

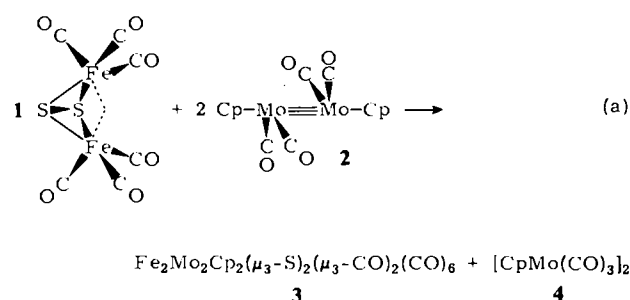
weise pH 7.4 und 37 °C, doch verwenden Organiker eine weniger strenge Definition (pH ca. 7, ca. 25 °C), siehe auch C. Schöpf, G. Lehmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 1.

- [2] Die Reaktion von Diethyl-3-oxo-glutarat mit **2** ergibt unter *Prelogs* Bedingungen 42% 3,7-Dioxo-bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetraäthylester: R. B. Woodward, D. E. Jackman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) S. H. Bertz, W. O. Adams, J. V. Silverton, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2828; b) U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885; c) B. Föhlisch, U. Dukek, I. Graessle, B. Novotny, E. Schupp, G. Schwaiger, E. Widmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1839.
- [4] a) G. Vossen, Dissertation, Universität Bonn 1910; siehe auch P. Yates, E. S. Hand, G. B. French, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6347; b) J. A. Zalkowski, K. E. Gilbert, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 346; c) I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H.-M. Hutmacher, H. Musso, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1385. d) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [5] a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, P. Cotte, *Synthesis*, im Druck; b) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3599.
- [6] Z. Arnold, F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 23 (1958) 452.

Ein Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster neuen Typs: Synthese und Struktur von $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6]^*$

Von Pierre Braunstein*, Jean-Marc Jud, Antonio Tiripicchio, Marisa Tiripicchio-Camellini und Enrico Sappa

Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster^[1] interessieren unter anderem wegen ihres Vorkommens in Nitrogenase^[2]. Wir haben nun einen neuen Cluster dieser Art mit der bisher einmaligen Gerüst-Stöchiometrie $\{\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_2\}$ durch Umsetzung der Verbindungen **1**^[3] und **2** ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) erhalten. Reaktion (a) ist das dritte Beispiel^[4] für die Bildung eines Hetero-Vierkernclusters aus **1** und einer zweikernigen Spezies. Die bekannte hohe Reaktivität der MoMo-Dreifachbindung in **2** gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen^[5] ermöglicht die Umsetzung unter sehr milden Bedingungen.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) (vgl.^[6a]) ergab eine „Schmetterlingsanordnung“ der Metallatome (Schmetterlingswinkel 104.1°). An jeden FeMo_2 -Flügel ist ein 4e-Donor-Schwefelatom μ_3 -gebunden; dies bestätigt die Tendenz von Sulfidoliganden, zur Clusterbildung beizutragen^[1b,3b]. Auf die ungewöhnliche Natur der beiden CO-Brücken sei hingewiesen. Das IR-Spektrum legt μ_3 -

Bindungen nahe $[\nu(\text{CO}) (\text{KBr})]$: 2043 m, 2010 s, 1982 s, 1975 s, 1956 m, 1791 ms cm^{-1} , doch werden CO-Brücken dieser Art gewöhnlich über Metall-Dreiringen beobachtet, während die Anordnung MoFe_2 offen ist ($\text{Fe} \dots \text{Fe}^1$ 3.833(5) Å).

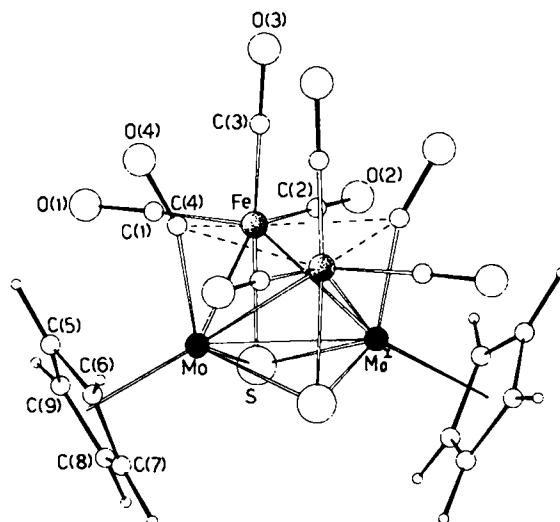


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. C_2/c ; $Z=4$; $a=17.927(10)$, $b=8.316(4)$, $c=15.978(8)$ Å; $\beta=114.31(5)^\circ$; $V=2171(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}}=2.209$ g cm^{-3} ; 1485 unabhängige Reflexe ($3^\circ < \theta < 23^\circ$), Nb-gefilterte MoK_α -Strahlung, 504 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) wurden verwendet; $R=0.052$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: MoMo^1 2.846(5), MoFe^1 2.818(5), MoFe^1 2.815(5), MoS^1 2.327(9), FeS^1 2.165(8), MoC^1 1.90(4), FeC^1 2.62(3), Fe^1C^1 2.64(3); FeMoFe^1 85.8(1), FeMoMo^1 59.6(1), FeMo^1Mo^1 59.7(1), MoFeMo^1 60.7(1), MoS^1Mo^1 75.3(3), FeS^1Mo^1 77.4(3), FeMo^1C^1 159(3), FeC^1O^1 119(2), $\text{Fe}^1\text{C}^1\text{O}^1$ 116(2). **1** zeigt die Transformation $-x, y, 1/2-z$ an. **3** hat erzwungene C_2 -Symmetrie, erreicht aber fast C_{2v} .

Die Bildung von **3** kann formal als „Insertion“ der MoMo-Dreifachbindung von **2** in das Fe_2S_2 -Gerüst von **1** mit anschließender Öffnung der Bindungen Fe—Fe und S—S angesehen werden. Dabei müßte die Bindungsordnung abnehmen; die MoMo-Bindungslänge in **3** (2.846 Å) liegt in der Tat zwischen der in **2** (2.448 Å^[6b]) und in **4** (3.235 Å^[6c]).

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N_2 -Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N_2 destilliert. 0.47 g (1.4 mmol) **1**^[6d] in 25 mL Toluol wurden bei 0 °C zu 1.20 g (2.8 mmol) **2**^[5a] in 75 mL Toluol gegeben und 15 min bei 0 °C gerührt. Der nach Filtration und Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wurde an Silicagel chromatographiert. Elution mit Pentan ergab eine rotbraune Lösung von $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (0.03 g). Mit Toluol/Pentan (3:10) wurde eine rote Lösung von **4** eluiert [0.25 g (0.5 mmol) \approx 21% bez. auf Mo nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan]. Elution mit Toluol/Pentan (1:1) ergab eine rotbraune Lösung von **3**, aus der mit CH_2Cl_2 /Pentan dunkelrote monokline Kristalle erhalten wurden [0.325 g \approx 33% bez. auf Fe, $\text{Fp} > 140^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Mit Tetrahydrofuran ließ sich schließlich eine noch nicht charakterisierte braune Verbindung eluieren.

Eingegangen am 9. Juni, ergänzt am 27. Oktober 1981 [Z 60a]

[*] Dr. P. Braunstein, J. M. Jud
Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del C.N.R.
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)
Prof. E. Sappa
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Torino
Corso M. D'Azeglio 48, I-10125 Torino (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Italienischen C.N.R. (Nr. 7902133) unterstützt und ist Teil eines CNR-CNRS-Kooperationsprogramms.

[1] a) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207; b) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322; c) siehe A. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 452, zit. Lit.

- [2] Vgl. T. E. Wolff, P. P. Power, R. B. Frankel, R. H. Holm, *ibid.* 102 (1980) 4694, zit. Lit.
 [3] a) D. Seyfert, R. S. Henderson, M. K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C75; D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *ibid.* 199 (1980) C6; b) P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L191.
 [4] P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3586; H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 680.
 [5] a) M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 23; b) M. D. Curtis, K. R. Han, R. J. Klingler in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. Climax Third Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 39.
 [6] a) M. Tachikawa, A. C. Sievert, E. L. Muetterties, M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1725; b) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *ibid.* 100 (1978) 5034; c) R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086; d) C. H. Wei, L. F. Dahl, *ibid.* 4 (1965) 1.

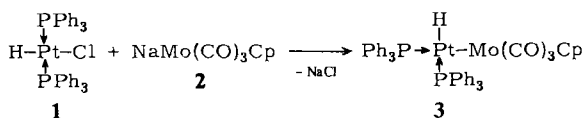
Synthese und Struktur eines Heterodimetall-Komplexes mit terminalem Hydrido-Liganden: $[(PPh_3)_2(H)PtMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]^{**}$

Von Odile Bars und Pierre Braunstein*

Zweikernige Hydrido-Carbonyl-Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen werden als interessante Modellverbindungen oder Zwischenstufen bei der CO-Reduktion angesehen und zur Zeit intensiv bearbeitet^[1].

Wir haben die Synthese solcher Komplexe durch Umsetzung von *trans*-PtH(Cl)(PPh₃)₂ **1** mit Carbonylmatalen versucht. Einfacher Chloridaustausch ergäbe die gewünschten Produkte, doch lassen sich nach unseren Erfahrungen^[2] komplizierte Reaktionswege nicht von vornherein ausschließen. So war speziell nicht abzusehen, ob die Phosphanliganden in **1** am Platin verbleiben oder nicht.

Bei der Reaktion von **1** mit **2** konnten wir den Komplex **3** isolieren (Cp = $\eta^5-C_5H_5$).



3, IR (KBr): ν (PtH): 2103 m, ν (CO): 1916 s, 1828 s, 1797 vs cm^{-1} ; 1H -NMR ([D₈]Toluol, $-40^\circ C$): δ = -5.73 [d, H1, 2J (H1,P2) = 170 Hz, 1J (Pt, H1) = 678 Hz], 5.44 [s, 5 H, Cp]; ^{31}P -NMR ([D₈]THF, $-40^\circ C$): δ = 31.9 [d, P1, 2J (P1,P2) = 6 Hz, 1J (Pt,P1) = 3690 Hz], 35.5 [d, P2, 1J (Pt,P2) = 2653 Hz].

Die beiden nicht-äquivalenten P-Atome ergeben im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Signal; die Größe von 2J (P1,P2) legt eine *cis*-Anordnung nahe. Im 1H -NMR-Spektrum taucht in der Hydridregion ein Dublett mit ^{95}Pt -Satelliten auf, das einen Pt-gebundenen Hydridoliganden in terminaler Position (wegen der hohen ν (Pt—H)-Frequenz) anzeigt. Daß 2J (P1,H) = 0 ist, wurde ^{31}P -NMR-

spektroskopisch durch ein Off-Resonance-Experiment bestätigt. Aus den NMR-Spektren geht dynamisches Verhalten oberhalb $0^\circ C$ hervor.

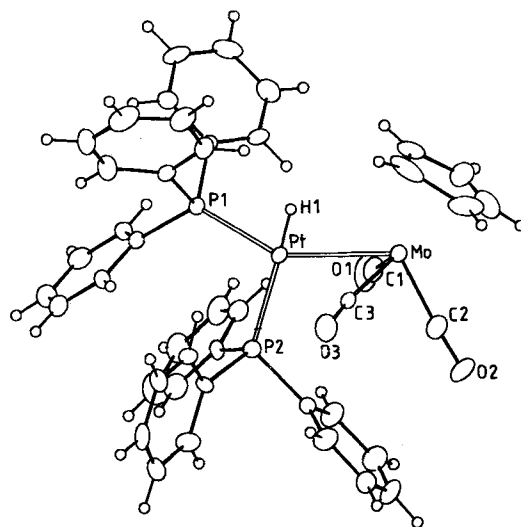


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. $P2/n$, $Z=4$; $a=15.42(1)$, $b=16.44(1)$, $c=16.50(2)$ Å, $\beta=103.13(5)^\circ$, $V=4076$ Å³; 4159 Reflexe ($I>3\sigma$ (I)), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $R=0.053$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: PtMo 2.839(1), PtP1 2.264(3), PtP2 2.355(3); MoPtP1 149.1(1), MoPtP2 108.8(1), P1PtP2 101.3(1).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) befindet sich das Pt-Atom in der Ebene P1, P2, Mo, doch ist die für Pt^{II}-Komplexe übliche quadratisch-planare Anordnung wegen der sterischen Abstoßung zwischen den voluminösen Gruppen stark verzerrt. Das terminale H-Atom konnte nicht lokalisiert werden; placiert man es in 1.6 Å Abstand von Pt^[3] auf der Halbierenden des P1-Pt-Mo-Winkels, so beträgt der P2-Pt-H1-Winkel 183.4°. Der Pt-Mo-Abstand in **3** – anscheinend als erster seiner Art in einem Dimetallkomplex^[4] bestimmt – ist kürzer als im Trimetallcarbenkomplex^[5] *trans*-Pt(C₆H₁₁NC)(C₆H₁₁NH)C(OC₂H₅)-[Mo(CO)₃Cp]₂ (2.889 Å) und länger als im Tetrametallcluster^[2a] Pt₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PEt₃)₂ (2.813 Å (Mittelwert)).

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N₂-Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N₂ destilliert. Zu einer Suspension von 1.89 g (2.5 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) wurden bei $-40^\circ C$ 30 mL einer THF-Lösung von **2**, erhalten aus 0.613 g (1.25 mmol) [Mo(CO)₃Cp]₂, gegeben. Beim langsamen Erwärmen auf $0^\circ C$ wurde die Lösung rot. Nach 1 h Rühren bei $0^\circ C$ und Filtration wurde das gleiche Volumen Pentan zugesetzt; bei $-20^\circ C$ fiel orangefarbenes **3** aus, das aus Toluol/Pentan orangefarbene, monokline Kristalle ergab (1.0 g \cong 41% bez. auf Pt, Fp = $158^\circ C$ (Zers.)).

[*] Dr. P. Braunstein
 Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.
 Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
 Dr. O. Bars
 permanente Adresse:
 Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes
 F-35042 Rennes (Frankreich)

[**] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. – 16. Mitteilung: P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louër, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79.

Eingegangen am 16. September 1981 [Z 60b]

- [1] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; K. S. Wong, J. A. Labinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3652; P. S. Pregosin, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 93 (1981) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 668.
 [2] a) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusaosoy, J. Protas, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C51; b) R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 81; c) J. P. Barbier, P. Braunstein, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 412; (*M*) 1978, 5029; d) P. Braunstein, J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1997.
 [3] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* 44 (1981) 1.