeute 57 g (85,0%). Fp. 280 °C (Zersetzung).

N,N'-Bis((4-methylphenyl)sulfonyl)-1-thia-4,7-diazacyclononan (**2**)

40,7 g (0,11 mol) 1,2-Bis((4-methylphenyl)sulfonyl)ethan [12], gelöst in 250 ml absolutem DMF, werden bei 110 °C unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 50 g (0,1 mol) Dinatrium-Salz von **1** in 1000 ml DMF während 3 h zugetropft. Die Lösung wird noch weitere 15–20 h bei 110 °C gerührt und dann zur Hälfte eingengt. Das Reaktionsgemisch wird dann sehr langsam und unter kräftigem Rühren in 3 l Eiswasser getropft, wobei das Produkt als cremeweiße Masse ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt und aus Aceton (oder CHCl_3/n -Hexan) um-

kristallisiert. Ausbeute 50–60% (22,7–27,3 g). Fp. 275,7 °C ([12]: 276–279 °C).

Gef. C 52,15 H 5,84 N 5,98,
Ber. C 52,86 H 5,73 N 6,16.

1-Thia-4,7-diazacyclononandihydrobromid (*TASN* · 2 *HBr*)

Das Tosylat **2** wird nach Koyama und Yoshino [13] hydrolysiert. Dazu werden 20 g (0,044 mol) **2** für 72 h in einer *HBr*-Eisessig-Mischung (500 ml, 16:9) zum Sieden erhitzt. Die tiefbraune Lösung wird filtriert und auf ca. 100 ml eingengt. Nach Zugabe von Ethanol und anschließend von Ether fällt eine grauweiße Masse aus. Sie wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und in möglichst wenig Wasser gelöst. Der wasserunlösliche Anteil wird abgetrennt und die klare, gelbe Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Zur Sättigung der Lösung mit *HBr* wird konz. *HBr* zugegeben und nochmals etwas eingengt. Durch Zugabe von Ethanol und Ether wird das Produkt in Form weißer Nadeln erhalten. Ausbeute 10 g (75%).

Gef. C 23,39 H 5,34 N 9,56,
Ber. C 23,37 H 5,23 N 9,14.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ = 3,18 (t, 4H, CH_2SCH_2), 3,58 (t, 4H, 2 CH_2N), 3,80 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4,8 (s, HDO). MS (70 eV, 180 °C): m/e = 146 ($\text{M}^+ - 2\text{HBr}$).

1,4-Diaza-4-thiaheptan-tricarbonyl-molybdän (**3**)

5,28 g (0,02 mol) Molybdänhexacarbonyl und 2,4 g DAES werden in 100 ml Acetonitril unter N_2 als Schutzgas zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3 h) wird noch 1 h unter gleichen Bedingungen gerührt. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert. Beim Abkühlen fallen analysenreine, luftbeständige Kristalle aus. Ausbeute 4,2 g (70%).

Gef. C 28,9 H 4,1 N 9,6,
Ber. C 28,0 H 4,0 N 9,3.

IR (KBr): 3315 s ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3290 s ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 1895 s (ν_{CO}), 1775–1720 vs, b (ν_{CO}), 1580 m (ν_{NH_2}) cm^{-1} .

1-Thia-4,7-diazacyclononan-tricarbonyl-molybdän (**4a**)

5 g *TASN* · 2 *HBr* (16,3 mmol) und 4 g (35,6 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in 100 ml Ethanol (abs.) 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen

wird das ausgefallene KBr abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Man erhält ein gelbes Öl, das in 50 ml abs. DMF gelöst zu einer Suspension von 4,0 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0,015 mol) in 50 ml DMF gegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird unter N_2 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zur Trockene eingeeengt. Das ausgefallene gelbe Produkt wird mit H_2O /Ethanol und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 4,2 g (86%).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{SMo}$ (326)

Gef. C 33,51 H 4,25 N 8,71 Mo 29,45,

Ber. C 33,13 H 4,33 N 8,59 Mo 29,45.

IR (KBr): 3320 s (νNH), 1900 s (νCO), 1730 vs, b (νCO) cm^{-1} .

1-Thia-4,7-diazacyclononan-tricarbonyl-wolfram (**4b**) wird auf analoge Weise erhalten. Ausbeute 52%.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{SW}$ (413,8)

Gef. C 25,78 H 3,43 N 6,84 W 42,03,

Ber. C 26,09 H 3,38 N 6,77 W 44,42.

IR (KBr): 1870 s, 1770–1680 s, vb (νCO) cm^{-1} .

1-Thia-4,7-diazacyclononan-tricarbonyl-rhenium-bromid (**5**)

2 g (6,5 mmol) $\text{TASN} \cdot 2 \text{HBr}$ werden mit 1,6 g Kalium-*tert*-butylat (14,3 mmol) in 100 ml abs. Ethanol zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen des KBr

wird eingeeengt und mit DMF aufgenommen. Diese Lösung wird unter N_2 zu einer Lösung von 2 g (5 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 50 ml DMF gegeben. Die Freisetzung von CO ist schon bei R.T. zu beobachten. Nach einstündigem Erhitzen wird die Lösung zur Hälfte einrotiert. Bei Zugabe von Ethylacetat fallen farblose Kristalle aus. Ausbeute 1,7 g (68,5%).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{SBrRe}$ (496,1)

Gef. C 21,75 H 2,81 N 5,65,

Ber. C 21,77 H 2,82 N 5,78.

IR (KBr): 2030 s, 1980–1860 vs, b (νCO) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung mittels eines Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometers (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\vartheta/2\vartheta$ -scan). Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit Standardverfahren (Rechenprogramme Syntex-EXTL und SHELX-76). Tab. I enthält die Kristalldaten sowie weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen. Tab. II–IV enthalten die Atomparameter der Nichtwasserstoffatome*.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	3	4a	5
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pbca
<i>a</i> (pm)	682,8(2)	791,3(4)	1413,4(5)
<i>b</i> (pm)	1213,0(3)	1332,6(4)	1398,0(5)
<i>c</i> (pm)	1253,0(3)	1149,2(6)	1409,5(5)
β (°)	99,74(2)	98,96(4)	90,0
<i>V</i> (pm ³)	1022,9 · 10 ⁶	1197,5 · 10 ⁶	2785,1 · 10 ⁶
<i>Z</i>	4	4	8
ρ_{gem} (g · cm ³)	1,88	1,74	2,15
ρ_{ber} (g · cm ³)	1,95	1,81	2,37
Kristallgröße (mm)	0,125 × 0,2 × 0,1	0,1 × 0,08 × 0,12	0,22 × 0,5 × 0,32
Meßtemperatur (K)	140	140	140
μ (cm ^{−1})	14,4	12,3	118,3
Absorptionskorrektur	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan
2 ϑ_{max} (°)	54	54	54
gem. Reflexe	2538	1962	3453
unabh. Reflexe	1889	1841	2619
mit $F_o \geq 3,92 \sigma(F_o)$			
Parameter	175	201	159
<i>R</i>	0,023	0,045	0,036
<i>R_w</i>	0,026	0,048	0,038

Tab. I. Kristalldaten und Daten zu den Strukturbestimmungen.

Tab. II. Atomparameter von **3**.

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{eq}
Mo	7671,8(3)	1352,5(2)	8682,2(2)	0,910(8)
S	8010,3(9)	1388,9(6)	6688,7(5)	1,199(3)
N1	4452(4)	1007(2)	7838(2)	1,29(9)
N2	8201(4)	– 495(2)	8365(2)	1,49(8)
C1	7116(5)	1177(2)	10146(3)	1,36(9)
C2	7271(4)	2926(3)	8780(2)	1,14(5)
C3	10401(4)	1695(3)	9266(2)	1,26(10)
C4	4013(4)	1617(3)	6802(3)	1,36(10)
C5	5402(4)	1277(3)	6046(3)	1,37(9)
C6	8878(5)	– 11(3)	6555(3)	1,63(10)
C7	7984(5)	– 847(3)	7223(3)	1,56(10)
O1	7113(4)	3884(2)	8828(2)	1,72(9)
O2	12047(3)	1947(2)	9617(2)	1,86(8)
O3	6787(4)	1077(2)	11028(2)	2,10(8)

$$B_{eq} = \sum_i \sum_k B_{ik} a_i^* \cdot a_k^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k).$$

Tab. III. Atomparameter von **4a**.

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{eq}
Mo	611,5(6)	1780,2(4)	1265,1(5)	1,061(7)
S	3241(2)	2164(1)	6869(1)	1,47(3)
O1	9378(6)	1435(4)	8611(4)	1,94(9)
O2	7535(7)	1398(4)	5437(5)	3,2(1)
O3	3528(6)	387(4)	696(4)	2,2(1)
N1	1513(6)	1911(4)	3275(5)	1,4(1)
N2	9127(7)	590(4)	2133(5)	1,4(1)
C1	9768(7)	1574(5)	9621(5)	1,3(1)
C2	6828(8)	2089(5)	5758(6)	1,6(1)
C3	2460(8)	904(5)	942(5)	1,6(1)
C4	532(8)	2570(5)	3949(6)	1,6(1)
C5	4468(8)	1657(5)	8209(6)	1,9(1)
C6	6921(7)	1876(5)	2420(5)	1,7(1)
C7	7272(8)	839(5)	1979(6)	1,7(1)
C8	– 122(9)	365(5)	3379(6)	1,6(1)
C9	1599(9)	866(5)	3711(6)	1,9(1)

$$B_{eq} = \sum_i \sum_k B_{ik} a_i^* \cdot a_k^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k).$$

Ergebnisse und Diskussion

Die von uns durchgeführte Synthese des zyklischen Liganden TASN lehnt sich an die von Hancock und Mitarb. [7] gegebene verbesserte Methode an, weicht aber in der Art der Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte davon ab. Dadurch läßt sich u. a. die Ausbeute beim Ringschluß auf 50–60% steigern.

Die Komplexe **4a**, **b** und **5** entstehen in guter Ausbeute aus der entsprechenden Carbonylverbindung und TASN · 2 HBr, aus dem der freie Ligand mit Alkoholat freigesetzt wird. **3**, **4a**, **b** und **5** besitzen nach

Tab. IV. Atomparameter von **5**.

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	U_{eq}
Re	4105,7(2)	846,5(2)	3169,1(2)	0,0086(1)
S	4995,7(1)	735,7(1)	1688,4(1)	0,017(5)
N1	3283(4)	1906(4)	2343(4)	0,018(2)
N2	3128(4)	– 60(4)	2354(4)	0,014(2)
C1	4752(5)	– 187(5)	3768(5)	0,020(2)
C2	4965(5)	1742(5)	3759(5)	0,016(2)
C3	3285(5)	966(5)	4241(5)	0,019(2)
C4	3666(6)	2167(6)	1377(6)	0,035(3)
C5	4642(7)	1902(5)	1206(6)	0,034(3)
C6	5714(5)	149(5)	8963(5)	0,020(2)
C7	3653(5)	700(5)	1703(5)	0,017(2)
C8	2354(5)	491(6)	1871(6)	0,029(2)
C9	2332(5)	1505(6)	2268(6)	0,030(2)
O1	4852(5)	819(4)	5874(4)	0,03(2)
O2	5478(4)	2264(4)	4112(4)	0,023(2)
O3	2816(4)	1031(4)	4915(4)	0,034(2)
Br	3216,7(7)	1278,9(6)	8834,3(6)	0,033(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{24\pi^2} \sum_i \sum_k B_{ik} a_i^* \cdot a_k^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k).$$

den Ergebnissen der Strukturanalysen (s. u.), wie zu erwarten war, pseudooktaedrische Strukturen mit facialer Anordnung der Carbonylgruppen.

Die Festkörper-IR-Spektren der Molybdänverbindungen **3** und **4a** enthalten im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine intensive Bande bei 1900 cm^{–1} und eine sehr breite Bande bei 1730 ± 40 cm^{–1}. Ein Lösungsspektrum von **4a** zeigt die erwarteten drei Banden bei 1913, 1783 und 1713 cm^{–1}. Im Rhenium(I)-Komplex **5** sind die Banden um 140–150 cm^{–1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. In (TACN)Mo(CO)₃ (TACN = 1,4,7-Triaza-cyclononan) bzw. (TTCN)Mo(CO)₃ (TTCN = 1,4,7-Trithiacyclononan) werden die CO-Valenzschwingungen (Rassen A₁ und E) bei 1850 und 1720 cm^{–1} (in KBr, [1]) bzw. 1935 und 1825 cm^{–1} (in CH₃NO₂, [6]) beobachtet. Daraus lassen sich näherungsweise Valenzkraftkonstanten (und Wechselwirkungskonstanten) für CO-Gruppen ermitteln, die am Metallatom Stickstoff- bzw. Schwefelatomen gegenüber liegen. (Berechnet werden 12,6 bzw. 14,0 mdyn Å^{–1}; als Wechselwirkungskonstante F_{CO-CO} erhält man 0,60 ± 0,03 mdyn Å^{–1}.) Verwendet man diese Werte, um das Spektrum von **4a** zu berechnen, erhält man die Wellenzahlen 1896 (A₁ von C_{2v}), 1771 (A₁) und 1729 (B₂) cm^{–1}. Sie stimmen sehr gut mit den Meßwerten überein. Diese Übereinstimmung zeigt an, daß sich die Bindungsverhältnisse von (TACN)Mo(CO)₃ über (TASN)Mo(CO)₃ (**4a**)

zu (TTCN)Mo(CO)₃ graduell ändern und **4a** eine Zwischenstellung einnimmt. N-Donoratome besitzen im Gegensatz zu den S-Donoratomen kein π -Akzeptorvermögen. Daher ist die Valenzkraftkonstante einer Carbonylgruppe, die einem N-Atom gegenüberliegt, um ungefähr 10% niedriger als die Kraftkonstante einer einem S-Atom gegenüberliegenden Carbonylgruppe. (Zum Vergleich: in Mo(CO)₆ beträgt f_{CO} 17,1 mdyn Å⁻¹ [14].)

Abb. 1–3 enthalten die Molekülstrukturen, Tab. V ausgewählte Bindungsparameter von **3**, **4a**

und **5**. Ein Vergleich der Struktur von **3** mit dem offenkettigen Liganden DAES mit den Strukturen von **4a** und **5** mit dem zyklischen Liganden TASN zeigt folgendes: Alle Moleküle besitzen angenähert C₂-Symmetrie, d. h. die Konformation der fünfgliedrigen Chelatringe ist ($\delta\delta$) oder ($\lambda\lambda$) bzw. ($\delta\delta\delta$) oder ($\lambda\lambda\lambda$). (In den zentrosymmetrischen Strukturen liegen beide Konformere vor.) Dies ergibt für die neungliedrigen Ringe [333]-Konformation. Mit Ausnahme von Cu(TASN)₂²⁺ – hier vermutlich wegen des Jahn-Teller-Effekts [5] – besitzen TASN,

Tab. V. Bindungsabstände und ausgewählte Bindungswinkel.

	3	4a	5
M–N1	231,1(1)	231,7(5)	220,9(6)
M–N2	231,5(2)	229,2(5)	219,6(6)
M–S	254,8(1)	252,6(2)	244,1(2)
M–C1	192,8(3)	192,4(6)	190,0(7)
M–C2	193,5(3)	192,6(6)	192,7(7)
M–C3	194,6(3)	195,2(6)	191,2(7)
C1–O1	117,6(3)	117,0(7)	115,8(9)
C2–O2	116,9(3)	116,5(8)	114,0(8)
C3–O3	117,1(3)	115,8(7)	116,2(9)
S–C5	183,2(3)	182,0(7)	182,7(7)
S–C6	181,6(3)	182,6(6)	183,5(7)
N1–C4	148,0(4)	146,9(8)	150,7(10)
N1–C9		147,7(9)	146,2(10)
N2–C7	147,6(4)	148,9(7)	147,9(9)
N2–C8		149,4(8)	149,8(10)
C4–C5	150,7(4)	150,7(9)	145,1(13)
C6–C7	150,8(4)	151,2(10)	150,4(10)
C8–C9		151,2(8)	151,5(11)
N1–M–S	77,95(6)	79,2(1)	82,1(1)
N1–M–N2	84,84(9)	73,6(2)	77,0(2)
N2–M–S	78,81(9)	79,3(1)	80,9(1)
C1–M–C2	84,4(1)	85,9(3)	89,7(3)
C1–M–C3	89,8(1)	83,4(2)	90,3(3)
C2–M–C3	89,8(1)	89,2(3)	89,2(3)
N1–M–C2	94,2(1)	98,7(2)	97,4(2)
N1–M–C3	95,2(1)	96,3(2)	92,3(3)
N2–M–C1	96,0(1)	101,8(2)	95,8(3)
N2–M–C3	96,7(1)	96,8(2)	94,7(3)
S–M–C1	97,71(8)	100,9(2)	94,8(2)
S–M–C2	94,71(8)	94,2(2)	94,8(2)
S–M–C3	172,01(8)	174,6(2)	173,5(2)
N1–M–C1	174,9(1)	175,4(2)	172,5(3)
N2–M–C2	173,5(1)	170,7(2)	173,3(2)
C5–S–C6	101,4(1)	103,1(3)	105,1(4)
S–C6–C7	114,1(2)	112,4(4)	110,7(4)
C5–S–M	100,79(9)	96,7(2)	97,0(3)
C6–S–M	99,19(10)	101,1(2)	100,9(2)
C4–N1–M	110,3(2)	117,6(4)	116,6(5)
C9–N1–M		105,0(4)	105,6(4)
C7–N2–M	117,0(4)	110,8(4)	110,7(4)
C8–N2–M		113,6(4)	113,7(4)

Abb. 1. ORTEP-Plot von **3**.

Abb. 2. ORTEP-Plot von **4a**.

Abb. 3. ORTEP-Plot des Kations von **5**.

TACN und auch TTCN in allen bisher strukturell charakterisierten Verbindungen diese Konformation [15]. Sie ist der Konformation von Cyclononan mit minimaler Energie am ähnlichsten [16]. **4a** weicht, wie insbesondere die Bindungswinkel (vgl. Tab. V) zeigen, stärker als **5** von der C_2 -Symmetrie ab. Der Komplex mit dem offenkettigen S_3 -Liganden (TTN)Mo(CO)₃ besitzt anders als **3** nicht C_2 -, sondern C_s -Symmetrie [9].

Die Strukturen der Komplexe mit offenkettigem und ringförmigem Liganden unterscheiden sich wegen der größeren Starrheit des letzteren vor allem im N–M–N-Bindungswinkel: der Unterschied zwischen **3** und **4a** beträgt hierin mehr als 10°. Die Ligand-Metall-Abstände in **4a** sind, allerdings an der Grenze der Signifikanz, kürzer als in **3**. Dies kann auf den makrozyklischen Effekt, bei den Mo–N-Abständen aber auch auf die höhere Basizität sekundärer Stickstoffatome (in **4a**) im Vergleich zu primären Stickstoffatomen (in **3**), zurückzuführen sein. Die Li-

gandenanordnung in **5** kommt der oktaedrischen Symmetrie am nächsten. Der Re–S-Abstand ist um 8,5 pm, die Re–N-Abstände im Mittel sogar um 9,6 pm, die Re–C-Abstände dagegen nur um ungefähr 1,8 pm kürzer als die entsprechenden Abstände in **4a**. Die höhere effektive Ladung des Re-Atoms führt offenbar im Zusammenhang mit dem kleineren Radius zu einer vergleichsweise starken Bindung der elektronegativen N-Donoratome. In der Re(VII)-Verbindung [TACNReO₃]Cl ist der Re–N-Abstand wegen des starken *trans*-Effektes der terminalen Re=O-Bindungen mit 219,7(5) pm angenähert so lang wie in **4a**.

Der Unterschied im π -Akzeptorvermögen von N- und S-Donoratomen, der in den IR-Spektren klar zum Ausdruck kommt, ist in den Bindungsabständen der M(CO)₃-Gruppen von **3**, **4a** und **5** kaum zu erkennen.

Die Natur der Donor-Orbitale von Thioether-Liganden wird in [9] eingehend diskutiert. Eine maßgebliche Größe ist der Winkel zwischen dem Metall-Schwefel-Vektor und der Winkelhalbierenden der C–S–C-Gruppe. Sie charakterisiert die Hybridisierung des Schwefelatoms (entweder zwei freie Elektronenpaare vom sp^3 -Typ oder je ein Paar vom s- und p-Typ). In Thioether-Komplexen ist dieser Winkel üblicherweise 115° [9, 17]. In den vorliegenden Komplexen beträgt er aber nur 106,0° (**3**), 104,6° (**4**) und 104,9° (**5**). Wir nehmen an, daß diese Abnahme im wesentlichen durch die Unsymmetrie und mangelnde Flexibilität der zyklischen Liganden bedingt ist. Die Komplexe **4a, b** und **5** gehen, ähnlich wie das von Wieghardt und Mitarb. beschriebene (TACN)Mo(CO)₃, unter Abspaltung von CO-Gruppen eine Reihe interessanter Reaktionen ein, über die an anderer Stelle berichtet wird [18].

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] H. Chaudhuri, K. Wieghardt, Y.-H. Tsai und C. Krüger, *Inorg. Chem.* **23**, 427 (1984).
- [2] K. Wieghardt, Ch. Pomp, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.* **25**, 1659 (1986) und dort zitierte Literatur.
- [3] D. Sellmann und L. Zapf, *Angew. Chem.* **96**, 799 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 807 (1984); *J. Organomet. Chem.* **289**, 57 (1985).
- [4] L. R. Gahan, A. Lawrance und A. M. Sargeson, *Aust. J. Chem.* **35**, 1119 (1982).

- [5] S. M. Hart, J. C. A. Boeyens, J. P. Michael und R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1601.
- [6] M. Nonoyama und T. Ishida, *Transition Met. Chem.* **9**, 367 (1984).
- [7] J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson und R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **24**, 3073 (1985).
- [8] M. T. Ashby und D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* **24**, 636 (1985).
- [9] M. T. Ashby, J. H. Enemark, D. L. Lichtenberger und R. B. Ortega, *Inorg. Chem.* **25**, 3154 (1986).

- [10] V. P. Wystrach, D. W. Kaiser und F. C. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5915 (1955) und **78**, 1263 (1956).
- [11] E. J. Mills und M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1173 (1940).
- [12] F. Drahowzal und D. Klarmann, Mh. Chem. **82**, 460 (1951).
- [13] H. Koyama und T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 481 (1972).
- [14] L. H. Jones, R. S. McDowell und M. Goldblatt, Inorg. Chem. **8**, 2349 (1969).
- [15] Vgl. H.-J. Küppers, A. Neves, Ch. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber und J. Weiss, Inorg. Chem. **25**, 2400 (1986) und dort zitierte Literatur.
- [16] R. S. Glass, G. S. Wilson und W. N. Setzer, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5068 (1980).
- [17] S. G. Murray und F. R. Hartley, Chem. Rev. **81**, 365 (1981).
- [18] P. Hoffmann, Dissertation, Universität Münster (1988).