

und  

$$\text{Mo}^m - (\text{S}_2^{2-}) + \text{CN}^- \rightarrow \text{Mo}^{m-2} + \text{SCN}^- \quad (\text{II})$$
 (Atom-Transfer unter Reduktion des Mo-Zentrums) [2]

diskutiert werden<sup>[1b]</sup>

Wir berichten nun über die erste Modell-Reaktion des Typs (I): Aus  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$  (1)<sup>[3]</sup> entsteht in  $\text{H}_2\text{O}$  durch nucleophilen Angriff von  $\text{CN}^-$  auf die drei Brücken- $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden und deren Spaltung unter Schwefel-Transfer quantitativ der neuartige Cluster<sup>[4]</sup>  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$  (2). Aus der wäßrigen Lösung läßt sich dunkelgrünes, kristallines, diamagnetisches und außerordentlich leicht wasserlösliches  $\text{K}_5[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9] \cdot n \text{KCN} \cdot m \text{H}_2\text{O}$  (3) mit Ethanol fällen. Das Salz  $\text{K}_5[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9] \cdot 3 \text{KCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (4) wurde nicht nur durch Elementaranalyse, TG- und magnetische Messungen sowie IR-, UV/VIS- und ESCA-Spektren, sondern auch durch vollständige Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisiert.

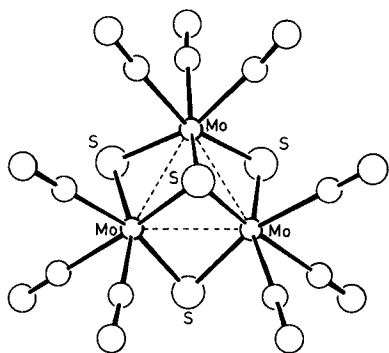


Abb. 1. Struktur des Anions (2) in Kristallen von (4).

Die Banden größter Intensität (mit Ausnahme der  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden) im IR-Spektrum (Festkörper, Nujol) findet man bei  $2118 [\nu_{\text{as}}(\text{CN}-\text{E})]$ ,  $367$  und  $337 \text{ cm}^{-1} [\nu(\text{MoSmO})]$ ; die Banden im  $\nu(\text{CN})$ -Bereich deuten auf eine hohe Symmetrie des Anions (2) hin (ideale Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ , lokale Symmetrie jedoch  $\text{C}_s$ ). Im Dreikerncluster ( $\text{Mo}-\text{Mo}$   $2.773 \text{ \AA}$ ) ist jedes Mo-Atom verzerrt oktaedrisch von drei CN-Gruppen und drei S-Atomen umgeben (Abb. 1). Das zentrale  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ -Gerüst ist als ein unvollständiger verzerrter Kubus aufzufassen<sup>[6]</sup> (vergleichbar mit dem  $\{\text{Fe}_3\text{MoS}_4\}$ -Käfig des Modellsystems der Nitrogenase<sup>[7]</sup>), der durch Einbau einer  $\text{FeSR}^+$ -Gruppe zu ergänzen wäre.

Aus Schwingungsfrequenzen und SS-Abständen von (1) geht hervor, daß die  $\text{S}_2^{2-}$ -Brücken im Edukt für einen Angriff durch Nucleophile wie  $\text{CN}^-$  aktiviert sind (geringe Population des  $\pi_v^*$ -Niveaus durch verminderte Elektronendichte)<sup>[3,8]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß durch einen Atom-Transfer von neutralem Schwefel aus  $\text{S}_2^{2-}$  die Oxidationszahl des Molybdäns nicht verändert wird (experimenteller Hinweis auf das Vorliegen eines Liganden  $\text{S}_2^{2-}$  und nicht  $\text{S}_2$ , was häufig diskutiert wurde<sup>[8b]</sup>). Eine Reaktion des Typs (II) unter Reduktion des Molybdäns wurde erstmals bei der Darstellung von  $[(\text{CN})_6\text{MoSmO}(\text{CN})_6]^{6-}$  beobachtet<sup>[9]</sup>. Der Mechanismus des „formalen Austausches“ der drei terminalen  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden in (1) durch je drei  $\text{CN}^-$  bei der Umwandlung in (2) ist noch ungeklärt. Bei der Reaktion ändert sich die Koordination der Mo-Zentren (oktaedrisch  $\rightarrow$  pseudotetraedrisch) und infolgedessen steht für die Bindungen in der  $\text{Mo}_3$ -Einheit von Produkt und Edukt eine verschiedene Zahl von d-Funktionen zur Verfügung [(2):  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ; MOs:  $(1a_1)^2(1e)^4, 2a_1, (2e)^*, (3e)^*, (1a_2)^*$ . – (1):  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ; MOs:  $(1a_1)^2(1e)^4, (a_2)^*, (2e)^*$ ]. Die unterschiedliche MO-Zustandsdichte im  $\text{Mo}_3$ -Cluster hat zur Folge, daß in (1) das LUMO  $a_2$  stark antibindend, das entsprechende MO  $2a_1$  in (2) jedoch schwach bindend ist. Dies erklärt den verschiedenen Einfluß der  $\text{Mo}_3$ -Einheiten auf die optischen, elektrochemi-

schen und chemischen Eigenschaften von (1) und (2). So sollte sich z. B. (2) im Gegensatz zu (1) reversibel reduzieren lassen.

#### Arbeitsvorschrift

Gibt man zur wäßrigen Suspension (20 ml) von 0.5 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$ <sup>[3]</sup> 5 g KCN, so entsteht eine tiefgrüne Lösung von  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ . (Die Isolierung von festem (3) und Trennung vom „Nebenprodukt“ KSCN sowie überschüssigem KCN ist durch die hohe Löslichkeit erschwert.) Nach 1 h filtriert man und gibt zum Filtrat tropfenweise Ethanol, bis eine Trübung (Ausfallen einer farblosen Substanz) eintritt. Nach Filtration vom Niederschlag wird der Vorgang wiederholt. Dann werden dem Filtrat 2–5 ml Ethanol zugesetzt, wobei keine Trübung mehr auftreten darf. Die nach mehreren Stunden ausgefallenen nadelförmigen, dunkelgrünen Kristalle von (3) werden mit Ethanol, Ether und *n*-Pentan gewaschen und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet (Ausbeute ca. 70%).

Eingegangen am 21. August 1979 [Z 373]

- [1] Vgl. a) E. I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977); b) R. J. P. Williams: The Biological Role of Molybdenum. Climax Molybdenum Co., London 1978; zit. Lit.
- [2] Eine Alternative hierzu ist:  

$$\text{Mo}^m - (\text{S}_2^{2-}) + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mo}^m - (\text{O}^{2-}) + \text{SCN}^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$$
 vgl. W. E. Newton, J. W. McDonald, K. Yamanouchi, J. H. Enemark, Inorg. Chem. 18, 1621 (1979).
- [3] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978); A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennet, R. M. Kirchner, Z. Naturforsch. B 34, 434 (1979) [Röntgen-Strukturanalyse]; A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112, 778 (1979) [sehr einfache Synthese].
- [4] Die Chemie elektronenarmer Dreikerncluster der „early transition“-Elemente bietet interessante Aspekte: A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, Inorg. Chim. Acta 33, L 133 (1979); A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, unveröffentlicht.
- [5] (4) kristallisiert monoklin mit  $a = 15.661(3)$ ,  $b = 18.807(3)$ ,  $c = 6.552(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.39(2)^\circ$ , Raumgruppe Cm,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.14 \text{ g cm}^{-3}$ ; 1985 unabhängige Reflexe (Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 54.0^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ );  $R = 3.1\%$ .
- [6] Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [7] T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Franckel, J. Am. Chem. Soc. 100, 4630 (1978); G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 740.
- [8] A. Müller, W. Jaegermann, Inorg. Chem. 18, 2631 (1979).
- [9] A. Müller, P. Christophliemk, Angew. Chem. 81, 752 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 753 (1969); vgl. auch M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, ibid. 88, 855 (1976) bzw. 15, 784 (1976).

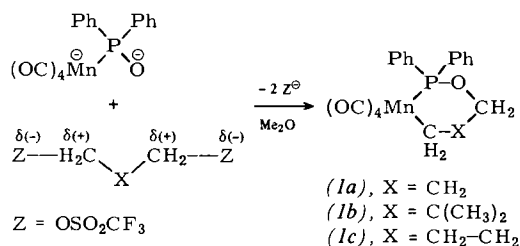
#### Nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an $\alpha,\omega$ -Alkandiy-bis(triflate), eine neue Methode zur Synthese von Metallacyklen mit reaktiver MC- $\sigma$ -Bindung<sup>[1]</sup>

Von Ekkehard Lindner und Hans-Jürgen Eberle<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterocyclen mit Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung spielen bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen<sup>[2]</sup> für organische Synthesen eine immer wichtiger werdende Rolle<sup>[3]</sup>. Auf der Suche nach neuen, verallgemeinerungsfähigen Methoden zur Herstellung solcher Verbindungen mit aliphatischem Ringteil variabler Gliederzahl setzten wir dianionische Mangankomplexe<sup>[4]</sup>  $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{PR}_2\text{O})]^{2-}$  mit Alkanderivaten um, die in  $\alpha,\omega$ -Position den Carbeniumionen stabilisierenden Trifluormethansulfonatrest („Triflat“) als gute Abgangsgruppe enthalten.

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. H.-J. Eberle  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1



Bei 20 °C greifen die unterschiedlich nucleophilen Zentren von  $[(OC)_4Mn(PPh_2O)]^{2-}$  die Enden der Kohlenwasserstoffkette fast gleichzeitig unter Eliminierung von  $CF_3SO_3^-$  an. Dieser Pseudo-Synchronmechanismus verhindert eine  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung. Die farblosen Metallacyklen (1) sind infolge des Chelateffektes thermisch stabil, sublimieren im Hochvakuum und lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Massen- (Tabelle 1) und  $^1H$ -NMR-Spektren [z. B. (1a),  $C_6D_6$  rel. TMS:  $\delta = 1.04$  (td;  $J = 6.4$  Hz,  $Mn-CH_2-CH_2$ ;  $J = 2.1$  Hz,  $P-Mn-CH_2$ ), 1.92 (m;  $CH_2-CH_2-CH_2$ ), 3.79 (dt;  $J = 15.3$  Hz,  $P-O-CH_2$ ;  $J = 4.7$  Hz,  $O-CH_2-CH_2$ ), (1a) außerdem durch Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisiert.

Tabelle 1. IR- und MS-Daten sowie Schmelzpunkte der Heterocyclen (1) und (2).

	(1a)	(1b)	(1c)	(2b)	(2c)
$\nu(CO)$ [cm <sup>-1</sup> ]	2060 m [a] 1993 s 1976 vs 1946 s	2062 m [a] 1996 s 1978 vs 1944 s	2059 m [a] 1995 s 1973 vs 1943 s	2098 m [b] 2046 s 2022 vs 1984 s	2072 m [c] 2008 s 1985 vs 1960 s
$\nu(SO_2)$ , $\nu(-C=O)$				1170 s [d] 1035 s	1611 m [c]
$m/e (M^+)$	410	438	424	502 [e]	452
Fp [°C]	118	108	94	102 (Zers.)	

[a] In *n*-Hexan. [b] In  $CHCl_3/CCl_4$  (1:1). [c] In  $CCl_4$ . [d] In KBr. [e] Felddesorption.

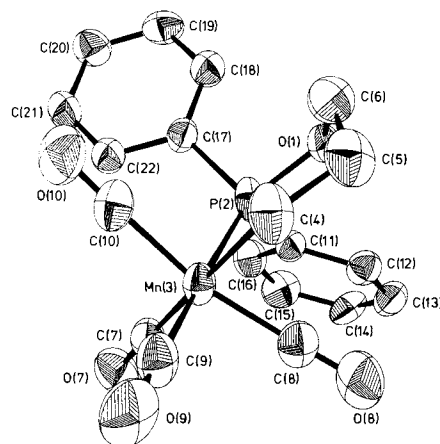
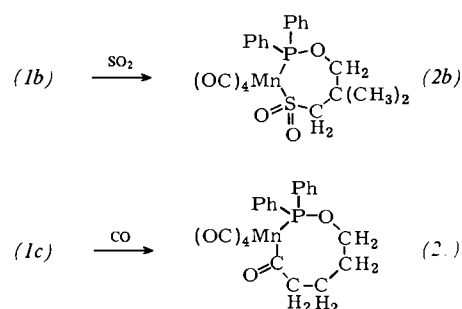


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (1a) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
Mn3 C4 221.0(3)	P2 Mn3 C4 92.1(1)
C4 C5 151.8(7)	Mn3 C4 C5 118.7(2)
C5 C6 148.0(7)	C4 C5 C6 117.2(4)
C6 O1 144.4(4)	C5 C6 O1 112.8(3)
O1 P2 161.1(2)	C6 O1 P2 120.2(2)
P2 Mn3 227.1(1)	O1 P2 Mn3 116.4(1)

Mit Diederwinkeln von 130.6 und 164.2° besitzt der Sechsring von (1a) eine verzerrte Sesselform. Der  $Mn3-C4$ -Abstand ist deutlich größer als die Summe der Einfachbindungsradialen. Bei C4 und C5 weist die erhebliche Aufweitung des Tetraederwinkels auf eine starke Ringspannung hin. Die Abweichung von C6 aus der durch C4, C5, O1, P2 gebildeten Ebene bewirkt eine geringere Verzerrung des Tetraederwinkels. Die *trans*-ständigen CO-Liganden sind zum Heterocyclus hin abgewinkelt ( $C10-Mn3-C8$  164.9(2)°).

Als äußerst reaktiv erweisen sich die  $MnC-\sigma$ -Bindungen in (1). So führt die Einwirkung von flüssigem  $SO_2$  oder von CO auf (1b) bzw. (1c) durch Insertionsreaktion zu den ring-erweiterten, farblosen, nur in polaren Solventien löslichen Heterocyclen (2b) und (2c) (vgl. Tabelle 1). Damit ist erstmals die CO-Einschiebung in die  $M-C$ -Bindung eines Metallacycloalkans gelungen.



#### Arbeitsvorschriften

Die Heterocyclen (1) erhält man durch Zutropfen einer Lösung von 1 mmol  $Na_2[(OC)_4Mn(PPh_2O)]$  in 50 ml Dimethylether (DME) zu 1 mmol  $ZCH_2-X-CH_2Z$  in 30 ml DME bei 20 °C. Nach 1 h wird das Solvens im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit *n*-Heptan bei 40 °C extrahiert. Nach Filtration (D3) zieht man *n*-Heptan ab und sublimiert (1) bei ca. 100 °C im Hochvakuum. Ausbeute 15–56%.

Bei –60 °C läßt man 0.5 mmol (1b) in 30 ml flüssigem  $SO_2$  1 h reagieren. Nach Abdampfen des  $SO_2$  erhält man (2b) in quantitativer Ausbeute.

Eine Lösung von 0.5 mmol (1c) in 15 ml *n*-Heptan setzt man im Autoklaven bei 80 °C einem CO-Druck von 300 bar aus. Nach 16 h kristallisiert aus der Lösung analysenreines (2c). Ausbeute 80%.

Eingegangen am 24. Juli 1979 [Z 374]

- [1] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, Angew. Chem. 91, 569 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 535 (1979).
- [2] D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977); R. H. Grubbs, A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1978); U. Schubert, A. Rengstl, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).
- [3] M. I. Bruce, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).
- [4] E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, Z. Naturforsch. B 33, 1296 (1978).
- [5] Aus *n*-Heptan kristallisiert (1a) monoklin (Raumgruppe  $P2_1/c$ ),  $a = 913(2)$ ,  $b = 1371(2)$ ,  $c = 1646.4(3)$  pm,  $\beta = 115.39(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.462$  g·cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 2318 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 zu  $R = 0.036$  anisotrop verfeinert (außer H). Herrn K.-P. Frank danken wir für Hilfe bei der Strukturbestimmung.