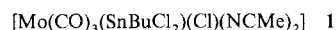


- [7] M. Kessler, H. Ring, R. Trambornio, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 54.
- [8] 1 · Spartein · 2 THF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, $a = 921.6(10)$, $b = 1766.7(10)$, $c = 1098(2)$ pm, $\beta = 107.65(7)^\circ$, $V = 1703(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.127$ g cm⁻³ für $M = 577.8$, $\mu = 0.498$ mm⁻¹. An einem Kristall der Größe $0.6 \times 0.4 \times 0.3$ mm wurden auf einem ENRAF-NONIUS-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 163 K 4606 Reflexe vermessen, von denen 4279 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0533$) und 3467 beobachtet ($F > 4\sigma(F)$) waren. Lösung (PATSEE) [9] und Verfeinerung im SHELXTL PLUS (VMS)-Programmsystem [10], $R = 0.0837$, $wR = 0.0764$, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 387 Parameter. Hohe Temperaturfaktoren und ungewöhnliche Geometrieparameter deuten auf eine nicht aufgelöste Fehlordnung des isolierten THF-Moleküls hin. Die Meßdaten wurden mit dem Programm DIFABS [11] korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320245, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. Egert, *PATSEE Fragment Research by Integrated Patterson and Direct Methods*, Universität Göttingen **1985**.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus: Siemens Analytical X-Ray Instruments*, Madison (USA).
- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [12] Herstellung von 1 · Spartein · 2 THF: 100 mg (0.52 mmol) Diphenylmethylisocyanid wurden in 1.5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 145.3 mg (0.62 mmol) (–)-Spartein versetzt. Die Deprotonierung erfolgte mit 0.62 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M) bei -78°C . Nach 12 h bei -28°C ließen sich für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Lösung entnehmen.
- [13] Cambridge Structural Data Base, Version 4.5, July 1991. F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 146–153.
- [14] Der entsprechende Mittelwert aus 23 sp^3 -C-gebundenen Isocyaniden beträgt 145.6 pm^[13].
- [15] a) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209–310, mit Hinweisen auf weitere Übersichtsartikel und viele Originalarbeiten. b) Eine neuere Arbeit: F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 203.

Stabile Zwischenstufen bei der Addition von BuSnCl_3 an Molybdänzentren und bei seiner Eliminierung unter Spaltung bzw. Knüpfung einer Sn-Cl-Bindung: die Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)(\text{BuSnCl}_2)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **

Von Daniel Miguel, Julio A. Pérez-Martínez, Victor Riera* und Santiago García-Granda

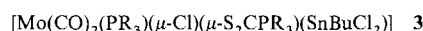
Vor einiger Zeit berichteten wir über die Herstellung von Homo-^[1,2] und Heterozweikernkomplexen^[3] des Mangans und Rheniums, deren verbrückende S_2CPR_3 -Liganden die über eine Metall-Metall-Bindung verknüpften Zentren $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$ und $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ koordinieren. Zur weiteren Erforschung der Koordinationsmöglichkeiten der S_2CPR_3 -Liganden gingen wir vom Molybdänkomplex **1**^[4] aus, der leicht zu verdrängende Acetonitril-Liganden enthält und dessen Metallzentrum S_2CPR_3 -Liganden $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$, also pseudo-allylartig zu koordinieren vermag^[5,6]. Unser Ziel war ein Komplex mit Mo-Sn-Bindung und S_2CPR_3 -Brückenliganden.



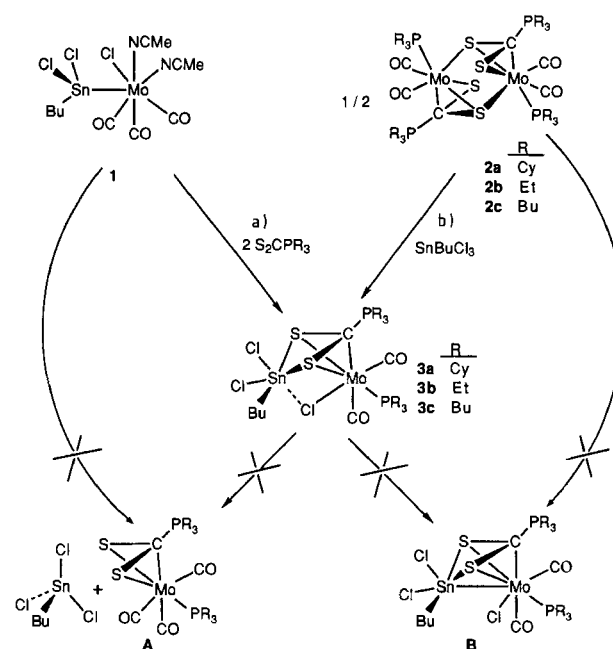
[*] Prof. Dr. V. Riera, Dr. D. Miguel, J. A. Pérez-Martínez
Departamento de Química Organometálica
Universidad de Oviedo
E-33071 Oviedo (Spanien)
Dr. S. García-Granda
Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Projekt PB88-0467), der Metalúrgica del Nalón S.A. und der Fundación de Investigación Científica y Técnica (FICYT) gefördert. J.A.P.-M. dankt der FICYT für ein Stipendium. Cy = Cyclohexyl.

Wir berichten hier über Reaktionen, die zu Verbindungen des Typs **3** führen, in denen eine S_2CPR_3 -Gruppe $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ an Mo und $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$ an Sn koordiniert ist, d.h. als pseudo-Allyl- und als Chelatligand wirkt. Unseres Wissens sind die Komplexe **3** die ersten mit S_2CPR_3 -Liganden, die ein Übergangs- und ein Hauptgruppenmetall verbrücken. Sowohl die strukturellen Besonderheiten als auch die zu ihrer Bildung führenden Reaktionen lassen den Schluß zu, daß diese Komplexe als Zwischenstufen bei der oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung von SnBuCl_3 an Molybdänzentren angesehen werden können.



1 reagiert mit zwei Moläquivalenten S_2CPR_3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu den analytisch und spektroskopisch^[7] charakterisierten Verbindungen **3** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3** aus **1** oder **2**. Die Reaktion von **1** zu **A** entspräche einer vollständigen reduktiven Eliminierung von SnBuCl_3 , die von **2** zu **B** einer vollständigen oxidativen Addition.

Basierend auf einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[8] von **3a** ($R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ (Cy)) kann man sich das Molekül zusammengesetzt denken aus einer SnBuCl_2 -Einheit, die über eine Chlorbrücke mit dem $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)$ -Teil verknüpft ist, und einem S_2CPCy_3 -Brückenliganden, der gegenüber Sn als $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$ -Chelatligand und gegenüber Mo als $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ -pseudo-Allylligand fungiert (Abb. 1). Der große Mo-Sn-Abstand (3.636(2) Å) schließt eine Bindung zwischen den Metallatomen aus. Das Mo-Atom ist sehr unsymmetrisch siebenfach koordiniert, während um das Sn-Atom in einer für Übergangsmetall-Zinn-Komplexe unüblichen Koordinationsweise^[9] sechs Atome oktaedrisch angeordnet sind. Das verbrückende Chloratom Cl(1) ist nicht symmetrisch zwischen den beiden Metallzentren angeordnet, sondern liegt in viel größerer Nähe zum Mo-Atom. Der Mo-Cl(1)-Abstand (2.560(4) Å) ähnelt dem von Mo-Cl (terminal) (2.525(4) Å) in $[\text{Mo}(\text{SnCl}_2\text{Bu})(\text{CO})_2(\text{Cl})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$ ^[4], wogegen der Sn-Cl(1)-Abstand (2.762(4) Å) deutlich größer als in den terminalen Sn-Cl-Bindungen (2.407(4) und 2.421(5) Å) ist. Dies spricht für eine normale Mo-Cl(1)- und eine schwache Sn-Cl(1)-Bindung. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet

man im Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnMeCl}_2)(\text{bpy})(\text{Cl})]^{[10]}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), der aber im Gegensatz zu **3a** eine Sn-Mo-Einfachbindung aufweist.

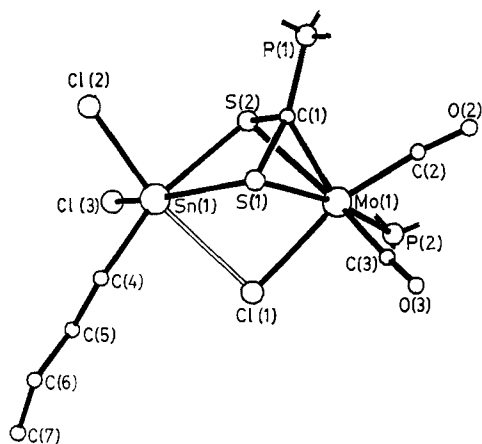
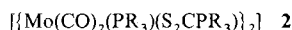


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (Wasserstoffatome und Cyclohexylsubstituenten der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo(1)-S(1) 2.496(4), Mo(1)-S(2) 2.579(4), Mo(1)-C(1) 2.16(1), Sn(1)-S(1) 2.720(4), Sn(1)-S(2) 2.538(4), Mo(1)-P(2) 2.562(4), Mo(1)-C(2) 1.93(2), Mo(1)-C(3) 1.95(2), Sn(1)-C(4) 2.13(2), C(2)-Mo(1)-Cl(1) 164.1(5), C(3)-Mo(1)-Cl(1) 96.7(5), C(1)-Mo(1)-Cl(1) 109.7(4), P(2)-Mo(1)-Cl(1) 84.0(1), C(1)-Mo(1)-C(3) 118.2(6), C(1)-Mo(1)-P(2) 136.2(4), S(1)-Mo(1)-Cl(1) 82.5(1), S(1)-Mo(1)-C(2) 110.8(5), S(1)-Mo(1)-P(2) 164.3(1), S(2)-Mo(1)-Cl(1) 83.8(1), S(2)-Mo(1)-C(2) 108.5(5), S(2)-Mo(1)-C(3) 159.1(5), S(2)-Mo(1)-P(2) 100.6(1), C(3)-Mo(1)-P(2) 100.2(5), C(4)-Sn(1)-Cl(1) 87.6(7), C(4)-Sn(1)-Cl(2) 97.6(7), C(4)-Sn(1)-Cl(3) 102.4(6), Cl(2)-Sn(1)-Cl(1) 168.9(2), S(2)-Sn(1)-C(4) 164.1(6), S(1)-Sn(1)-Cl(3) 153.5(1).

Eine alternative Beschreibung der Struktur von **3a** geht von der Bindung einer SnBuCl_3 -Gruppe an ein $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)(\text{S}_2\text{CPR}_3)$ -Fragment aus, welches denen in der zweikernigen Molybdän(0)-Verbindung **2b** ($\text{R} = \text{Et}$) ähnelt. Tatsächlich reagieren frisch bereitete Lösungen der Komplexe **2** (hergestellt wie **2b** in Lit.^{[5])} mit SnBuCl_3 in CH_2Cl_2 bei



Raumtemperatur (Reaktion b in Schema 1) in guter Ausbeute zu den Heterozweikernkomplexen **3**.

Die Bildung von **3** aus **1** (Reaktion a in Schema 1) vollzieht sich unter vollständiger Spaltung der Mo-Sn-Bindung, während eine schwache $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ -Bindung gebildet wird und die Mo-Cl-Bindung unverändert bleibt. Man kann die Reaktion daher als „teilweise“ reduktive Eliminierung von SnBuCl_3 ansehen. Eine vollständige reduktive Eliminierung würde zu SnBuCl_3 und dem Mo⁰-Komplex **A** führen, entsprechend der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{rBu-dab})(\text{SnCl}_3)(\text{Cl})]$ ($\text{rBu-dab} = \text{rBuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NtBu}$) mit einem Isocyanid CNR' , bei der $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{rBu-dab})(\text{CNR}')^{[11]}$ entsteht.

Eine vollständige oxidative Addition von SnBuCl_3 an **2** (Reaktion b) würde dagegen Komplex **B** ergeben, wobei je eine Mo-Sn- und Mo-Cl-Bindung gebildet und eine Sn-Cl-Bindung gespalten wird. Statt dessen erhält man ebenfalls **3** unter Lockerung einer Sn-Cl-Bindung und Bildung einer Mo-Cl (und nicht Mo-Sn)-Bindung. Verbindungen des Typs **3** können deshalb als Zwischenstufe bei der oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung von SnBuCl_3 an Molybdän(0)-zentren angesehen werden. Sie scheinen stabiler als die erwarteten Endprodukte **A** und **B** zu sein.

Da in **3** keine direkte Mo-Sn-Bindung und nur eine schwache Mo-Cl \cdots Sn-Brücke vorhanden ist, kann man davon ausgehen, daß die beiden Metallatome durch den verbrückenden S_2CPR_3 -Liganden zusammengehalten werden, was eine vollständige reduktive Eliminierung von SnBuCl_3 aus-

schließt. Starke Wechselwirkungen zwischen den η^2, η^3 - S_2CPR_3 -Brücken und Zweikernkomplexfragmenten mit direkter Metall-Metall-Bindung wurden bereits von uns in Mn-Mn- und Mn-Re-Komplexen mit S_2CPR_3 -Brücken diskutiert. Die Metall-Metall-Abstände in diesen Verbindungen betrugen 2.737(1) Å in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{CPCy}_3)]^{[1]}$, 2.830(1) Å in $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{CPCy}_3)]^{[3]}$ und 2.855(1) Å in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{CPCy}_3)(\text{dppm})]^{[2]}$ ($\text{dppm} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphino)methan). Im Falle von **3a** bildet das S_2CPCy_3 -Addukt eine ziemlich stabile Brücke zwischen zwei 3.636(2) Å entfernten, unterschiedlichen Metallatomen und zeigt somit eine bemerkenswerte Strukturflexibilität, wenn es $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$, $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{C}')$ koordiniert ist. Man kann daher erwarten, daß S_2CPR_3 -Addukte auch in anderen Homo- oder Heterozweikernkomplexen mit und ohne Metall-Metall-Bindungen als Liganden fungieren können.

Arbeitsvorschriften

Reaktion a: Zu einer Lösung von **1** [**4**] (0.2 g, 0.37 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) gab man CS_2 (3 mL, Überschuß) und PCy_3 (0.177 g, 0.74 mmol) und rührte 30 min. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Hexan (1:4) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden filtriert und im Vakuum eingedunstet. Man erhielt **3a** als dunkelroten mikrokristallinen Feststoff, der mit Hexan gewaschen und getrocknet wurde, Ausbeute 54 %.

Reaktion b: Zu einer Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$ (0.2 g, 0.83 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurden unter Rühren CS_2 (4 mL, Überschuß) und PCy_3 (0.397 g, 1.66 mmol) gegeben. Nach 10 min fügte man SnBuCl_3 (0.138 mL, 0.83 mmol) hinzu und rührte die Mischung für weitere 15 min. Nach Abziehen der Lösungsmittel wurde der Rückstand wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 69 %. **3b** und **3c** wurden analog hergestellt.

Eingegangen am 27. Juni 1991 [Z 4751]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137400-33-0; **2a**, 137669-97-7; **2b**, 80137-00-4; **2c**, 137669-98-8; **3a**, 137669-99-9; **3a** · CH_2Cl_2 , 137765-90-3; **3b**, 137670-00-9; **3c**, 137670-01-0; $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$, 12125-77-8; PCy_3 , 2622-14-2; PEt_3 , 554-70-1; PBu_3 , 998-40-3; SnBuCl_3 , 1118-46-3; CS_2 , 75-15-0.

- [1] D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, X. Soláns, M. Font-Altaba, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 472.
- [2] D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, M. Gómez, X. Soláns, *Organometallics* **1991**, *10*, 1683.
- [3] B. Alvarez, D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1991**, *10*, 384.
- [4] D. Miguel, J. A. Perez-Martinez, V. Riera, S. Garcia-Granda, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1717.
- [5] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, *Organometallics* **1982**, *1*, 778.
- [6] E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, P. J. Pérez, L. J. Sánchez, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2120.
- [7] Korrekte Elementaranalyse für **3a**–**c**. Ausgewählte spektroskopische Daten (Meßbedingungen: IR in CH_2Cl_2 ; ^{31}P -NMR: 121.5 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4 extern; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 75.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 112 MHz, CDCl_3 , 25 °C, SnMe_4): **3a**: IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1919s, 1818s (CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 45.34$ (s; MoPCy_3), 40.58 (s, $J(\text{P}, \text{Sn}) = 57$ Hz; S_2CPCy_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 251.9$ (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 18$ und 4 Hz; C O), 234.9 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 6$ Hz; CO), 65.3 (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 47$ und 3 Hz; S_2CP), 51.7 (s, $J(\text{C}, \text{Sn}) = 699.6$ Hz; C-1 (Bu)). – **3b**: IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1930s, 1822s. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 48.48$ (s, $J(\text{P}, \text{Sn}) = 54$ Hz; S_2CPEt_3), 35.03 (s; MoPEt_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 248.7$ (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 21$ und 7 Hz; CO), 233.9 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 6$ Hz; CO), 69.1 (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 67$ und 4 Hz; S_2CP), 51.5 (s, $J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 832$ Hz, $J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 794$ Hz, C-1 (nBu)); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 343.12$ (d, $J(^{119}\text{Sn}, \text{P}) = 55$ Hz). – **3c**: IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1929s, 1820s (CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 43.52$ (s, $J(\text{P}, \text{Sn}) = 52$ Hz; S_2CPnBu_3), 28.30 (s; MoPnBu_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 249.4$ (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 21$ und 7 Hz; CO), 233.6 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 6$ Hz; CO), 69.6 (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 67$ und 5 Hz, S_2CP), 51.6 (s, $J(\text{C}, \text{Sn}) = 816$ Hz, C-1 (SnⁿBu)).
- [8] Kristalldaten für **3a**: $\text{C}_{43}\text{H}_{75}\text{Cl}_3\text{MoO}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1156.05$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.648(2)$, $b = 14.483(3)$, $c = 18.982(3)$ Å, $\alpha = 88.72(2)^\circ$, $\beta = 79.55(1)^\circ$, $\gamma = 80.15(2)^\circ$, $V = 2845.7(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.35$ g cm⁻³, $F(000) = 1192$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 10.49$ cm⁻¹, Raumtemperatur. Dunkelrote prismatische Kristalle ($0.4 \times 0.4 \times 0.25$ mm³) aus CH_2Cl_2 /Hexan. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, ω -2 θ -Scan. 10382 gemessene Reflexe ($0 \leq \theta \leq 25^\circ$), davon 7500 in der Verfeinerung verwendet ($I \geq 3\sigma(I)$). Mo- und Sn-Atome durch Patterson-Synthese, die verbleibenden Nichtwasserstoffatome durch DIRDIF [11] ermittelt. Absorptionskorrektur mit DIFABS [12]. Verfeinerung (Vollmatrix,

kleinste Quadrate) mit SHELX-76 [13]. Alle Nichtwasserstoffatome in **3a** wurden anisotrop verfeinert. Mehrere Peaks entsprachen fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Molekülen. Diese wurden als starre Moleküle in vier Positionen verfeinert (Besetzungsfaktoren 0.35, 0.35, 0.18 und 0.12; festgesetzter genereller isotroper Temperaturfaktor 0.15 \AA^2). Wasserstoffatome in berechneten Lagen. Endwert für $R = 0.084$. Keine Wichtung vorgenommen. Gesamtzahl der Parameter 512. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 11.
 [10] M. Elder, D. Hall, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1268.
 [11] A. Bell, R. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 341.
 [12] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, T. E. M. van der Hark, P. A. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathi, in *Conformation in Biology* (Hrsg.: R. Srinivasan, R. H. Sarma), Adenine Press, New York, **1982**, S. 389–406.
 [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect.* **1983**, A39, 158.
 [14] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, **1976**.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]$ (M = Mo, W) – zweifach verbrückte Komplexe mit einem S_7^{2-} - und einem doppelt end-on- gebundenen H_2NNH_2 -Brückenliganden **

Von Zhu Nianying, Du Shaowu, Wu Xintao* und Lu Jiayi

Die Chemie von Polysulfido-Übergangsmetallkomplexen^[1, 2] ist von allgemeinem Interesse, im besonderen die der Polysulfido-Molybdänkomplexe in bezug auf Hydrodesulfurierungs(HDS)-Katalysatoren. Diese Komplexe haben meist erstaunliche Strukturen. Auch Komplexe mit Distickstoffliganden, die zwei Metallzentren verbrücken, sind von Interesse, und für die Reduktion der N_2 -Liganden wurden mehrere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen^[3, 4]. Wie gezeigt wurde, können Nitrogenase-Substrate doppelt end-on-gebunden als zusätzliche Brücke zwischen zwei Cuban-Untereinheiten, die bereits über eine μ_2 -S-Brücke verbunden sind, eingefügt werden^[5]. Nur sehr wenige Komplexe wurden beschrieben, die zwei S_7^{2-} -^[6] oder zwei H_2NNH_2 -Brückenliganden^[5, 7] koordinieren. Die Titelkomplexe **1** (M = Mo) und **2** (M = W) enthalten nicht nur eine annähernd planare, zickzackförmige $[\text{M}^{\text{VI}}\text{-H}_2\text{N-NH}_2\text{-M}^{\text{VI}}]$ -Einheit, sondern auch einen verbrückenden S_7^{2-} -Liganden und haben die längste Polysulfidokette unter den Polysulfido-Molybdän- (oder -Wolfram-)Komplexen. Erhalten wurden sie mit dem neuen Reaktionssystem $\text{Mo}_2\text{S}_2^{2-}/\text{S}_x/\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (M = Mo, W), das die Einführung des biologisch relevanten H_2NNH_2 -Liganden ermöglicht. Beide Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]$ wurden durch Elementaranalysen, IR- und UV/VIS-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie^[8] und Kristallstrukturanalysen^[9] charakterisiert. Da **1** und **2** isomorph sind, wird hier nur die Struktur von Komplex **1** diskutiert.

Im Anion von Komplex **1** sind die beiden Mo^{VI} -Zentren, an die jeweils zwei Disulfidoliganden und ein doppelt gebundener, terminaler Oxoligand koordiniert sind, durch eine S_7^{2-} - und eine H_2NNH_2 -Brücke miteinander verknüpft

(Abb. 1; der S_7^{2-} -Ligand ist an S6 und S7 statistisch mit einem äquivalenten Besetzungsgrad von 0.5 zu S6' und S7' fehlgeordnet, während die beiden S_2^{2-} -Liganden an Mo2 ebenfalls fehlgeordnet sind). Das Koordinationspolyeder der Mo^{VI} -Zentren ist eine pentagonale Bipyramide, deren Spitzen der jeweilige terminale Oxoligand und das koordinierende Atom des H_2NNH_2 -Liganden bilden. Diese Art der Ko-

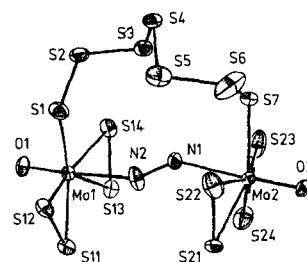


Abb. 1. Die Konfiguration des Anions $[\{\text{Mo}(\text{S}_2)_2\}_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2-}$ (der Übersichtlichkeit halber ist nur eins der fehlgeordneten Anionen gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-S1 2.473(1), Mo1-S11 2.386(4), Mo1-S12 2.410(3), Mo1-S13 2.383(3), Mo1-S14 2.380(3), Mo1-O1 1.668(6), Mo2-S7 2.44(2), Mo2-S21 2.46(2), Mo2-S22 2.39(2), Mo2-S23 2.37(1), Mo2-S24 2.47(2), Mo2-O2 1.671(6), Mo1-N2 2.486(8), Mo2-N1 2.491(8), S1-S2 2.030(5), S2-S3 2.031(5), S3-S4 2.046(5), S4-S5 2.015(5), S5-S6 2.24(1), S6-S7 1.93(2), N1-N2 1.40(1), S11-S12 2.029(5), S13-S14 2.047(5), S21-S22 1.95(2), S23-S24 1.94(2), O1-Mo1-N2 175.3(4), O2-Mo2-N1 175.9(3), N2-N1-Mo2 126.7(7), N1-N2-Mo1 125.7(6).

ordination mit pentagonal-bipyramidaler Umgebung an jedem Mo^{VI} -Zentrum kommt bei anderen Oxodisulfido-Molybdaten häufig vor^[10]. Die fünf äquatorialen Schwefelatome jeder pentagonalen Bipyramide sind mit einer Abweichung von 0.07 Å annähernd planar, und die Atome S2 und S6 (und S6') liegen mit einer Abweichung von 0.08 bzw. 0.1 Å (0.1 Å) in der besten Ebene. Die durchschnittliche Mo-N-Bindungslänge ist mit 2.489(8) Å relativ lang, was auf den *trans*-Effekt^[10b] der dem N-Atom gegenüberliegenden Mo-O-Doppelbindung (mittlerer O-Mo-N-Winkel $175.6(4)^\circ$) zurückzuführen ist. Die N-N-Bindungslänge ist mit 1.40(1) Å wesentlich kürzer als die in freiem, gestaffelt angeordnetem Hydrazin. Das $[\text{Mo}(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)\text{Mo}]$ -Fragment ist mit einer Abweichung von 0.11 Å annähernd planar und bezüglich der Mo-Substituenten nahezu ideal *trans*-konfiguriert.

Experimentelles

1: 0.675 g (21.04 mmol) Schwefel wurde zu einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$ (1.2 g, 5.26 mmol) in 30 mL DMF gegeben und 1.5 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (0.3 g, 2.86 mmol) und Et_4NBr (1.5 g, 7.14 mmol) versetzt und weitere 4.5 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit 50 mL Isopropanol überschichtet und einige Tage bei -15°C stehengelassen. Der dunkelorange Niederschlag wurde abfiltriert und aus einem MeCN/Ether-Gemisch umkristallisiert. Es wurden 1.15 g analytisch reine, dunkelrote Kristalle erhalten, Ausbeute 44%. Korrekte Elementaranalyse. **2:** Analog **1**. Ansatz: 2.0 g (6.3 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_7$, 0.81 g (25 mmol) S, 0.50 g (4.8 mmol) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ und 2.0 g (9.5 mmol) Et_4NBr . Es wurden 0.81 g orangefarbene, analytisch reine Kristalle erhalten, Ausbeute 22%. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 3. Juli 1991 [Z 4770]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137648-06-7; **2**, 137648-08-9; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$, 16150-60-0; $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_7$, 16150-61-1; S, 7704-34-9.

- [1] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742.
 [2] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
 [3] L. A. Nikonova, A. E. Shilov in *Recent Developments in Nitrogen Fixation* (Hrsg.: W. E. Newton, J. R. Postgate, C. Rodriguez-Barrueco), Academic, New York, **1977**, S. 41–52.
 [4] G. I. Likhtenstein in *Nitrogen Fixation, Vol. 1* (Hrsg.: W. E. Newton, W. H. Orme-Johnson), University Park Press, Baltimore, **1980**, S. 195–209.

[*] Prof. W. Xintao, Z. Nianying, D. Shaowu, Prof. Dr. L. Jiayi
 Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry
 Fujian Institute of Research on Structure of Matter
 Chinese Academy of Sciences
 Fuzhou, Fujian 350002 (Volksrepublik China)

[**] Diese Arbeit wurde vom Structural Chemistry Research Laboratory des Fujian Institute of Research on Structure of Matter, von der Chinese Academy of Sciences und der National Science Foundation of China gefördert.