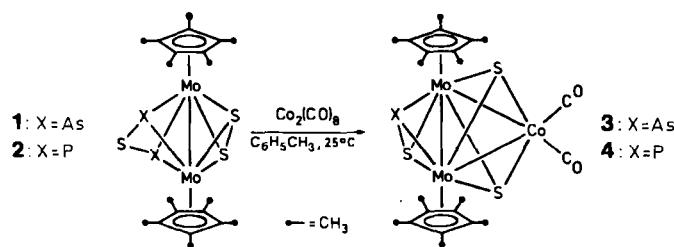


Synthese von $[(C_5Me_5)_2Mo_2XS_3Co(CO)_2]$ -Clustern ($X = P, As$) und strukturelle Charakterisierung eines $\mu_2,\eta^2\text{-AsS-Liganden}$

Von Henri Brunner, Heike Kauermann, Ulrich Klement, Joachim Wachter*, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler

In den aus $[C_5Me_5(CO)_2Mo]_2$ und As_4S_4 bzw. P_4S_3 synthetisierten Komplexen 1 bzw. 2 wurde spektroskopisch auf ein ungewöhnliches $\mu_2,\eta^2\text{-XSX}$ -Strukturelement geschlossen^[1]. Da eine Bestätigung dieses Vorschlags durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht gelang, versuchten wir, über eine Folgereaktion mit $Co_2(CO)_8$ Cluster zu erzeugen, die durch ihren Aufbau Hinweise auf die Struktur von 1 und 2 liefern könnten.



Überraschenderweise waren jedoch die aus 1 bzw. 2 und $Co_2(CO)_8$ gebildeten diamagnetischen Cluster 3 und 4^[2] laut Elementaranalysen und Massenspektren um ein X-Atom ärmer als erwartet. Eine an 3 durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse zeigt ein Mo_2Co -Dreieck, das durch zwei μ_3 -Schwefelliganden verbrückt wird, und ein neues Strukturelement, einen $\eta^2\text{-AsS-Liganden}$ als Brücke über den beiden Mo-Atomen. Der AsS-Ligand, die beiden S-Brücken und das Co-Atom liegen in der Ebene, die das Molekül halbiert. Die Carbonylgruppen befinden sich in der Ebene des Metalldreirings (Abb. 1). In 3 liegt damit

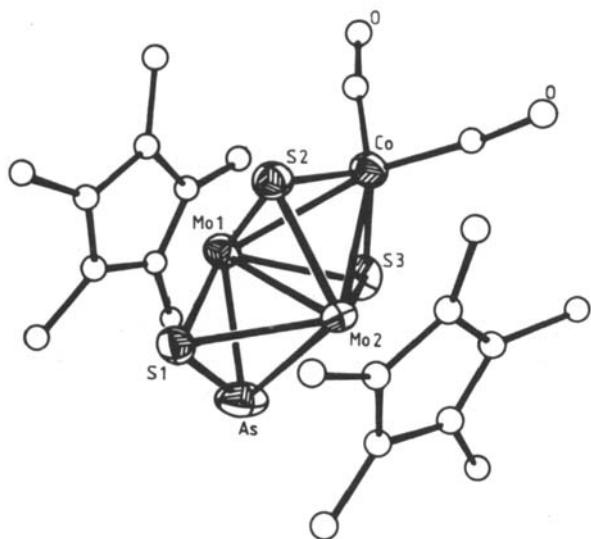


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 2.610(1), Mo1–Co 2.722(2), Mo1–As 2.533(2), Mo1–S1 2.517(2), Mo1–S2 2.406(3), Mo1–S3 2.416(4), Mo2–Co 2.725(2), Co–S2 2.178(3), Co–S3 2.165(4), As–S1 2.237(3); Mo2–Mo1–Co 61.4(0), Mo2–Mo1–As 58.7(0), Mo2–Mo1–S1 58.6(1), Mo2–Mo1–S2 57.3(1), Mo1–Co–S2 57.5(1). Die Lagen von As und S1 sind statistisch mit je 50% Arsen und Schwefel besetzt [3].

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. H. Kauermann, Dr. U. Klement
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Dipl.-Chem. T. Zahn, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

das in freier Form nicht stabile Arsenmonosulfid erstmals komplexbestabilisiert vor. Vorbehaltlich einer statistischen Verteilung von je 50% Arsen und Schwefel auf die Lagen von As und S1 kann der Abstand As–S1 in 3 mit 2.237(3) \AA angegeben werden. Dieser Wert entspricht der mittleren As–S-Einfachbindungsstrecke in $\alpha\text{-As}_4S_4$ ^[4]. Hieraus schließen wir, daß der neue Ligand die Bindungsordnung 1 aufweist und als 5e-Donor wirkt. Betrachtet man darüber hinaus die μ_3 -S-Atome als 4e- und die übrigen Liganden als 5e- (C_5Me_5 -Reste) und 2e-Donoren (CO-Gruppen), so erreicht jedes Metallatom unter Bildung von M–M-Einfachbindungen Edelgaskonfiguration. Die gefundenen Metall-Metall-Abstände stützen diese Überlegung.

Bemerkenswerterweise wird das $Co(CO)_8$ -Fragment ausschließlich in die $\eta^2\text{-S}_2$ -Gruppe von 1 und 2 eingeschoben, obwohl die Ligandensphäre der Ausgangskomplexe mehrere Angriffsmöglichkeiten bietet. Dabei wird die S_2 -Brücke über den Mo-Atomen zur SCoS-Einheit erweitert, während aus der XSX-Brücke durch Eliminierung von X der verbrückende XS-Ligand entsteht. Diese offensichtliche Labilität einer Mo–X-Bindung wird auch durch die Oxidationsempfindlichkeit von 1 bestätigt: Aus dessen luftfahrtigen Lösungen in Toluol lassen sich nur die bereits bekannten arsenfreien Komplexe $[(C_5Me_5)_2Mo_2O_2S_2]$ und $[(C_5Me_5)_2Mo_2OS_3]$ isolieren^[5,6].

Eingegangen am 10. Oktober,
in veränderter Fassung am 22. November 1984 [Z 1034]

- [1] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.
- [2] a) Ein Gemisch aus 0.60 mmol 1 bzw. 2 und 0.64 mmol $Co_2(CO)_8$ in 50 mL Toluol wird 1 h (1) bzw. 2.5 h (2) bei Raumtemperatur gerührt. Die chromatographische Reinigung an SiO_2 mit Toluol/Petrolether (1 : 1) ergibt die rotbraunen Komplexe 3 und 4 in 60 bzw. 28% Ausbeute. Die Komplexe lassen sich aus Toluol/Pentan (5 : 2) umkristallisieren. – b) IR (KBr, cm^{-1}): 3: $\nu(CO) = 1795$ (vs), 1927 (s); 4: $\nu(CO) = 1982$ (vs), 1932 (s). $^1\text{H-NMR}$ ($\delta(\text{CH}_3)$, $CDCl_3$): 3: 1.88; 4: 1.90.
- [3] 3: $P_{21/n}$, $a = 11.529(7)$, $b = 15.348(9)$, $c = 15.588(5)$ \AA , $\beta = 107.28(3)^\circ$, $V = 2633.75$ \AA^3 , $Z = 4$. Syntex P3-Diffraktometer ($Mo_K\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 2490 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, Patterson- (Co, Mo, As, S) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.04$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51104, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, Z. *Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 130 (1972) 48.
- [5] Röhrt man eine Lösung von 1 in Toluol 48 h an Luft, so lassen sich nach chromatographischer Aufarbeitung $[(C_5Me_5)_2Mo_2OS_3]$ (grün, 46% Ausbeute; IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(Mo=O) = 900$ (vs), $\nu(Mo=S) = 482$ (s); $^1\text{H-NMR}$ ($\delta(\text{CH}_3)$, $CDCl_3$): 2.03, 1.96) und $[(C_5Me_5)_2Mo_2O_2S_2]$ (orange, 39% Ausbeute; IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(Mo=O) = 898$ (vs), $\nu(Mo=S) = 451$ (w); $^1\text{H-NMR}$ ($\delta(\text{CH}_3)$, $CDCl_3$): 2.00) isolieren.
- [6] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107; M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, M. C. VanDerveer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3064.

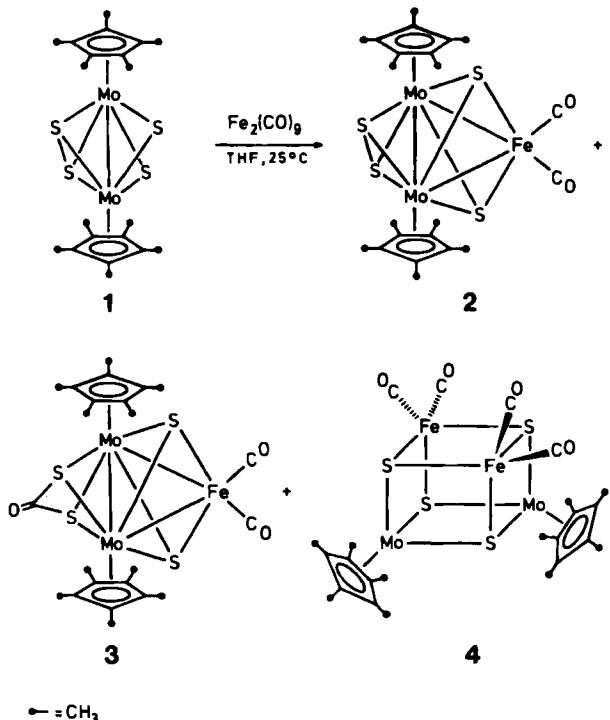
Neue MoFeS-Cluster aus $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4]$ und $Fe(CO)_5$ oder $Fe_2(CO)_9$

Von Henri Brunner, Norbert Janietz, Joachim Wachter*, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler

Thioübergangsmetallcluster mit verschiedenen Metallatomen dienen als Modellverbindungen sowohl bei der

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, N. Janietz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Dipl.-Chem. T. Zahn, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Katalyse technisch wichtiger Entschwefelungen als auch zur Entschlüsselung bioanorganischer Reaktionen. Eine besondere Bedeutung kommt der Verknüpfung von Mo und Fe mit Schwefel zu „Heterocubanen“ zu, unter denen Verbindungen mit einem $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Kern noch sehr wenig bekannt sind. Als erster Cluster dieses Typs konnte $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{S}_4]$ hergestellt und spektroskopisch gesichert werden^[1]. Aber auch „gemischte“ Dreikerncluster mit einem trigonal-bipyramidalen $\text{M}_2\text{M}'\text{S}_2$ -Kern und daran fixiertem μ_2,η^2 -Di-Hauptgruppenelementliganden sind noch relativ selten^[2].



Die drei neuen diamagnetischen MoFeS-Cluster **2–4** bilden sich bei der Umsetzung des Komplexes **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Tetrahydrofuran (THF) (Molverhältnis 1 : 1.3). **2** und **4** entstehen auch bei der photochemischen Reaktion von **1** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Molverhältnis 1 : 2) in THF^[3a]. Die Zusammensetzung aller Produkte ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die Ergebnisse von ^1H -NMR- und IR-Spektren^[3b] lassen sich mit denen der Röntgen-Strukturanalysen vereinbaren.

Charakteristisch für die Strukturen von **2** und **3**^[4] (Abb. 1, 2) ist ein trigonal-bipyramidaler Mo₂FeS₂-Kern; die Mo₂Fe(CO)₂-Einheit steht senkrecht auf der Ebene der Schwefelliganden. Als 48e-Cluster enthalten **2** und **3** je drei Metall-Metall-Einfachbindungen, was mit den gefundenen M–M-Abständen übereinstimmt. Der in beiden Fällen relativ kurze Mo–Mo-Abstand ist somit auf einen „Klammereffekt“ der Brückenliganden zurückzuführen. Während **2** als Fe(CO)₂-Addukt von **1**^[5] aufgefaßt werden kann, enthält **3** als unerwartetes Strukturelement einen die beiden Mo-Atome verbrückenden Dithiocarbonatoliganden.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 4^[4] bestätigt das Vorliegen eines Mo₂Fe₂S₄-Cubans mit relativ geringen Unterschieden (bis zu 0.09 Å) zwischen Mo-S- und Fe-S-Bindungslängen. Diese Differenzen reichen in 2 und 3 immerhin bis zu 0.44 Å. Fünf etwa gleich langen Metall-Metall-Bindungen (im Mittel 2.803 Å) steht ein Fe-Fe-Abstand von 3.334 Å gegenüber (Abb. 3). Eine qualitative Be-

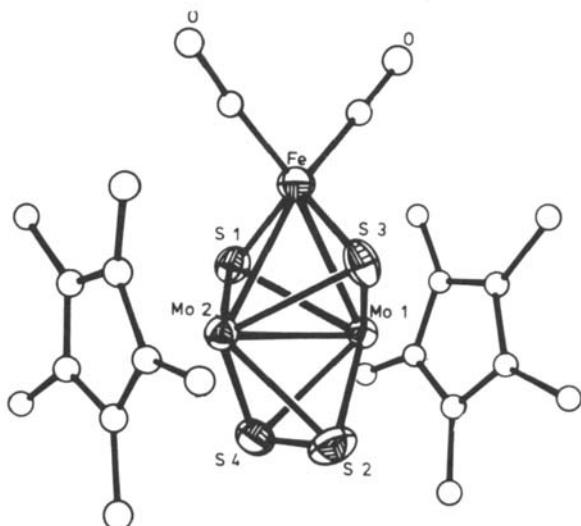


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 2.592(0), Mo1–Fe 2.778(1), Mo1–S1 2.432(1), Mo1–S2 2.437(1), Mo1–S3 2.436(1), Mo1–S4 2.440(1), Mo2–Fe 2.776(1), Fe–S1 2.153(1), S2–S4 2.071(1), Mo2–Mo1–Fe 62.1(0), Fe–Mo1–S1 48.3(0), S1–Mo1–S4 76.5(0), S2–Mo1–S4 50.3(0), S1–Mo1–S3 89.1(0), Mo1–Fe–S1 57.4(0).

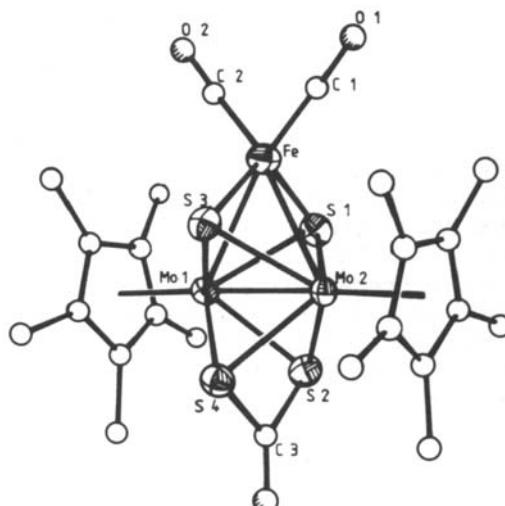


Abb. 2. Molekülstruktur von 3 (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 2.574(0), Mo1–Fe 2.830(1), Mo1–S1 2.467(1), Mo1–S2 2.470(1), Mo1–S3 2.448(1), Mo1–S4 2.467(1), Mo2–Fe 2.819(1), Fe–S1 2.130(1), S2–C3 1.800(4), S4–C3 1.817(4), C3–O3 1.196(5), Mo2–Mo1–Fe 62.7(0), Mo2–Mo1–S1 58.1(0), S1–Mo1–S2 69.8(0), S1–Mo1–S3 87.1(0), S2–Mo1–S4 68.2(0), Mo1–S4–C3 89.2(1), S2–C3–O3 130.7(3).

stätigung dieses Ergebnisses erhält man aus der Verteilung der 62 Valenzelektronen über den Cluster. Ähnliche Verhältnisse trifft man in dem zu 4 isoelektronischen Komplex **5** an, der aus **6** und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zugänglich ist^[6]. Im Gegensatz zu **1** vermag jedoch **6** $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nur in einen 66e-Cluster **7** mit planarem Metallgerüst zu inkorporieren^[7]. Der aus **1** und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in siedendem Toluol erhältliche 62e-Komplex **8**^[8] sollte dagegen isostrukturell zu **4** sein.

$[(C_5H_5)_2Mo_2Ni_2(CO)_2S_4]$	$[(MeC_5H_4)_2Mo_2(SH)_2S_2]$
5	6
$[(MeC_5H_4)_2Mo_2Fe_2(CO)_6S_4]$	$[(C_5Me_5)_2Mo_4(CO)_6S_4]$
7	8
$[(MeC_5H_4)_2V_2S_4]$	$Hg[Fe(NO)(CO)_3]_2$
9	10

Die Cluster **2–4** werden auf unterschiedliche Weise gebildet: Während sich **2** und **3** durch schrittweise CO-Substitution der Carbonyleisenkomplexe durch die beiden μ_3 -S-Brücken in **1** aufbauen lassen, erfordert die Umwandlung

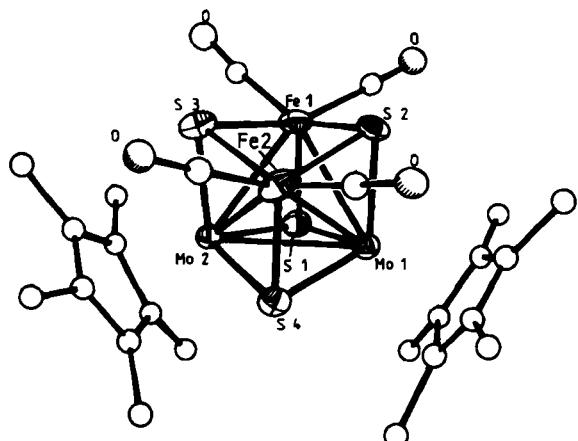


Abb. 3. Molekülstruktur von **4** (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 2.761(1), Mo1–Fe1 2.832(4), Mo1–Fe2 2.792(3), Mo1–S1 2.357(2), Mo1–S2 2.333(2), Mo1–S4 2.320(2), Mo2–Fe1 2.813(3), Mo2–Fe2 2.815(4), Mo2–S1 2.342(2), Mo2–S3 2.282(2), Mo2–S4 2.303(2), Fe1–S1 2.214(3), Fe1–S2 2.271(5), Fe1–S3 2.330(4), Fe1–Fe2 3.334, Mo2–Mo1–Fe1 60.4(1), Mo2–Mo1–Fe2 60.9(1), Fe1–Mo1–Fe2 72.7(1).

lung des η^2 -S₂-Liganden in zwei μ_3 -S-Brücken eine Redoxreaktion unter Beteiligung der Carbonyleisen-Verbindungen. Dieses Reaktionsverhalten ist weitgehend konform mit dem des Vanadiumkomplexes **9**, der mit dem Eisenkomplex **10** eine ähnliche Reaktionsfolge ergibt, wobei ein 58e-Cluster mit V₂Fe₂S₄-Kern resultiert^[2b]. Weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt jedoch der außerdentlich milde Carbonyltransfer von Fe₂(CO)₉ auf den η^2 -S₂-Liganden.

Eingegangen am 10. Oktober,
in veränderter Fassung am 26. November 1984 [Z 1035]

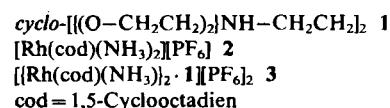
- [1] H. Brunner, H. Kauermann, J. Wachter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 549.
- [2] Uns bekannte Beispiele sind a) [(MeC₂H₅)₂V₂Fe(CO)₈S₄] (C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7313); b) [(MeC₂H₅)₂V₂Fe(NO)₂S₄] (T. B. Rauchfuss, T. D. Weatherhill, S. R. Wilson, J. P. Zebrowski, *ibid.* **105** (1983) 6508); c) [(C₅Me₅)₂Mo₂Co(CO)₈AsS₄] (H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985), Nr. 2).
- [3] a) Die blaue Lösung von 295 mg (0.50 mmol) **1** und 240 mg (0.66 mmol) Fe₂(CO)₉ in 100 mL THF wird 17 h bei Raumtemperatur gerüttelt. Säulen-chromatographische Trennung der grünbraunen Mischung (SiO₂, Toluol/Pentan 2 : 1) liefert der Reihe nach grünes **4**, braunes **3** und braunes **2** in Ausbeuten von 33, 11 bzw. 21%. Die photolytische Umsetzung mit Fe(CO)₅ (THF, Hg-Lampe 125 W) liefert **4** in 10 und **3** in 38% Ausbeute. Alle Verbindungen lassen sich aus CH₂Cl₂ umkristallisieren. – b) IR (KBr, [cm⁻¹]): **2**: ν(CO) = 1918, 1855; **3**: ν(CO) = 1937 (vs), 1883 (s), 1872 (s) (CH₂Cl₂ 1943, 1879), ν(S₂C=O) = 1734 (s); **4**: 1995 (s), 1962 (vs), 1934 (s). ¹H-NMR (δ (CH₃), CDCl₃): **2**: 1.89; **3**: 1.80; **4**: 1.80.
- [4] Die Strukturen von **2–4** wurden an einem Syntax-Diffraktometer bestimmt (Mo_{Kα}), $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, Patterson- (Mo, Fe, S) und Fourier-Methode. **2**: P2₁/n, $a = 11.476(3)$, $b = 15.259(4)$, $c = 15.589(4)$ Å, $\beta = 107.39(2)^\circ$, $V = 2605.05$ Å³, $Z = 4$. 4854 beobachtete Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.026$. **3**: P2₁/c, $a = 11.540(5)$, $b = 15.235(5)$, $c = 15.303(7)$ Å, $\beta = 99.14(4)^\circ$, $V = 2656.29$ Å³, $Z = 4$. 5877 Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.028$. **4**: Cc, $a = 21.338(5)$, $b = 8.795(2)$, $c = 20.431(4)$ Å, $\beta = 130.75(1)^\circ$, $V = 2904.68$ Å³, $Z = 4$. 3319 beobachtete Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.025$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* **1** (1982) 1107.
- [6] M. D. Curtis, P. D. Williams, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2661.
- [7] B. Cowans, J. Noordik, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* **2** (1983) 931.
- [8] IR (KBr, [cm⁻¹]): ν (CO) = 2000, 1975, 1932, 1883, 1870; ¹H-NMR (δ (CH₃), CDCl₃): 1.88.

Diamminbis(1,5-cyclooctadien)(μ -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-N⁷,N¹⁶)dirhodium-bis(hexafluorophosphat): Ein Makrocyclus als Ligand der ersten und zugleich der zweiten Koordinationssphäre**

Von Howard M. Colquhoun, Simon M. Doughty, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Wir haben bereits mehrfach^[1] beobachtet, daß Übergangsmetallkomplexe in der zweiten Koordinationssphäre^[2] Kronenether anlagern. Auch die Komplexierung von Übergangsmetallen in der ersten Koordinationssphäre durch stickstoffhaltige makrocyclische Polyether^[3] ist in vielen Fällen nachgewiesen worden. Wir fanden nun einen Rhodiumkomplex, bei dem der Makrocyclus 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan **1**^[4] als Ligand der ersten und zugleich der zweiten Koordinationsphäre fungiert.



Die Titelverbindung **3**^[5] haben wir zufällig erhalten, als wir (vergeblich) versuchten, ein kristallines Addukt der Ausgangsstoffe **1** und **2**^[6] zu isolieren. Laut Elementaranalyse war ein kovalenter 2 : 1-Komplex unter Verlust von 2 NH₃ entstanden^[7]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] bestätigte nicht nur die Zusammensetzung des Komplexes **3**, sondern zeigte auch interessante Einzelheiten der Koordination (Abb. 1). Der Komplex **3** enthält ein kristallographisches Symmetriezentrum in der Mitte des 18gliedrigen Ringes^[9]. Trotz der freien Drehbarkeit der N(1)-Rh-Bindung befinden sich die Amminliganden [N(2)] direkt über und unter dem Makrocyclus. Das erwartete Koordinations-tetraeder um N(1) ist beträchtlich abgeflacht, so daß die Amminliganden näher an den Makrocyclus rücken können. Die resultierenden N(2)···O-Abstände sind jedoch trotzdem recht lang; nur N(2)···O(4) (3.22 Å) liegt innerhalb des Längenbereiches von Wasserstoffbrücken. In diesem Fall besteht der Kontakt zu einem O-Atom [O(4)] an der weiter entfernten Seite des Makrocyclus, d. h. es handelt sich um eine „Nestbildung“^[10] wie bei [(Ph₃PMe)₂·[18]Krone-6][PF₆]₂^[11]. Der Abstand H_b···O(4) beträgt 2.41 Å, der Winkel N(2)–H_b···O(4) 142°. Die Abstände H_b···O(7) und H_c···O(4') betragen 2.60 bzw.

[*] Dr. J. F. Stoddart, S. M. Doughty
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. H. M. Colquhoun
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC
The Heath, Runcorn WA7 4QE (England)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom unterstützt.