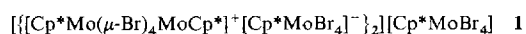


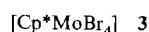
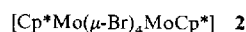
# Redoxverhalten von $\text{Cp}^*\text{MoBr}/\text{Br}_2$ -Systemen: Die ungewöhnliche Struktur von [[ $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Br}_4$ ] $^{2+}$ ][ $\text{Cp}^*\text{MoBr}_4$ ] $^{3-}$ ], einer Verbindung, die $\text{Mo}^{\text{III}}$ , $\text{Mo}^{\text{IV}}$ und $\text{Mo}^{\text{V}}$ enthält\*\*

Von Jahanvi U. Desai, John C. Gordon, Heinz-Bernhard Kraatz, Beth E. Owens-Waltermire, Rinaldo Poli\* und Arnold L. Rheingold

Es besteht beachtliches Interesse am Einsatz von Übergangsmetallkomplexen mit einem Cyclopentadienyl- und einem oder mehreren Halogenoliganden als bequemen Ausgangsmaterialien für die Synthese einer Vielzahl von Organometallverbindungen<sup>[1]</sup>. Zwar sind Komplexe von Molybdän und Wolfram, Metallen der Gruppe 6, in den Oxidationsstufen III und V wohl bekannt,  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ - und  $\text{W}^{\text{IV}}$ -Komplexen wurde jedoch bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Erst vor kurzem gelang es uns, [ $\text{Cp}\text{MoCl}_3$ ] ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) darzustellen. Diese Verbindung, ein unlösliches Pulver, ist vermutlich oligomer<sup>[2]</sup>. Um Komplexe zu erhalten, die sich für eine strukturelle Charakterisierung eignen, sind wir auf die besser löslichen  $\text{Cp}^*$ -Komplexe ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) übergegangen. Wir berichten nun über die Synthese und die ungewöhnliche Kristallstruktur von **1**.



Diese Verbindung weist mehrere Besonderheiten auf: 1) Sie ist das erste tetrabromo-verbrückte ( $d^2\text{-}d^3$ )-Dimer, 2) der erste strukturell charakterisierte  $d^2\text{-}[\text{Cp}^*\text{MX}_4]^-$ -Komplex, 3) das erste neutrale  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Tetrabromid, das strukturell charakterisiert wurde, und 4) liegt im selben Kristall Molybdän gleichzeitig in drei Oxidationsstufen vor, was, wie nachstehend diskutiert, auf die besonderen Redox Eigenschaften des  $\text{Cp}^*\text{MoBr}/\text{Br}_2$ -Systems zurückzuführen ist. **2** wurde aus **3**<sup>[3]</sup>



und Natriumamalgam in Toluol als diamagnetischer, kristalliner Komplex erhalten, der zum neutralen ( $d^3\text{-}d^3$ )-Komplex [ $\text{Cp}'\text{Mo}(\mu\text{-Br})_4\text{MoCp}'$ ] ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-1-(2,5-Dimethoxyphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienyl}$ )<sup>[4]</sup> und zu [ $(i\text{Pr})\text{CpMo}(\mu\text{-Cl})_4\text{MoCp}(i\text{Pr})$ ]<sup>[5]</sup> isostrukturell ist. Die Elementarzelle von **2**<sup>[6]</sup> enthält zwei unabhängige Moleküle, eines ist um ein Inversionszentrum angeordnet und das zweite befindet sich in der allgemeinen Position. Die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle sind chemisch äquivalent und können als zwei „vierbeinige Klavierstuhl-Strukturen“ beschrieben werden, die sich eine gemeinsame Rechtecksfläche durch die vier verbrückenden Bromoliganden teilen (Abb. 1). Komplex **2** geht zwei reversible Einelektronen-Oxidationen bei  $E = -0.30$  V und  $+0.73$  V (vs. Ferrocen) ein.

Beim Versuch, **4** durch Bromierung von **2** mit  $\text{Br}_2$  im Molverhältnis 1:1 in Benzol darzustellen, wurde ein ziegelroter



\* Prof. R. Poli, J. U. Desai, Dr. J. C. Gordon, Dr. H.-B. Kraatz  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Maryland  
College Park, MD 20742 (USA)  
Telefax: Int. + 301/314-9121

Dr. B. E. Owens-Waltermire, Prof. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy-Office of Energy Research (Grant no. 92ER14230) gefördert. R. P. ist ein Presidential Young Investigator (1990–1995), ein Alfred P. Sloan Research Fellow (1992–1994) und ein Alexander von Humboldt Research Fellow (1993–1994).

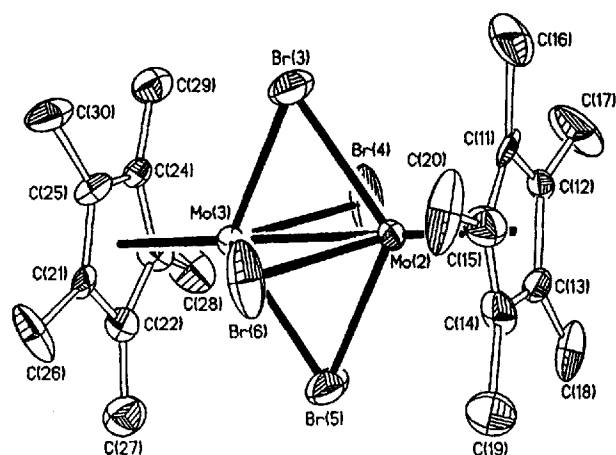
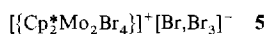


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, gezeigt ist das Molekül in der allgemeinen Position). Die Geometrien des Moleküls, das um ein Inversionszentrum angeordnet ist, und die des Kations  $2^+$  sind identisch. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (gemittelt über alle chemisch äquivalenten Atomgruppen): **2**: Mo-Mo 2.643(2), Mo-Br 2.613(9); Mo-Br-Mo 60.8(3).  $2^+$ : Mo-Mo 2.643(5) Mo-Br 2.64(3); Mo-Br-Mo 60.0(8).

Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*\text{MoBr}_{3.3}$  (**5**) erhalten, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein einzelnes breites Signal bei  $\delta = 4.3$  zeigt. Dieses Signal ist identisch mit dem des Produkts der Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent  $\text{AgBF}_4$ , was nahelegt, daß **5** ein Salz von



$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-Br})_4\text{MoCp}^*]^+ 2^+$  ist, wobei das Anion vermutlich als eine 1:4-Mischung von  $\text{Br}^-$  und  $\text{Br}_3^-$  vorliegt. Gemäß unseren und bereits bekannten Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen<sup>[7]</sup> reicht das Oxidationsvermögen von  $\text{Br}_2$  nicht aus, das Dikation  $2^{2+}$  zu erzeugen (siehe Abb. 2).

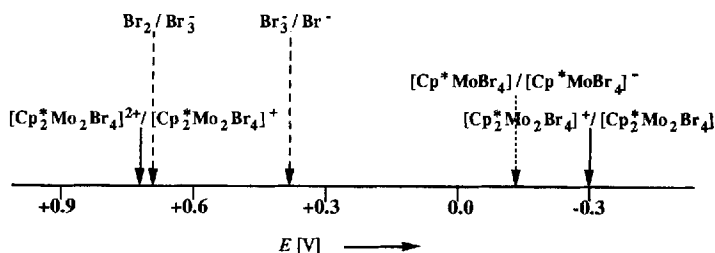


Abb. 2. Elektrochemisches Verhalten von  $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{Br}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^{3-}$  und  $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ -Systemen.

Kristallisation von **5** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Heptan}$  liefert die Titelverbindung **1** als dunkelrote kristalline Substanz, die paramagnetisch ist und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei breite Signale bei  $\delta = 4.2$  und  $\delta = -19.5$  zeigt. Das Signal bei  $\delta = -19.5$  wird dem Anion  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^{3-}$  zugeordnet. Das Cyclovoltammogramm von **1** zeigt zusätzlich zu den beiden für **2** charakteristischen reversiblen Einelektronen-Oxidationen einen Peak für einen reversiblen Ladungstransfer bei  $E = -0.14$  V (vs. Ferrocen), der auf das  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^0/[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^-$ -Redoxpaar zurückzuführen ist, was durch eine unabhängige cyclovoltammetrische Untersuchung an **3** gezeigt wurde (Abb. 2). Ein Vergleich der Oxidationspotentiale in Abbildung 2 veranschaulicht, daß **1** aus dem gemischavalenten Kation  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-Br})_4\text{MoCp}^*]^+$  und einer 2:1-Mischung des Anions  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]^-$  mit der korrespondierenden  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Neutralverbindung besteht und

schließt daher die alternative Formulierung von **1** als 1:1-Mischung aus Monokation und Dikation des zweikernigen Komplexes im Verbund mit drei negativ geladenen einkernigen Komplexen aus.

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle<sup>[8]</sup>. Das zweikernige Monokation  $2^+$  befindet sich auf der allgemeinen Lage, und seine Struktur und die der neutralen Vorstufe **2** sind nahezu identisch (Abb. 1). Nach theoretischen Betrachtungen<sup>[9]</sup> sollte das HOMO von **2** nichtbindend sein. Dies erklärt die geringe Änderung des Mo-Mo-Abstands nach Oxidation ( $d(\text{Mo-Mo})$  in **2** = 2.645(2) Å; in  $2^+$  = 2.691(4) Å). Dies ist der erste direkte Vergleich von Metall-Metall-Abständen eines Paares von  $[\{\text{CpMX}_2\}_2]^n$ -Komplexen. Er bestätigt experimentell die theoretischen Vorhersagen von Green et al.<sup>[9]</sup>. Die zwei  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Anionen  $3^-$  und der neutrale  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Komplex **3** liegen auf Spiegelebenen. All diese Komplexe haben die bekannte vierbeinige Klavierstuhl-Struktur (Abb. 3). Die Bindungswinkel in den drei einkernigen

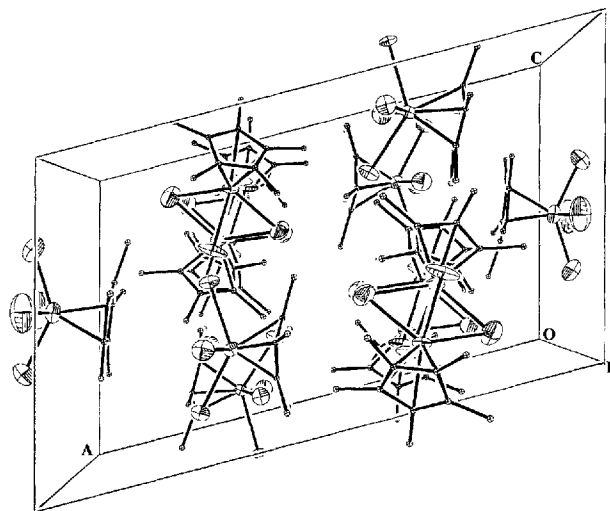


Abb. 4. Elementarzelle von **1** (ORTEP-Darstellung).

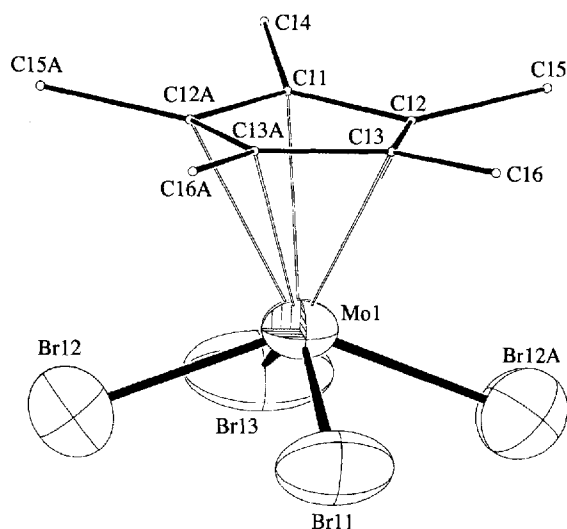
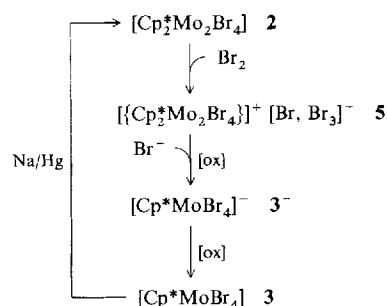


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP). Die zwei kristallographisch unabhängigen Anionen  $3^-$  haben identische Strukturparameter. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (gemittelt über alle chemisch äquivalenten Atomgruppen):  $3^-$ : Mo-Br 2.62(4), Br-Mo-Br (cis) 81.8(4), Br-Mo-Br (trans), 136(3). **3**: Mo-Br 2.48(3), Br-Mo-Br (cis) 82.8(4), Br-Mo-Br (trans) 138(2).

gen Komplexen unterscheiden sind nicht signifikant, jedoch sind die von Mo1 ausgehenden Mo-Br-Bindungen bedeutend kürzer (Mittelwert 2.48(4) Å) als die von Mo 4 und Mo 5 ausgehenden (Mo 4: Bereich 2.595(6)–2.616(9) Å; Mo 5: Bereich 2.591(6)–2.721(8) Å), was die stärkere  $\pi$ -Acidität des neutralen  $d^1$ -Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]$  anzeigt und die Identifizierung von Mo1 als Zentralatom von **3** ermöglicht. Eine ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von **1**, die die relativen Orientierungen aller drei Bestandteile zueinander wiedergibt, ist in Abbildung 4 gezeigt.

Die Bildung von **1** aus **2** und  $\text{Br}_2$  kann aus deren Redoxverhalten verstanden werden (siehe Abb. 2). Zunächst oxidiert  $\text{Br}_2$  **2** zum in Benzol unlöslichen Salz **5**, das das Kation  $2^+$  und, wie zuvor diskutiert, eine Mischung aus  $\text{Br}^-$  und  $\text{Br}_3^-$  enthält. Während der Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann  $\text{Br}^-$  an  $2^+$  unter Bildung des neutralen Addukts 2-Br addieren. Die Oxidation mit  $\text{Br}_3^-$  und eine nachfolgende Reaktion mit  $\text{Br}^-$  über das mögliche Intermediat  $[\{\text{Cp}^*\text{MoBr}_3\}_2]$  sollte das paramagnetische Anion  $3^-$  liefern (Schema 1). Verbleibendes  $\text{Br}_3^-$  würde dann entsprechend den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchung (Abb. 2)  $3^-$  zum neutralen Komplex **3** oxidieren. Denkt man an die Zusammensetzung

von Verbindung **5**, so sollte in Lösung möglicherweise eine Mischung von **2**,  $3^-$  und **3** im Molverhältnis 1:1:2.1 entstehen; im Kristall jedoch liegt ein Gemisch der drei Komponenten im Molverhältnis 2:2:1 vor, vermutlich, weil eine Verbindung mit dieser besonderen Zusammensetzung das am wenigsten lösliche Produkt in dieser für die Kristallisation benutzten Lösungsmittelkombination ist. Wird **5** mit  $\text{Br}^-$  im Überschuß umgesetzt, führt dies schließlich zum Produkt mit einem einzelnen breiten  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei  $\delta = -19.5$ , das  $3^-$  zugeordnet wird und mit den in Schema 1 dargestellten Reaktionen übereinstimmt. Abbildung 2 weist darauf hin, daß die zwei neutralen Komplexe **3** und **2** hinsichtlich eines Elektronentransfers nicht stabil sind. So liefert ein Gemisch von **3** und **2** im Molverhältnis 1:1 eine Lösung, die die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Kations  $2^+$  und des  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Anions  $3^-$  zeigt.



Schema 1. [ox] = Oxidation.

Gegenwärtig bemühen wir uns,  $[\{\text{Cp}^*\text{MoBr}_3\}_2]$  **4** zu isolieren. Dazu suchen wir nach Reaktionsbedingungen, bei denen keine freien Bromid-Ionen auftreten.

### Experimentelles

**3**:  $[\text{Cp}^*\text{MoBr}_4]$  wurde analog  $[\text{CpMoBr}_4]$  [**3**] erhalten:  $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$  (1.03 g, 1.62 mmol) wurde in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die rot-orange Lösung über eine Kanüle zu einer gelben  $\text{PBr}_5$ -Aufschlämmung (2.80 g, 6.52 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  transferiert. Eine kräftige Gasentwicklung zeigte eine sofortige Reaktion an. Die Reaktionsmischung wurde dann ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde auf etwa 30 mL eingengt, der fast schwarze Niederschlag durch Filtration gesammelt, mit  $3 \times 5$  mL kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet, was 1.56 g (87%) **3** lieferte. Korrekte Elementaranalyse (C, H, Br).

**2**: **3** (3.427 g, 6.22 mmol) wurde in einen Schlenk-Kolben mit frisch hergestelltem Natriumamalgam (311 mg Na, 13.5 mmol in 31 g Hg) gegeben. 40 mL Toluol wurden hinzugefügt und die dunkle Suspension ca. 12 h bei Raumtemperatur (21 °C) gerührt, dabei nahm die Lösung eine ockerbraune Farbe an. Es wurde filtriert und der Niederschlag mit Toluol solange gewaschen, bis

**1:** **2** (538 mg, 0.69 mmol) wurde in 10 mL Benzol gelöst. Eine Lösung von Br<sub>2</sub> (35 µL, 0.69 mmol) in 5 mL Benzol wurde zugegeben, wodurch spontan ein roter Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde durch Filtration gesammelt, mit *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet (381 mg). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 4.3 (br, *w*<sub>1/2</sub> = 120 Hz). Kristallisation dieses Produkts aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Heptan lieferte **1** als dunkelrote Plättchen. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 4.2 (*w*<sub>1/2</sub> = 120 Hz), -19.5 (*w*<sub>1/2</sub> = 137 Hz). Einer dieser Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Reaktion zwischen **3** und **2**: Zu einer festen Mischung aus **2** (17 mg; 0.022 mmol) und **3** (23 mg; 0.042 mmol) in einem Schlenk-Kolben wurde 1 mL CDCl<sub>3</sub> gegeben. Die resultierende orangebraune Lösung wurde in ein 5 mm-NMR-Röhrchen überführt. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 4.13 (*w*<sub>1/2</sub> = 85 Hz), -19.53 (*w*<sub>1/2</sub> = 137 Hz).

- [1] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 509–551.
- [2] R. Poli, M. A. Kelland, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 127–136.
- [3] M. L. H. Green, J. D. Hubert, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3793–3800.
- [4] C. Saadeh, S. B. Colbran, D. C. Craig, A. D. Rae, *Organometallics* **1993**, 12, 133–139.
- [5] a) M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 538–540; b) R. Poli, J. C. Gordon, J. U. Desai, A. L. Rheingold, *ibid.* **1991**, 1518–1520.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $C_{20}H_{30}Br_4Mo_2$ ,  $M = 782.0$ , monoklin,  $a = 8.356(1)$ ,  $b = 32.272(5)$ ,  $c = 13.972(2)$  Å,  $\beta = 98.17(1)^\circ$ ,  $V = 3729.3(10)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 6$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 73.60$  cm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.088$  g cm<sup>-3</sup>, unabhängige Reflexe (Gesamtzahl der Reflexe) 5741 (6407), 2715 Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ),  $R = 0.0614$  ( $R_w = 0.0755$ ) [8].
- [7] M. Mastragostino, S. Valcher, P. Lazzari, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, 126, 189–198.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{84}H_{13}Br_{20}Mo_7$ ,  $M = 3416.67$ , monoklin,  $a = 20.218(6)$ ,  $b = 23.332(5)$ ,  $c = 12.093(2)$  Å,  $\beta = 104.76(2)^\circ$ ,  $V = 5516(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 84.62$  cm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.06$  g cm<sup>-3</sup>, unabhängige Reflexe (Gesamtzahl der Reflexe) 7414 (7657), 2172 Reflexe ( $|F_0|^2 > 3\sigma|F_0|^2$ ), 365 Parameter verfeinert,  $R = 0.089$  ( $R_w = 0.094$ ). Die Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer gesammelt ( $2\theta(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$  cm<sup>-1</sup>;  $\omega$ - $2\theta$ -Scan). Die Struktur von **1** wurde mit dem Programmpaket TEXSAN gelöst. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Analysen bestimmt. Die Mo- und Br-Atome wurden anisotrop verfeinert, die C-Atome isotrop; alle Cp\*-Liganden als ideale Fünfringe mit C-C(Ring) = 1.42(1) Å und C-C(Me) = 1.56 Å, das dazwischen eingelagerte Heptanmolekül mit C-C = 1.54(2) Å (SHELX76). Einige der Cp\*-Methylkohlenstoffatome wurden mit hohen thermischen Parametern verfeinert, was eine rasche Rotation um die Metall-Ring-Achse und/oder teilweise Orientierungsfehlordnung der Ringe anzeigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] J. C. Green, M. L. H. Green, P. Mountford, M. J. Parkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3407–3418.

[\*] Dr. J. P. Majoral, C. Galliot, Dr. A.-M. Caminade, Dr. F. Dahan  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)  
Telefax: Int. +61/553003

Reaction scheme for the synthesis of 5- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (*SRR*) and 5- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (*SSS*):

Starting material **1** (a phosphazene derivative) reacts with  $\text{H}_2\text{CO}_{\text{aq}}$  to form intermediate **2** (a cyclic phosphazene derivative). Intermediate **2** then reacts with  $\text{H}_2\text{CO}_{\text{aq}}$  to form intermediate **3** (a cyclic phosphazene derivative with a  $\text{H}_2\text{C}$  group).

Starting material **1** reacts with  $(\text{H}_2\text{CO})_n$  in THF to form intermediate **4a,b** (a phosphazene derivative).

Intermediate **4a,b** reacts with  $\text{X}=\text{S}$  to form intermediate **6** ( $[(i\text{Pr})_2\text{N}]_2\text{P}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

Intermediate **6** reacts with  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  to form intermediate **7** (a phosphazene derivative).

Intermediate **7** reacts with  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  to form the final products:

- 5- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (*SRR*)** (a phosphazene derivative with a  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  group).
- 5- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (*SSS*)** (a phosphazene derivative with a  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  group).

Die Molekülstruktur von **4a** im Kristall ist mit den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten im Einklang (Abb. 1). Das interessanteste Merkmal der Struktur sind die zwei etwas unterschiedlichen  $H_2C=N$ -Einheiten.