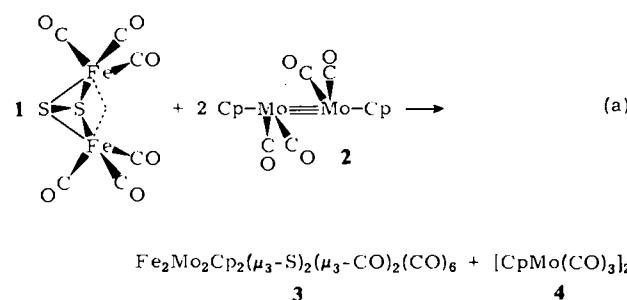


- weise pH 7.4 und 37 °C, doch verwenden Organiker eine weniger strenge Definition (pH ca. 7, ca. 25 °C), siehe auch C. Schöpf, G. Lehmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 1.
- [2] Die Reaktion von Diethyl-3-oxo-glutarat mit **2** ergibt unter Prelog's Bedingungen 42% 3,7-Dioxo-bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetraethylester: 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. Zaliowski, 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 [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>\*\*</sup>

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

Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster<sup>[1]</sup> interessieren unter anderem wegen ihres Vorkommens in Nitrogenase<sup>[2]</sup>. Wir haben nun einen neuen Cluster dieser Art mit der bisher einmaligen Gerüst-Stöchiometrie [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] durch Umsetzung der Verbindungen **1**<sup>[3]</sup> und **2** (Cp=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) erhalten. Reaktion (a) ist das dritte Beispiel<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup> ermöglicht die Umsetzung unter sehr milden Bedingungen.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) (vgl.<sup>[6a]</sup>) ergab eine „Schmetterlingsanordnung“ der Metallatome (Schmetterlingswinkel 104.1°). An jeden FeMo<sub>2</sub>-Flügel ist ein 4e-Donor-Schwefelatom μ<sub>3</sub>-gebunden; dies bestätigt die Tendenz von Sulfidoliganden, zur Clusterbildung beizutragen<sup>[1b,3b]</sup>. Auf die ungewöhnliche Natur der beiden CO-Brücken sei hingewiesen. Das IR-Spektrum legt μ<sub>3</sub>-

Bindungen nahe [ν(CO) (KBr): 2043 m, 2010 s, 1982 s, 1975 s, 1956 m, 1791 ms cm<sup>-1</sup>], doch werden CO-Brücken dieser Art gewöhnlich über Metall-Dreiringen beobachtet, während die Anordnung MoFe<sub>2</sub> offen ist (Fe ... Fe<sup>1</sup> 3.833(5) Å).

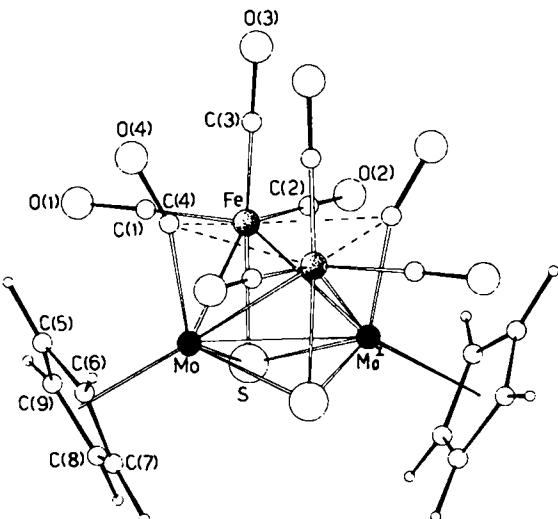


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. C<sub>2</sub>/c; *a* = 17.927(10), *b* = 8.316(4), *c* = 15.978(8) Å; β = 114.31(5)°; *V* = 2171(2) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 2.209 g cm<sup>-3</sup>; 1485 unabhängige Reflexe (3° < θ < 23°), Nb-gefilterte Mo<sub>κα</sub>-Strahlung, 504 Reflexe (*I* > 2σ(*I*)) wurden verwendet; *R* = 0.052. Ausgewählte Bindungsängen (Å) und -winkel (°): MoMo<sup>1</sup> 2.846(5), MoFe<sup>2</sup> 2.818(5), MoFe<sup>1</sup> 2.815(5), MoS<sup>1</sup> 2.335(9), MoS<sup>2</sup> 2.327(9), FeS 2.165(8), MoC4 1.90(4), FeC4 2.62(3), Fe<sup>1</sup>C4 2.64(3); FeMoFe<sup>1</sup> 85.8(1), FeMoMo<sup>1</sup> 59.6(1), FeMo<sup>1</sup>Mo 59.7(1), MoFeMo<sup>1</sup> 60.7(1), MoSMo<sup>1</sup> 75.3(3), FeSMo 77.4(3), FeSMo<sup>1</sup> 77.5(3), MoC4O4 159(3), FeC4O4 119(2), Fe<sup>1</sup>C4O4 116(2). I zeigt die Transformation -*x*, *y*, 1/2 - *z* an. **3** hat erzwungene C<sub>2</sub>-Symmetrie, erreicht aber fast C<sub>2v</sub>.

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

### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N<sub>2</sub>-Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N<sub>2</sub> destilliert. 0.47 g (1.4 mmol) **1**<sup>[6d]</sup> in 25 mL Toluol wurden bei 0 °C zu 1.20 g (2.8 mmol) **2**<sup>[5a]</sup> 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 Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (0.03 g). Mit Toluol/Pentan (3:10) wurde eine rote Lösung von **4** eluiert [0.25 g (0.5 mmol) ≈ 21% bez. auf Mo nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan]. Elution mit Toluol/Pentan (1:1) ergab eine rotbraune Lösung von **3**, aus der mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan dunkelrote monokline Kristalle erhalten wurden [0.325 g ≈ 33% bez. auf Fe, Fp > 140 °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]

[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.

[\*] 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 Cedex (Frankreich)  
Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica 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.

- [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. Muettterties, 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.

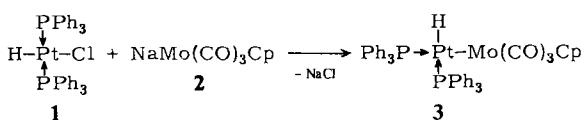
## Synthese und Struktur eines Heterodimetall-Komplexes mit terminalem Hydrido-Liganden: $[(\text{PPh}_3)_2(\text{H})\text{PtMo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{**}$

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<sup>[1]</sup>.

Wir haben die Synthese solcher Komplexe durch Umsetzung von *trans*-PtH(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **1** mit Carbonylmallatten versucht. Einfacher Chloridaustausch ergäbe die gewünschten Produkte, doch lassen sich nach unseren Erfahrungen<sup>[2]</sup> 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 ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ).



**3**, IR (KBr):  $\nu(\text{PtH})$ : 2103  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ : 1916  $\text{cm}^{-1}$ , 1828  $\text{cm}^{-1}$ , 1797  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -5.73$  [d, H1, <sup>2</sup>J (H1,P2) = 170 Hz, <sup>1</sup>J (Pt, H1) = 678 Hz], 5.44 [s, 5 H, Cp]; <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 31.9$  [d, P1, <sup>2</sup>J (P1,P2) = 6 Hz, <sup>1</sup>J (Pt,P1) = 3690 Hz], 35.5 [d, P2, <sup>1</sup>J (Pt, P2) = 2653 Hz].

Die beiden nicht-äquivalenten P-Atome ergeben im <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum ein AB-Signal; die Größe von <sup>2</sup>J(P1,P2) legt eine *cis*-Anordnung nahe. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum taucht in der Hydridregion ein Dublett mit <sup>195</sup>Pt-Satelliten auf, das einen Pt-gebundenen Hydridoliganden in terminaler Position (wegen der hohen  $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Frequenz) anzeigt. Daß <sup>2</sup>J(P1,H) = 0 ist, wurde <sup>31</sup>P-NMR-

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

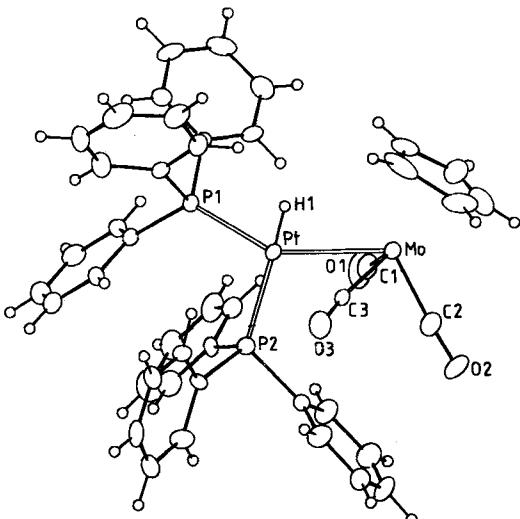


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall.  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ;  $a=15.42(1)$ ,  $b=16.44(1)$ ,  $c=16.50(2)$  Å,  $\beta=103.13(5)$ °,  $V=4076$  Å<sup>3</sup>; 4159 Reflexe ( $I>3\sigma$  ( $I$ )), MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $R=0.053$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: PtMo 2.839(1), PtP1 2.264(3), PtP2 2.355(3); MoPt1 149.1(1), MoPtP2 108.8(1), PtP1P2 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<sup>II</sup>-Komplexe übliche quadratisch-planare Anordnung wegen der sterischen Abstoßung zwischen den voluminösen Gruppen stark verzerrt. Das terminale H-Atom konnte nicht lokalisiert werden; plaziert man es in 1.6 Å Abstand von Pt<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> bestimmt – ist kürzer als im Trimetallcarbenkomplex<sup>[5]</sup> *trans*-Pt(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NC)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH)C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-[Mo(CO)<sub>3</sub>Cp]<sub>2</sub> (2.889 Å) und länger als im Tetrametallcluster<sup>[2a]</sup> Pt<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.813 Å (Mittelwert)).

### Arbeitsvorschrift

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

Eingegangen am 16. September 1981 [Z 60b]

- [1] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; E. L. Muettterties, 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. Dusausoy, 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.

[\*] 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 Cristallochimie, 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. Louët, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79.