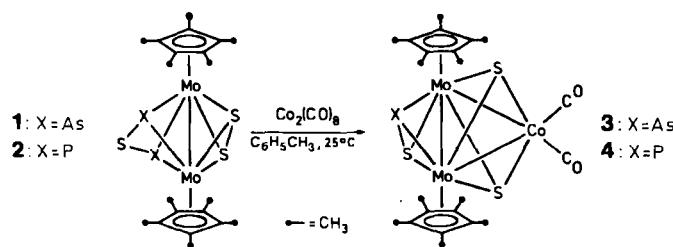


Synthese von $[(C_5Me_5)_2Mo_2XS_3Co(CO)_2]$ -Clustern ($X = P, As$) und strukturelle Charakterisierung eines μ_2,η^2 -AsS-Liganden

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

In den aus $[C_5Me_5(CO)_2Mo]$ und As_4S_4 bzw. P_4S_3 synthetisierten Komplexen 1 bzw. 2 wurde spektroskopisch auf ein ungewöhnliches μ_2,η^2 -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 η^2 -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

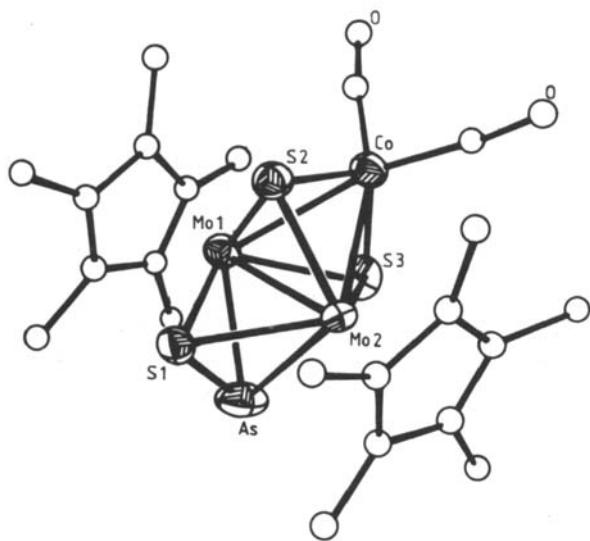


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1–Mo2 2.610(1), Mo1–Co 2.722(2), Mo1–As 2.533(2), Mo1–S1 2.517(2), Mo1–S2 2.406(3), Mo1–S3 2.416(4), Mo2–Co 2.725(2), Co–S2 2.178(3), Co–S3 2.165(4), As–S1 2.237(3); Mo2–Mo1–Co 61.4(0), Mo2–Mo1–As 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) Å angegeben werden. Dieser Wert entspricht der mittleren As–S-Einfachbindungsänge in α -As₄S₄^[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 $Co(CO)_2$ -Fragment ausschließlich in die η^2 -S₂-Gruppe von 1 und 2 eingeschoben, obwohl die Ligandensphäre der Ausgangskomplexe mehrere Angriffsmöglichkeiten bietet. Dabei wird die S₂-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 luftfahigen 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). ¹H-NMR ($\delta(CH_3)$, $CDCl_3$): 3: 1.88; 4: 1.90.
- [3] 3: $P_{21/n}$, $a = 11.529(7)$, $b = 15.348(9)$, $c = 15.588(5)$ Å, $\beta = 107.28(3)$ °, $V = 2633.75$ Å³, $Z = 4$. Syntex P3-Diffraktometer ($MoK\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 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); ¹H-NMR ($\delta(CH_3)$, $CDCl_3$): 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); ¹H-NMR ($\delta(CH_3)$, $CDCl_3$): 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