

Schema 1. A: 5-Methyl-1,3-benzodithiolyliumperchlorat [4], wasserfreies CH_3CN , N_2 , 20°C , 12 h; B: NEt_3 , CH_2Cl_2 , 20°C ; C: Umsetzung zu (5) bzw. (6): Dicykanten [5] bzw. 9-Carbonylfluoren [6], wasserfreies Toluol, N_2 , 1.5–2 h.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (2a), (5) und (6).

(2a): $\text{Fp} = 70\text{--}71^\circ\text{C}$; Ausb. 82%; $M^+ = 322.0485$ (ber. 322.0484); ${}^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.65$ (d, AX-Signal, ${}^2J_{AX} = 10.7$ Hz, 1 H, CH_2), 3.29 (d, AX-Signal, ${}^2J_{AX} = 10.7$ Hz, 1 H, CH_2), 2.37 (s, CH_3), 5.85 (d, AB-Signal, ${}^3J_{3,4} = 11.8$ Hz, H-4), 7.29 (d, AB-Signal, ${}^3J_{3,4} = 11.8$ Hz, H-3), 6.86–7.34 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H) [8]; UV(CH_3CN): $\lambda_{max} = 244$ nm ($\epsilon = 10094$), 316 (3154, sh), 445 (8306); UV(CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 245$ (11478, sh), 254 (10655, sh), 295 (4364, sh), 316 (3540, sh), 458 (9253); IR(KBr): 1610 cm^{-1} (CO), 1535 (C=C); MS (100 eV, 170°C): m/z 322 (100%, M^+)
(2c) \cong (2a) in CF_3COOD : ${}^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, TMS): $\delta = 0.21$ (d, AB-Signal, ${}^2J_{AB} = 10.8$ Hz, 1 H, CH_2), 1.37 (d, AB-Signal, ${}^2J_{AB} = 10.8$ Hz, 1 H, CH_2), 2.63 (s, CH_3), 6.63 (δ_{Ac} , ${}^3J_{3,4} = 10.2$ Hz, H-4), 7.34–8.19 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)
(5): Ausb. 52%; $M^+ = 370.0597$ (ber. 370.0597); ${}^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 0.80$ (d, AX-Signal, ${}^2J_{AX} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_2), 2.75 (d, AX-Signal, ${}^2J_{AX} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_2), 2.39 (s, CH_3), 6.49 (d, AB-Signal, ${}^3J_{3,4} = 11.1$ Hz, H-4), 6.98 (d, AB-Signal, ${}^3J_{3,4} = 11.1$ Hz, H-3), 7.05–7.46 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)
(6): $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$; Ausb. 46%; ${}^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.89$ (d, AX-System, ${}^2J_{AX} = 10.6$ Hz, 1 H, CH_2), 3.22 (d, AX-Signal, ${}^2J_{AX} = 10.6$ Hz, 1 H, CH_2), 2.32 (s, CH_3), 6.50 (δ_{Ac} , ${}^3J_{3,4} = 11.6$ Hz, H-4), 6.86–7.86 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 11 arom. H); UV(CH_3CN): $\lambda_{max} = 204$ nm ($\epsilon = 74976$), 230 (72179), 252 (43083), 264 (34131, sh), 318 (3917, sh), 340 (3357, sh), 522 (16226); UV(CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 305$ nm ($\epsilon = 13885$, sh), 322 (7295, sh), 342 (5648, sh), 540 (17415); MS (100 eV, 250°C): m/z 470 (62%, M^+)

wartet man 4–5 Hz^[7]. Als weiteres Indiz für (2a) kann die chemische Verschiebung von H-7 bis H-10^[8] herangezogen werden (ABCD-System bei relativ niedriger Feldstärke, $\delta \geq 6.7$). Im IR-Spektrum zeigt sich der „push-pull“-Effekt in einer auffallend tiefen Lage der Carbonylbande (1610 cm^{-1}); daneben bewirkt er eine relativ starke Basizität von (2a). Die negative Solvatochromie der längstwelligen UV-Bande weist auf eine merkliche Beteiligung der polaren Grenzstruktur (2a') am Grundzustand hin.

Wird das basische (2a) in die konjugierte rotviolette Säure (2c) umgewandelt (Schema 1), ist das ${}^1\text{H-NMR}$ -Signal der CH_2 -Brückenprotonen (AB-System) um 1.18 ppm hochfeldverschoben. Mit $\delta_{ABc} = 0.79$ (CF_3COOD) liegt es dicht an dem für disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene typischen Hochfeldbereich von $\delta = -0.5$ bis $+0.5$. Auf die Aromatisierung des C_{11} -Bicyclus in (2c) deutet ferner sowohl die paramagnetische Verschiebung des Tieffeld-Multiplets um 0.67 ppm als auch die Abnahme von ${}^3J_{3,4}$ um 1.6 Hz hin, was auf eine Verminderung der π -Bindungsordnung zwischen C-3 und C-4 schließen lässt.

Ähnlich verhalten sich die aus (2a) leicht zugänglichen, tieffarbigen, „push-pull“-stabilisierten Chinodimethane (5) und (6) (Schema 1); jedoch kann nur (6) an der exocyclischen Doppelbindung (C5—C1') protoniert werden.

Eingegangen am 3. Juni 1980,
in geänderter Fassung am 5. Juni 1981 [Z 927]

- [1] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 397 (1971).
- [2] Temperaturabhängige ${}^1\text{H}$ - und vor allem ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen sind beabsichtigt.
- [3] E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 753 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 732 (1966).
- [4] L. Soder, R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 42, 1733 (1959).
- [5] R. Neidlein, E. Bernhard, Angew. Chem. 90, 395 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 369 (1978).
- [6] H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3062 (1906).
- [7] D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).
- [8] H-7 bis H-10 absorbieren zusammen mit den benzoaromatischen Protonen in einem komplexen, nicht zu analysierenden Multiplett.

(Ph₄P)₂[CuCN(MoS₄)] und (Me₄N)₂(CuCN)₂MoS₄: Thiomolybdat-Liganden an Cu-Atomen eines CuCN-Moleküls und einer zickzack-CuCN-Kette

Von Achim Müller, Mechtilde Dartmann, Christian Römer, William Clegg und George M. Sheldrick^[a]

Die für die Veterinärmedizin wichtige antagonistische Wechselwirkung zwischen Cu^{n+} und TM (= MoS₄²⁻) – z. B. durch Bildung eines „[Cu]TM-Protein-Komplexes“^[1] nach Resorption – konnte Mills durch Bestimmung des Gewebegehaltes an Cu und Mo in Ratten, die variierende Mengen von ⁶⁴CuCl₂ und (NH₄)₂⁹⁹MoS₄ in der Nahrung erhalten hatten, demonstrieren^[1].

Unsere früheren Untersuchungen ergaben, daß sich in Gegenwart von Triphenylphosphoran aus MoS₄²⁻ und Cuⁿ⁺ verschiedeneartige und strukturreichhaltige interessante Cu-Mehr kernkomplexe bilden^[2–4] (ebenso mit MoOS₃²⁻, WS₄²⁻, WOS₃²⁻ und Ag^{+[2,3]}). Wir haben jetzt gefunden, daß MoS₄²⁻ auch an neutrale Cu-Verbindungen wie das „CuCN-Molekül“ oder eine unendliche CuCN-Kette direkt koordiniert wird, wobei der Zweikernkomplex (Ph₄P)₂[(CuCN)MoS₄] (1) (Abb. 1) bzw. der *catena*-Komplex (Me₄N)₂(CuCN)₂MoS₄ (2) (Abb. 2) mit einer neuartigen Festkörperstruktur entsteht. (1) und (2) wurden durch vollständige Kristallstrukturanalysen^[5,6] charakterisiert. Die neuen Reaktionen zeigen, daß der Triphenylphosphoran-Ligand nicht entscheidend für die Bildung von Thiomolybdato-Komplexen des Kupfers ist, die von uns als Modelle für die Cuⁿ⁺-TM-Wechselwirkung betrachtet wurden^[2,3].

Die Molekülstruktur des komplexen zweikernigen Anions von (1) ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es liegt eine lineare Mo...Cu...CN-Anordnung mit annähernd trigonal-planarer Umgebung von Cu und tetraedrischer Umgebung von Mo vor.

In der neuartigen Festkörperstruktur von (2) sind unendliche Ketten oder komplexe Anionen parallel zur x-Achse angeordnet. An jedes Cu-Atom einer zickzackförmigen Kette ...CuCNCuCN... (Knickwinkel 107.2(5) $^\circ$) ist ein MoS₄²⁻-Ligand zweizählig koordiniert (Abb. 2). Ein weite-

[*] Prof. Dr. A. Müller, M. Dartmann, C. Römer
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

res „CuCN-Molekül“ ist an die freien S-Koordinationsstellen des Thiomolybdat-Liganden gebunden. Für die nichtäquivalenten Cu-Atome ergibt sich so eine verzerrt-tetraedrische oder trigonal-planare Umgebung. Das

gelbebraunen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem Acetonitril sowie 10 mL Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 0.22 g.

Eingegangen am 11. Februar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1981 [Z 895 a]

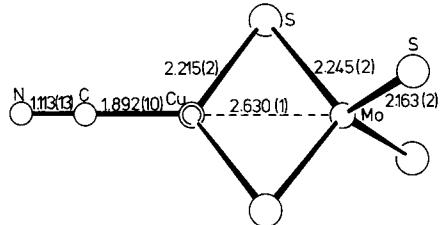


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Kristallen von (1).

Cu...Mo...CuCN-Fragment ist linear und befindet sich parallel zur z-Achse auf einer kristallographischen C₂-Achse. Das komplexe Anion in (2) kann man auch als CuCN-Kette mit den anionischen Zweikernkomplexen von (1) als Liganden beschreiben. Die geometrischen Daten der äquivalenten Teile von (1) und (2) sind dementsprechend sehr ähnlich und deshalb für (2) in Abbildung 2 nicht angegeben.

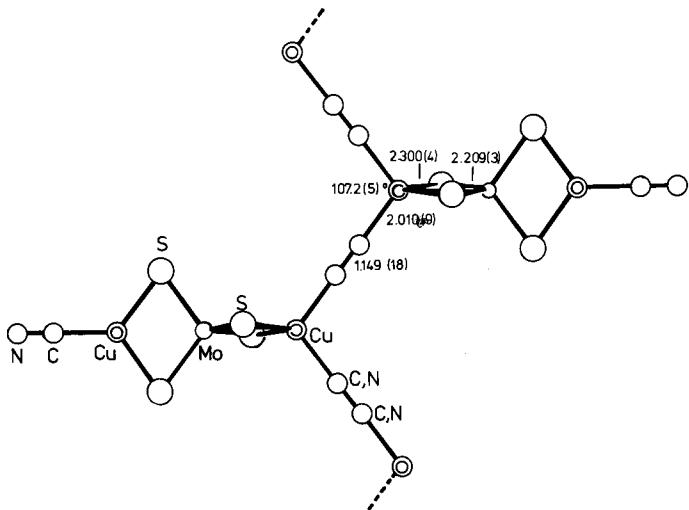


Abb. 2. Teilstruktur des komplexen catena-Anions in Kristallen von (2).

Die Struktur könnte aufschlußreich für den Cu-Mo-Antagonismus sein, da dieser durch die Bildung eines [Cu]TM-Protein-Komplexes gedeutet worden ist^[1] (Blockierung von Cu für den Metabolismus durch Koordination von MoS₄²⁻ an ein Cu-tragendes Protein).

Arbeitsvorschrift

(1): Zur Suspension von 0.18 g CuCN in 50 mL CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) werden 1.6 g (Ph₄P)₂MoS₄ gegeben. Das Gemisch wird ca. 10 min gerührt (bis eine nahezu klare Lösung entstanden ist). Nach Filtrieren gibt man ca. 28 mL Et₂O hinzu (bis zum Auftreten einer schwachen Trübung). Bei Kühlung auf ca. 5 °C fällt (1) langsam aus. Die roten Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem CH₂Cl₂ sowie 10 mL Et₂O gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 1.0 g.

(2): 0.28 g (Me₄N)₂MoS₄ und 0.135 g CuCN werden in 50 mL CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben 60 min gerührt. Das Filtrat wird nach Zugabe von 5 mL Et₂O im verschlossenen Gefäß 2 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgefallenen dun-

kelbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem Acetonitril sowie 10 mL Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 0.22 g.

Eingegangen am 11. Februar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1981 [Z 895 a]

- [1] C. F. Mills, Chem. Br. 15, 512 (1979); Philos. Trans. R. Soc. London B 288, 51 (1979).
- [2] A. Müller, E. Diemann in A. Müller, E. Diemann: Transition Metal Chemistry: Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 221.
- [3] Vgl. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 934 (1981).
- [4] A. Müller, H. Böggel, H. G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, Angew. Chem. 92, 665 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 654 (1980); A. Müller, H. Böggel, U. Schimanski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 91; Inorg. Chim. Acta 45, L249 (1980).
- [5] (1) (Strukturbestimmung in Bielefeld): Raumgruppe C2/c, $a = 1119.3(1)$, $b = 2013.0(4)$, $c = 2023.7(3)$ pm, $\beta = 91.66(1)^\circ$, $Z = 4$; 3959 Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$, $R = 0.071$.
- [6] (2) (Strukturbestimmung in Göttingen): Raumgruppe I2_2_2_2, $a = 815.7(2)$, $b = 1201.9(2)$, $c = 2139.6(4)$ pm, $Z = 4$; 1094 Reflexe mit $I \geq 1.5\sigma(I)$, $R = 0.061$. Die C- und N-Atome in der zickzack-Kette sind fehlgeordnet (Rechnung mit C_{1/2}N_{1/2}).

Strukturbestimmung neuer Tetrathiomolybdato-Komplexe von Fe^{II}, Cu^I und Ag^I mit dem Resonanz-Raman-Effekt: Schulbeispiele für die Anwendung in der Koordinationschemie

Von Achim Müller, Anne-Marie Dommroëse,
Wolfram Jaegermann, Erich Krickemeyer
und Sabyasachi Sarkar^[*]

Auf die Bedeutung von MoS₄²⁻ im Zusammenhang mit dem MoFe-Cofaktor^[1,2] der Nitrogenase sowie dem Cu-Mo-Antagonismus^[3] wurde mehrfach hingewiesen. Wir berichten über die Herstellung neuer Thiomolybdato-(TM)-Komplexe von Eisen und Silber sowie über die strukturelle Charakterisierung dieser und verwandter Komplexe mit dem Resonanz-Raman-Effekt (RRE). Mit der RRE-Methode wird hier der Einfluß der nächsten und übernächsten Nachbarn auf die Schwingungen des Liganden-Chromophors untersucht. Hierfür sind TM-Komplexe geradezu Schulbeispiele (hohe Symmetrie des freien Liganden, der einen sehr intensiven Elektronenübergang im VIS-Bereich und einzigartige elektronische Eigenschaften aufweist^[1,2]).

Bei der Hydrolyse des MoFe-Proteins der Nitrogenase entstehen neben MoS₄²⁻ wahrscheinlich auch Spezies mit FeS₂MoS₂-Gruppen^[1a]. Für den Aufbau des Cofaktors^[1a] sind Vorstufen mit hohem Fe-Gehalt, z. B. der Komplex [Fe(DMSO)₆][Cl₂FeS₂MoS₂]^[1] besonders geeignet. Im System M⁺ (M = Cu, Ag)/PPh₃ (= L)/TM bilden sich verschiedenartige Mehrkernkomplexe^[1b,2], aber nur mit Ag⁺, ein „symmetrischer“ Dreikernkomplex, nämlich L₂AgMoS₄AgL₂ (2) (mit doppelt-verbrückendem TM-Liganden), dessen Synthese hier erstmals beschrieben wird.

Abbildung 1 zeigt die Resonanz-Raman-Spektren (vgl. ^[4]) von (1) und (2) sowie von L₂CuMoS₄CuL (3)^[2] und (Me₄N)₂(CuCN)₂MoS₄ (4)^[5]. Auch die Spektren der zu (3) analogen Verbindung L₂AgMoS₄AgL (5)^[2] sowie von (Ph₄P)₂[(CuCN)MoS₄] (6)^[5] wurden gemessen. Durch Einstrahlen mit Licht der 488 nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers in die Absorptionsbande eines Liganden-internen Charge-Transfer-Übergangs des MoS₄²⁻-Chromophors^[2,6] (für alle Verbindungen wie für MoS₄²⁻ selbst^[7] bei ca. 470 nm) werden die Linien totalsymmetrischer Schwingungen des TM-

[*] Prof. Dr. A. Müller, A. M. Dommroëse, Dipl.-Chem. W. Jaegermann, E. Krickemeyer, Dr. S. Sarkar
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1