

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XXIX *. REDOXGEKOPPELTE SCHWEFELLIGAND-TRANSFER-REAKTIONEN ZWISCHEN EISEN- UND MOLYBDÄN-ZENTREN: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ UND $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-DIBENZO-1,4,7,10-TETRATHIADECAN}(-2)$)

DIETER SELLMANN *, GERHARD BINKER, JÖRG SCHWARZ, FALK KNOCH,
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR Deutschland)

ROLAND BÖSE,
*Institut für Anorganische Chemie der Universität (GH), Universitätsstr. 5-7,
 D-4300 Essen 1 (BR Deutschland)*

GOTTFRIED HUTTNER und LASZLO ZSOLNAI
*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (BR Deutschland)*
 (Eingegangen den 1. Dezember 1986)

Summary

The reaction of $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetra-thiadecan}(-2)$) with $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ ($\text{nor} = \text{norbornadiene}$) leads to the Mo^{I} complex $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ by way of a redox coupled ligand transfer. The reaction proceeds by transferring the dtttd^{2-} ligand from $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ to $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ yielding $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ which is subsequently oxidized by Fe^{II} to give $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$. Reduction of the latter by $\text{LiBEt}_3\text{H}/\text{CO}$ regenerates $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$. In $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ both Mo centers are connected in three different ways viz., by a Mo–Mo bond, thiolato S atoms of dtttd^{2-} and the “clamp” of the $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ bridge. The latter preserves the binuclearity when the “closed” $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ is reduced to the “open” $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$. The reaction of $\text{Li}_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ with NOPF_6 yields $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NO}\}_2]$. The structures of $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$, $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ and (for the sake of comparison) of $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ have been determined from X-ray diffraction studies.

* XXVIII. Mitteilung s. Ref. 1.

Zusammenfassung

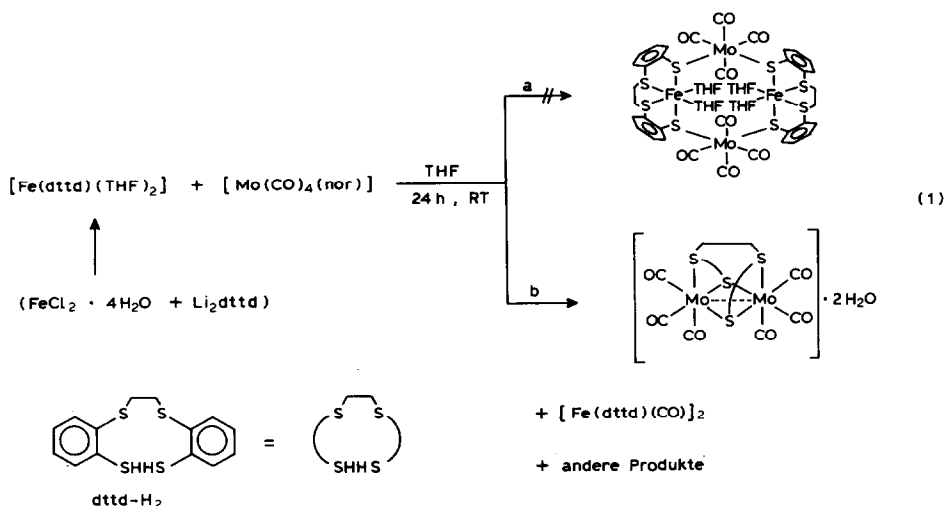
Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan}(-2)$) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ ($\text{nor} = \text{Norbornadien}$) führt unter redoxgekoppeltem Ligandentransfer zu dem Mo^{I} -Komplex $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$. Die Reaktion verläuft unter Übertragung des dtttd^{2-} -Liganden von $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ auf $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ und ergibt $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$, das nachfolgend durch Fe^{II} unter Bildung von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ oxidiert wird. Reduktion des letzteren durch $\text{LiBEt}_3\text{H}/\text{CO}$ bildet $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ zurück. In $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ sind die beiden Molybdän-Zentren auf dreierlei verschiedene Art durch eine Mo-Mo -Bindung, die Thiolat-S-Atome sowie zusätzlich die "Klammer" der $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ -Thioetherbrücke des dtttd -Liganden miteinander verknüpft. Letztere sorgt für den Erhalt der Zweikernigkeit, wenn das "geschlossene" $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ zu dem "offenen" $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ reduziert wird. Die Reaktion von $\text{Li}_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ mit NOPF_6 ergibt $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NO}\}_2]$. Die Strukturen von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$, $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ und zu Vergleichszwecken auch von $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Einleitung

Die aktiven Zentren von Nitrogenasen bestehen wahrscheinlich aus schwefelkoordinierten Eisen- und Molybdän-Atomen [2]. Zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe mit Schwefelliganden sind in den vergangenen Jahren als Modellverbindungen für diese Enzyme vorgeschlagen worden [3], aber für keine dieser Modellverbindungen war bisher eine Reaktion mit molekularem Stickstoff nachzuweisen. Bei unserer Suche nach geeigneten Modellverbindungen haben wir mit dem Thioetherthiolat-Liganden $\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan}(-2)$ und Übergangsmetallen bisher hauptsächlich einkernige Komplexe erhalten; an die Metallzentren dieser Komplexe liessen sich zwar u.a. CO , NO , NH_3 , N_2H_4 und sogar Diazen, N_2H_2 [4], aber ebenfalls kein Distickstoff koordinieren. Wir haben deswegen versucht, den dtttd -Liganden als Baustein für mehrkernige Heterometall-Komplexe einzusetzen, wobei wir die Nukleophilie der Thiolat-S-Atome in einkernigen $[\text{M}(\text{dtttd})]$ -Komplexen [5a] ausnutzen wollten. Vorläufige Ergebnisse dieser Untersuchungen haben wir kürzlich berichtet [5b].

Ergebnisse und Diskussion

Um mehrkernige Fe-Mo-Komplexe mit dem mehrzähligen dtttd^{2-} -Liganden zu erhalten, haben wir die beiden substitutionslabilen Komplexe $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ miteinander umgesetzt. Gemäss Gl. 1, Reaktionsweg a, sollte sich ein vierkerniger Komplex bilden, in dem durch Abspaltung von THF freie Koordinationsstellen an den Eisenzentren verfügbar sind. Für diese Eisenzentren sollten sich dann nicht nur die gleichen Reaktionen wie für die einkernigen $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ -Komplexe, sondern wegen der besonderen sterischen Gegebenheiten auch zusätzliche Reaktionen erwarten lassen, z.B. die Bildung N_2H_4 -verbrückter $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ -Komplexe. Überraschenderweise erfolgt jedoch nicht die "einfache" Substitution gemäss Reaktionsweg a, sondern es laufen Schwefelligandenübertragungs-



und damit gekoppelte Redoxreaktionen ab, die zu den Produkten gemäss Reaktionsweg b führen.

Beim Eintropfen der rotbraunen Lösung von $[\text{Fe}(\text{dttdd})(\text{THF})_2]$ in die hellgelbe Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ in THF erhält man sofort eine tiefrote Reaktionslösung. IR-spektroskopisch lässt sich anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden eine augenblickliche Abreaktion des eingesetzten $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ erkennen. Das Auftreten von 13 neuen $\nu(\text{CO})$ -Banden unterschiedlicher Intensität im Bereich von 2070 bis 1770 cm^{-1} wies dabei darauf hin, dass sich in keinem Fall ausschliesslich der gemäss Reaktionsweg a angestrebte vierkernige Komplex gebildet haben konnte; Banden bei 2000, 1890, 1870 und 1820 cm^{-1} legten vielmehr nahe, dass sich auch das bereits früher beschriebene $[\mu\text{-dttdd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ -Anion bildete [6]. Im Verlaufe mehrerer Stunden verändert sich das ursprüngliche Bandenmuster, wobei auch die erwähnten vier $\nu(\text{CO})$ -Banden langsam verschwinden und nach etwa 24 h erhält man ein geringfügig vereinfachtes Bandenmuster von nur noch 9 Absorptionen, das sich dann nicht weiter verändert. Gleichzeitig fällt aus der ursprünglich klaren Reaktionslösung ein mikrokristalliner hellbrauner Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt und elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als das bereits früher beschriebene, wahrscheinlich zweikernige $[\text{Fe}(\text{dttdd})(\text{CO})]_2$ [7] identifiziert wurde. Das Filtrat ergibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile einen schwarz-roten Rückstand; Lösen dieses Rückstandes in CH_2Cl_2 und anschliessendes Kühlen auf -30°C lieferten mit etwa 18% Gesamtausbeute schwarze oktaederförmige Kristalle, die als $[\mu\text{-dttdd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert wurden; das Kristallwasser stammt dabei offensichtlich von dem eingesetzten $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In der überstehenden Lösung wurde IR-spektroskopisch noch ein weiterer Carbonyl-Komplex beobachtet; er liess sich nach dem Abkondensieren des CH_2Cl_2 und Wiederauflösen des Rückstandes in MeOH mit NBu_4Br ausfällen, enthält Eisen und wurde bislang nur anhand seiner beiden intensiven $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1950 bzw. 1860 cm^{-1} charakterisiert. $[\mu\text{-dttdd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist mässig löslich in CH_2Cl_2 , DMF, DMSO und THF, unlöslich in weniger polaren Lösungsmitteln. Im KBr-IR-Spektrum weist es neben den typischen Absorptionen des

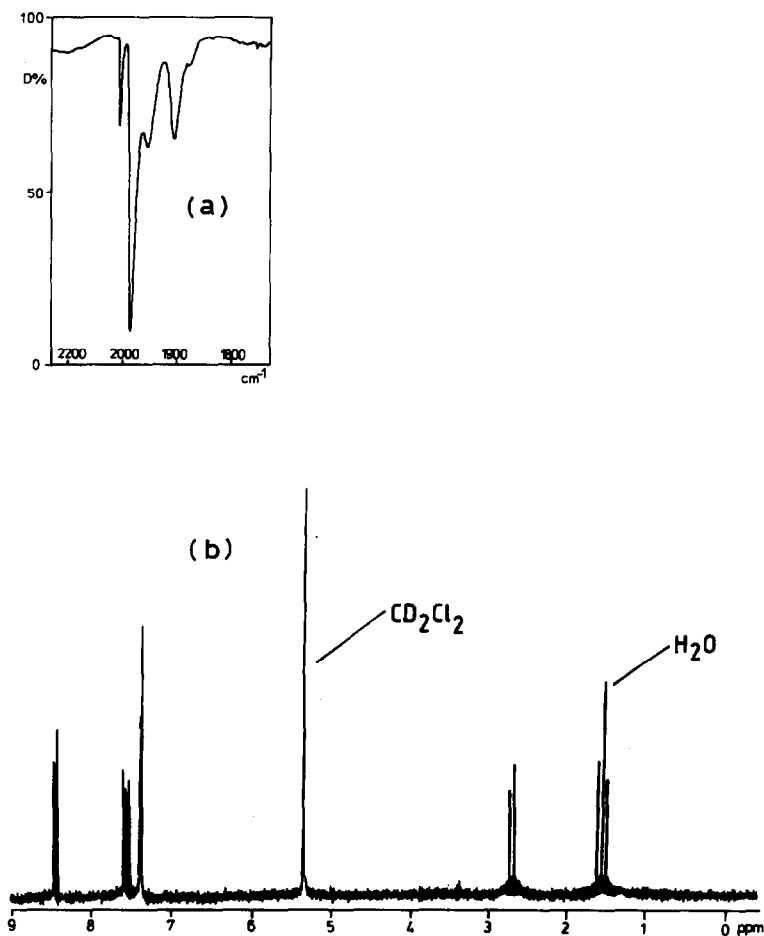


Fig. 1. (a) $\nu(\text{CO})$ -IR-Bereich von $[\mu\text{-dtt}(\text{Mo}(\text{CO})_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 ; (b) ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz) von $[\mu\text{-dtt}(\text{Mo}(\text{CO})_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$.

dtt-Liganden drei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2020, 1970 und 1890 cm^{-1} auf; in Lösung (CH_2Cl_2) ist die Bande bei 1970 cm^{-1} in eine intensive Bande bei 1990 cm^{-1} und eine mittelstarke Bande bei 1965 cm^{-1} aufgespalten (s. Fig. 1). Das für $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente ungewöhnliche Bandenmuster dürfte dabei durch Schwingungskopplung der beiden $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheiten bedingt sein.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Protonen der C_2H_4 -Brücke als AA'BB'-System bei 1.50 bzw. 2.90 ppm und sind damit im Vergleich zu einkernigen Komplexen, wie z.B. $[\text{Mo}(\text{dtt})(\text{NO})_2]$ [8] um etwa 1 ppm zu hohem Feld verschoben (Fig. 1b). Das Singulett bei 1.55 ppm lässt sich dem Solvat- H_2O zuordnen, da seine Intensität bei H_2O -Zusatz wächst. Im FD-Massenspektrum tritt das M^+ -Ion von $[\mu\text{-dtt}(\text{Mo}(\text{CO})_3)_2]$ bei $m/e = 670$ auf; es lässt sich auch im EI-Massenspektrum beobachten, in dem u.a. zusätzlich sieben Fragmentationen auftreten, die durch die sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen sowie der C_2H_4 -Brücke des dtt-Liganden gebildet werden.

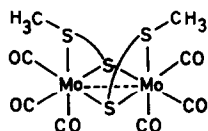


Fig. 2. Strukturvorschlag für $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$.

Das von uns bereits früher beschriebene, auf Grund seiner Schwerlöslichkeit jedoch schlecht zu charakterisierende $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ [6] weist ein nahezu identisches $\nu(\text{CO})$ -Lösungs-Spektrum auf wie $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$; es dürfte daher abweichend von unserem damaligen Strukturvorschlag ähnlich wie $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ gebaut sein (Fig. 2.)

Röntgenstrukturanalyse von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5b]

Ein Einkristall wurde aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung beim Abkühlen von +20 auf +5°C erhalten, in eine Glaskapillare eingeschmolzen und bei Raumtemperatur auf einem Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Zelldimensionen betrugen a 20.490(9), b 8.658(6), c 15.231(9) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V 2702(3) Å³; die orthorhombische Symmetrie wurde anhand von Oszillationsaufnahmen auf dem Diffraktometer überprüft, die systematischen Auslöschungen ergaben die Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 4$, D_x 1.75 g/cm³, μ 12.57 cm⁻¹. Die Datensammlung nach der 2θ : ω -scan-Methode ($\Delta\omega = 0.8^\circ$, $4 \leq \omega \leq 30^\circ/\text{min}$) ergab 3208 unabhängige Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), von denen 2973 als beobachtet behandelt wurden ($F_0 \geq 3.5 \cdot \sigma(F)$). Eine empirische Absorptionskorrektur reduzierte den 'merging R -factor' von 3.5 auf 1.8%. Die Strukturlösung nach direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem

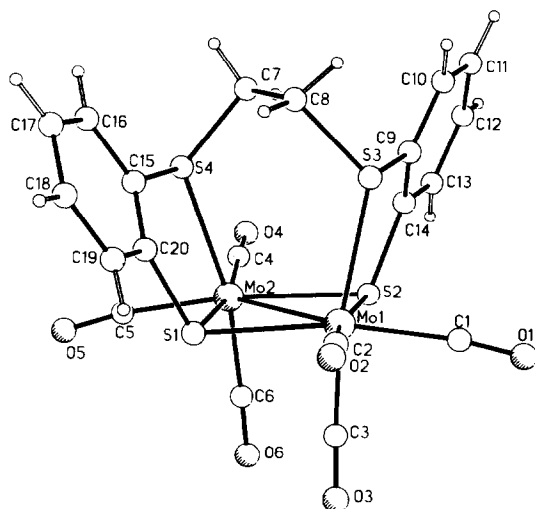


Fig. 3. Molekülstruktur von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$.

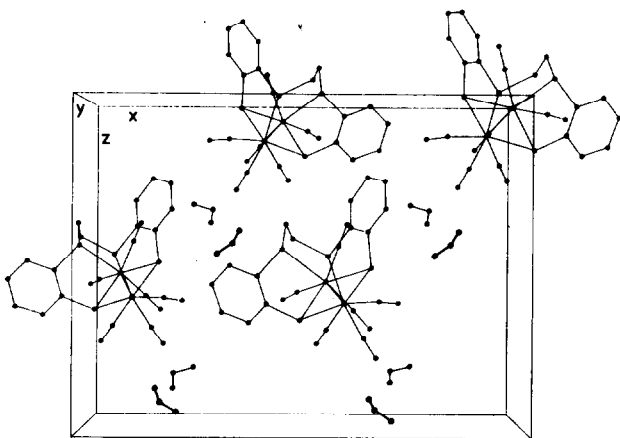


Fig. 4. Elementarzelle von $[\mu\text{-dttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

SHELXTL-Programmsystem [9] auf einem Nova 3/12 Rechner (Data General). Die CH_2 -Gruppen wurden als starre Gruppen, die Ringwasserstoffe als 'riding groups' behandelt, mit einem C–H-Abstand von 0.96 Å bzw. H–C–H-Winkel von 109.5° und einem isotropen Temperaturfaktor, der dem 1.2-fachen des U_{ij} -Tensors des zugehörigen C-Atoms entspricht. Die Wasserstoffatome der als Solvat enthaltenen Wassermoleküle konnten in einer Differenzfouriersynthese ermittelt werden, ihre

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL ($^\circ$) VON $[\mu\text{-dttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$

Mo(1)Mo(2)	2.919(1)	Mo(2)Mo(1)S(1)	53.3(1)
Mo(1)C(1)	2.023(8)	Mo(2)S(1)Mo(1)	72.8(1)
Mo(1)C(3)	1.959(9)	Mo(1)Mo(2)S(1)	53.9(1)
Mo(1)S(1)	2.470(2)	Mo(2)S(2)Mo(1)	73.0(1)
Mo(1)S(2)	2.428(2)	Mo(2)Mo(1)S(2)	54.3(1)
Mo(1)S(3)	2.570(2)	Mo(1)Mo(2)S(2)	52.7(1)
Mo(2)S(1)	2.451(2)	S(1)Mo(1)S(2)	107.5(1)
Mo(2)S(2)	2.477(2)	S(2)Mo(2)S(1)	106.6(1)
Mo(2)S(4)	2.572(2)	S(1)Mo(1)S(3)	104.5(1)
Mo(1)C(2)	2.039(10)	S(2)Mo(1)S(3)	80.4(1)
S(3)C(8)	1.832(8)	S(1)Mo(2)S(4)	81.2(1)
S(4)C(7)	1.817(9)	S(2)Mo(2)S(4)	108.1(1)
C(7)C(8)	1.491(11)	Mo(2)Mo(1)C(1)	138.1(3)
S(3)C(9)	1.791(7)	S(2)Mo(1)C(1)	84.3(3)
C(9)C(14)	1.383(10)	S(3)Mo(1)C(3)	170.0(2)
C(9)C(10)	1.385(11)	S(3)C(9)C(10)	120.0(6)
C(10)C(11)	1.386(13)	S(3)C(9)C(14)	119.8(6)
C(11)C(12)	1.403(13)		
C(12)C(13)	1.388(14)		
C(13)C(14)	1.377(12)		
S(2)C(14)	1.783(8)		
C(1)O(1)	1.108(11)		
C(2)O(2)	1.113(14)		
C(3)O(3)	1.142(12)		

Atomlagen und isotropen Temperaturfaktoren von 0.12 wurden jedoch nicht verfeinert. $R = 0.045$, $R_w = 0.049$, $\omega^{-1} = \sigma(F) + 0.0072 \cdot F^2$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.61 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Figur 3 gibt die Molekülstruktur wieder, Fig. 4 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle und in Tab. 1 sind die wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt.

Beschreibung der Struktur von $[\mu\text{-dtt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$

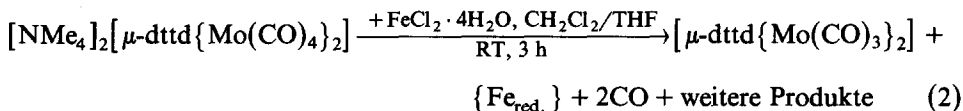
In dem zweikernigen $[\mu\text{-dtt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ sind die Molybdän-Atome von jeweils einem Mo-, drei S- und drei C-Atomen in einer verzerrt pentagonal bipyramidalen Anordnung umgeben. Bei Vernachlässigung der Mo–Mo-Wechselwirkung lässt sich die Koordination der Molybdän-Zentren auch als pseudooktaedrisch beschreiben, wobei zwei Oktaeder über eine Kante miteinander verknüpft sind; die beiden Thiolat-S-Atome des dtt-Liganden fungieren dabei als Brückenatome. Zusätzlich werden die beiden MoS_2C_3 -Einheiten durch die C_2H_4 -Brücke des dtt-Liganden miteinander verknüpft, und der Mo–Mo-Abstand von $2.919(1) \text{ \AA}$ weist ausserdem auf eine Mo–Mo-Einfachbindung hin. Somit liegt in $[\mu\text{-dtt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ der seltene Fall vor, dass zwei Metallzentren auf dreierlei verschiedene Art miteinander verknüpft sind und der dtt²⁻-Ligand ist ein neuer Typ von "binucleating ligand". Die C_2H_4 -Gruppe des dtt-Liganden steht so verdreht über der Mo–Mo-Bindung, dass das Gesamtmolekül eine C_2 -Achse besitzt, die durch die Mitte der C_2H_4 -Brücke bzw. der Mo–Mo-Bindung verläuft. Bindungs-Abstände und -Winkel weisen keine Anomalien auf. Ein ähnlicher Mo–Mo-Abstand von $2.984(2) \text{ \AA}$ wird auch in $[\text{Mo}_2(\mu\text{-t-BuS})_2(\text{CO})_8]$ [10] beobachtet, für das ebenfalls eine Mo–Mo-Einfachbindung postuliert wird. Die Abweichung der $\text{S}_1\text{Mo}_1\text{S}_2$ - bzw. $\text{S}_2\text{Mo}_2\text{S}_1$ -Winkel (107.5 bzw. 106.6°) von 90° wird auch bei anderen thiolatverbrückten zweikernigen Komplexen beobachtet; der entsprechende Winkel beträgt z.B. in $[\text{Mo}_2(\mu\text{-t-BuS})_2(\text{CO})_8]$ 106.1° [10]. Die gemittelten Mo–Thiolat-S-Abstände von $2.46 \text{ \AA}$ sind mit denen von $[\text{Mo}_2(\mu\text{-SEt})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})_2]$ ($d(\text{MoS}) 2.40 \text{ \AA}$) [11] bzw. $[\text{Mo}_2(\mu\text{-t-BuS})_2(\text{CO})_8]$ ($d(\text{MoS}) 2.48 \text{ \AA}$) [10] vergleichbar. Die Abweichung z.B. des $\text{S}_3\text{Mo}_1\text{C}_3$ -Winkels ($170.0(2)^\circ$) von 180° lässt sich plausibel durch die sterische Spannung erklären, die durch die C_2H_4 -Brücke verursacht wird. Die gemittelten Mo–C(äquatorial) Abstände ($2.01 \text{ \AA}$) sind unwesentlich länger als die Mo–C(axial) Abstände ($2.00 \text{ \AA}$).

Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Die Bildung von $[\mu\text{-dtt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ nach Gl. 1 erfordert sowohl eine Übertragung des dtt²⁻-Liganden von Eisen auf Molybdän als auch die Oxidation der Mo^0 - zu Mo^{I} -Zentren. Obwohl mit Redoxreaktionen gekoppelte Ligandenübertragungen nicht ungewöhnlich sind [12], überraschte uns die Bildung von $[\mu\text{-dtt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ nach Gl. 1 u.a. deswegen, weil sich die von uns untersuchten Übergangsmetall-dtt-Komplexe bislang als weitgehend substitutionsinert bezüglich des dtt-Liganden erwiesen hatten. Wir haben daher versucht, Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen und zunächst das Verhältnis der Reaktanden variiert. Unabhängig davon, ob $[\text{Fe}(\text{dtt})(\text{THF})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ im Verhältnis von 1/1 oder 1/2 miteinander umgesetzt wurden, bildeten sich etwa gleiche Mengen

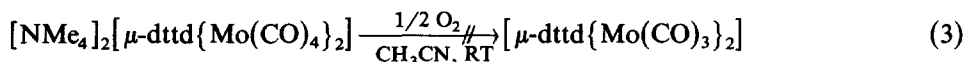
von $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ und $[\text{Fe}(\text{dttt})(\text{CO})]_2$. Auch die Darstellungsmethode für den $\text{Fe}(\text{dttt})$ -Komplex hatte keinen Einfluss auf die Produkte bzw. ihre Ausbeuten; gleiche Ergebnisse wurden sowohl mit in situ hergestellten $[\text{Fe}(\text{dttt})(\text{THF})_2]$ wie mit $[\text{Fe}(\text{dttt})]$, das erst in fester Form isoliert und dann eingesetzt wurde, erzielt. Die Isolierung von festem $[\text{Fe}(\text{dttt})]$ [13] sollte dabei gewährleisten, dass der dttt-Ligand nicht nur partiell, sondern vollständig an das Fe-Zentrum koordiniert war.

Die Bildung des Mo^{I} -Komplexes $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ aus $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ erfordert ein Oxidationsmittel. Um die naheliegende Vermutung zu prüfen, dass Fe^{II} -Spezies als Oxidationsmittel fungieren, wurde $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gemäss Gl. 2 umgesetzt.



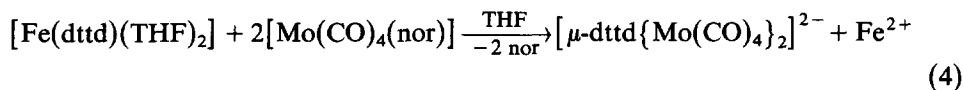
Dabei liess sich neben nicht näher charakterisierten Produkten ebenfalls $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ in etwa 10% Ausbeute erhalten; $[\text{Fe}(\text{dttt})(\text{CO})]_2$ bildete sich bei dieser Umsetzung nicht.

Die Notwendigkeit von Fe^{II} -Ionen für die Oxidation wird durch den Befund erhärtet, dass mit molekularem Sauerstoff bei der Umsetzung nach Gl. 3 kein



$[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$, sondern nur nicht näher charakterisierte Molybdän-Oxo-Spezies mit $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -IR-Banden zwischen 960 und 925 cm^{-1} gebildet werden. Es liegt deswegen die Vermutung nahe, dass bei der Reaktion nach Gl. 2 Fe^{II} -Spezies an die Thiolat-Atome von $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ angelagert werden und der Elektronentransfer über einen Innensphären-Mechanismus erfolgt.

Wie oben erwähnt, lassen sich IR-spektroskopisch bei der Umsetzung gemäss Gl. 1 in der Reaktionslösung vorübergehend $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachten, die sich dem $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ -Ion zuordnen lassen. Dies würde bedeuten, dass durch Ligandenübertragung primär $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ und Fe^{II} -Spezies gemäss Gl. 4 gebildet werden.



Der Mo^0 -Komplex würde dann entsprechend Gl. 2 durch die freigesetzten Fe^{II} -Ionen zu $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ oxidiert. Diese Annahme lässt sich durch die Umsetzung gemäss Gl. 5 untermauern, bei der sich keine Bildung von $[\mu\text{-dttt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ beobachten liess.

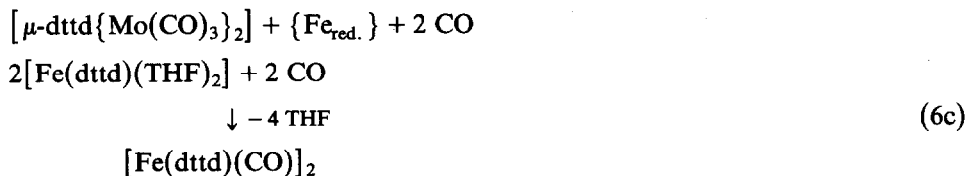
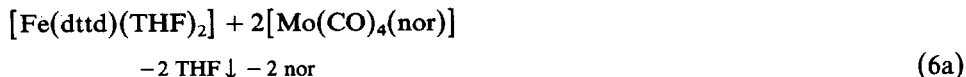


Weil die Mo-Zentren bereits von dttt²⁻ koordiniert sind, können keine oxidierend wirkenden Fe^{II} -Ionen freigesetzt werden. Die Oxidationsstufe der nach Gl. 1 bzw. Gl. 2 gebildeten reduzierten Fe-Spezies ($\hat{=}\{\text{Fe}_{\text{red.}}\}$) liess sich bisher nicht festlegen; die $\nu(\text{CO})$ -Banden der nach der Umsetzung gemäss Gl. 1 ausgefällten Salze weisen

jedoch auf die Bildung von Carbonylferraten und somit formal niedrige Fe-Oxidationsstufen hin.

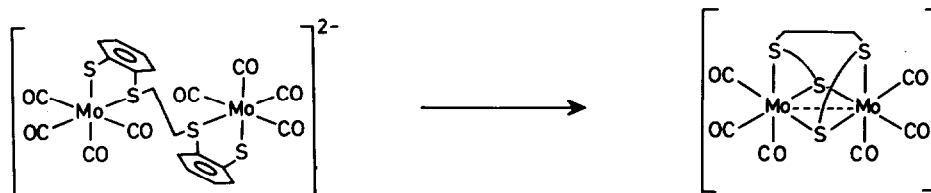
Bei der Oxidation von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ zu $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ wird CO freigesetzt; es kann bei der Reaktion nach Gl. 1 rasch mit noch unumgesetzten $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ reagieren und führt dadurch zu dem relativ grossen Anteil von $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{CO})]_2$ in den Reaktionsprodukten.

Der Reaktionsablauf lässt sich somit durch die Gl. 6a–c zusammenfassen:

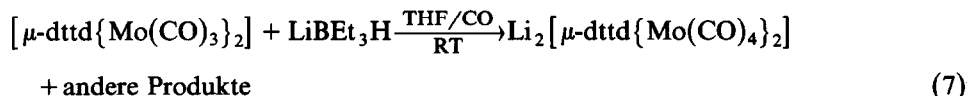


Reduktion von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ zu $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$; Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ sowie $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

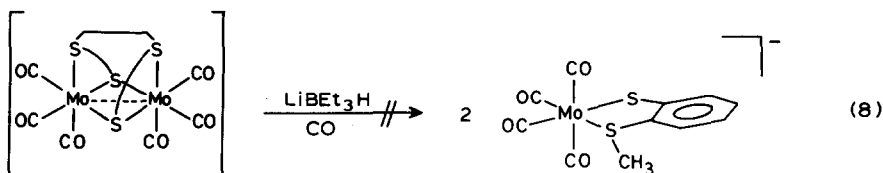
Da bei der Umwandlung des "offenen" $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ in das geschlos-



sene $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ Mo–S–Mo- sowie Mo–Mo-Bindungen oxidativ geknüpft werden, lag der Versuch nahe, diese Bindungen wieder zu spalten, um $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ zurückzuerhalten. Reduktionsversuche von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ mit NaBH_4 , Na oder Zn unter CO verliefen jedoch ergebnislos und die cyclovoltammetrische Untersuchung von $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ in DMSO ergab, dass es auch bei Scan-Geschwindigkeiten bis zu 40 mV/s bei –361 mV (gegenüber SKE) unter Gasentwicklung irreversibel oxidiert wird. Beim Zutropfen von LiBEt_3H zur rotbraunen Lösung von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ nach Gl. 7 erfolgt



jedoch unter Gasentwicklung ein sofortiger Farbumschlag nach hellgelb; die Bildung von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ lässt sich anhand seiner vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2000, 1890, 1870 und 1820 cm^{-1} sowie nach Zugabe von MeOH durch Ausfällung als NMe_4 -Salz beweisen. Es wird dabei in Form gelber quaderförmiger Kristalle erhalten. Um sicher zu stellen, dass nicht nach Gl. 8 eventuell eine Spaltung der



$\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ -Brücke unter Bildung von zwei SCH_3 -Einheiten erfolgt war, und sich das spektroskopisch sehr ähnliche $[\text{NMe}_4][\text{Mo(CO)}_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ gebildet hatte, wurden die nach Gl. 7 erhaltenen Kristalle und zu Vergleichszwecken auch das bereits früher synthetisierte $[\text{NMe}_4][\text{Mo(CO)}_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo(CO)}_4\}_2] = \text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}_2$ [16]

Ein geeigneter Einkristall mit den ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}^3$ wurde durch Kühlen einer MeOH-Lösung von $+20$ auf -30°C erhalten, in eine Glaskapillare eingeschmolzen und bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Phillips PW-1100 mit $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen: Raumgruppe $P2_1/n$; a 8.739, b 20.262, c 10.775 Å; β 104.18° ; V 1849.8 Å³, Dichte (ber.) 1.57 g/cm³; $Z = 2$. Die Datensammlung nach der ω -scan-Methode ($\Delta\omega = 1.0^\circ\text{--}1.1^\circ$; $4^\circ < 2\theta < 42^\circ$) ergab 8145 Reflexe und einen asymmetrischen Datensatz mit 4073 Reflexen, von denen 2570 als beobachtet

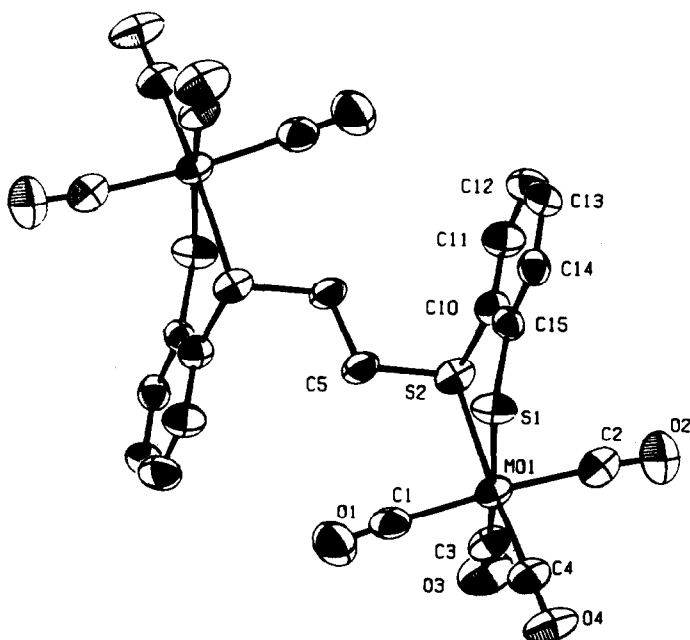


Fig. 5. Ansicht des Dianions von $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo(CO)}_4\}_2]$.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$

Mo(1)S(1)	2.575(2)	Mo(1)S(1)C(15)	104.1(3)
Mo(1)S(2)	2.550(2)	Mo(1)S(2)C(10)	104.6(2)
Mo(1)C(1)	2.054(9)	Mo(1)S(2)C(5)	103.4(3)
Mo(1)C(2)	2.029(9)	S(2)C(5)C(5')	110.1(8)
Mo(1)C(3)	1.981(9)	S(2)Mo(1)C(1)	95.2(2)
Mo(1)C(4)	1.974(8)	S(2)Mo(1)C(2)	90.4(2)
S(2)C(10)	1.780(7)	S(2)Mo(1)C(3)	93.5(2)
S(1)C(15)	1.753(8)	S(2)Mo(1)C(4)	174.6(2)
S(2)C(5)	1.818(10)	S(2)Mo(1)S(1)	78.7(1)
C(5)C(5')	1.598(16)	Mo(1)C(1)O(1)	176.2(7)
C(1)O(1)	1.135(12)	Mo(1)C(2)O(2)	175.3(7)
C(2)O(2)	1.134(11)	Mo(1)C(3)O(3)	178.9(7)
C(3)O(3)	1.144(11)	Mo(1)C(4)O(4)	179.4(8)
C(4)O(4)	1.148(9)	S(1)Mo(1)C(4)	97.0(2)
C(10)C(15)	1.424(10)	S(1)Mo(1)C(3)	172.2(2)
C(10)C(11)	1.399(11)	S(1)Mo(1)C(2)	89.1(2)
C(11)C(12)	1.386(11)	S(1)Mo(1)C(1)	90.5(2)
C(12)C(13)	1.401(13)	C(1)Mo(1)C(2)	174.2(3)
C(13)C(14)	1.392(11)	C(1)Mo(1)C(3)	90.2(3)
C(14)C(15)	1.407(10)	C(1)Mo(1)C(4)	88.0(3)

behandelt wurden ($F > 4\sigma(F)$). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden unter Anwendung des Programmes SHELX-76. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für die ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten; die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideal Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom gedreht (isotrope Wasserstoffatome mit gemeinsamem Temperaturfaktor). $R = 0.053$, $R_w = 0.049$ (237 verfeinerte Parameter, Wichtung der letzten Verfeinerung mit $1/\sigma^2$).

Figur 5 zeigt eine Ansicht des Dianions von $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$, in Tab. 2 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Beschreibung der Struktur von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$

$[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ enthält ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum; die beiden Mo-Atome sind jeweils von einem Thioether-S- und einem Thiolat-S-Atom sowie vier C-Atomen pseudooktaedrisch koordiniert. Die beiden MoS_2C_4 -Einheiten werden durch die C_2H_4 -Brücke des dtttd-Liganden zusammengehalten, wobei die beiden aromatischen Ringe des dtttd-Liganden in "anti"-Stellung zueinander stehen.

Die Mo-S(Thiolat)- (2.575 Å) und Mo-S(Thioether)-Abstände (2.550 Å) unterscheiden sich nur geringfügig; in anderen dtttd- sowie den eng verwandten ttd²⁻, (ttd²⁻ = 1,4,7,10-Tetrathiadecan(2-)), bzw. $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ -Komplexen beobachtet man demgegenüber, dass die Metall-S(Thioether)-Abstände sowohl grösser wie auch kleiner sein können als die entsprechenden Metall-S(Thiolato)-Abstände (s. Tab. 3).

Dafür dürfte sicherlich das Zusammenwirken verschiedener Effekte verantwortlich sein, z.B. der σ - π -Charakter der jeweiligen *cis*- bzw. *trans*-Liganden, die Kova-

TABELLE 3

METALL-S-ABSTÄNDE IN THIOETHER-THIOLAT-KOMPLEXEN

Komplex	Metall-S(Thiolat)- Abstände (gemittelt) (Å)	Metall-S(Thioether)- Abstände (gemittelt) (Å)	Lit.
$[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$	2.575	2.550	
$[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$	2.470 (Brücke)	2.570	
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$	2.550	2.549	
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dtttd})]$	2.451	2.536	17
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NPPPh}_2\text{Me})(\text{dtttd})]$	2.848	2.637	18
$[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{dtttd})(\text{PPh}_3)\}_2]$	2.373	2.313	4
$[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Fe}(\text{CO})(\text{PhCO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	2.278	2.334	7
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	2.301	2.291	7
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dtttd})]$	2.316	2.305	19

lenzradien der S-Thioether- bzw. S-Thiolato-Atome oder die Zähligkeit der Schwefelliganden in Bezug auf ein Metallzentrum.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})] = \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Mo}$ [16]

Einkristalle von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ wurden durch Überschichten einer THF-Lösung mit Ether erhalten, in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Diffraktometer Syntex P3 (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) bei -35°C vermessen: Raumgruppe: $P2_12_12_1$, a 7.411(5), b 15.19(2), c 16.58(2) Å; V 1866 Å³; Dichte_{ber.} 1.6 g/cm³, $Z = 4$. Die Daten wurden mit Hilfe der ω -scan-Methode gesammelt ($\Delta\omega = 1.2^\circ$; $1.5 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ mm}^{-1}$), wobei 1344 Reflexe gemessen wurden, wovon für 1200 $J \geq 4\sigma$ war. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND WINKEL ($^\circ$) VON $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$

Mo(1)S(1)	2.550(3)	Mo(1)S(1)C(1)	106.1(3)
Mo(1)S(2)	2.549(3)	Mo(1)S(2)C(6)	106.9(3)
S(2)C(15)	1.834(11)	Mo(1)S(2)C(15)	106.8(3)
S(1)C(1)	1.745(8)	Mo(1)C(11)O(11)	178.1(8)
S(2)C(6)	1.768(9)	Mo(1)C(12)O(12)	176.1(9)
Mo(1)C(11)	1.938(9)	C(11)Mo(1)S(1)	175.0(3)
Mo(1)C(12)	2.038(10)	C(12)Mo(1)C(14)	175.4(4)
Mo(1)C(13)	1.963(10)	C(13)Mo(1)S(2)	174.2(3)
Mo(1)C(14)	2.024(10)	C(11)Mo(1)S(2)	94.9(3)
C(11)O(11)	1.187(11)	C(11)Mo(1)C(12)	89.1(4)
C(12)O(12)	1.135(13)	C(11)Mo(1)C(13)	90.5(4)
C(13)O(13)	1.158(12)	C(11)Mo(1)C(14)	90.7(4)
C(14)O(14)	1.132(12)	C(12)Mo(1)S(2)	92.7(3)
C(1)C(2)	1.430(12)	C(12)Mo(1)S(1)	89.5(3)
C(2)C(3)	1.337(13)	C(12)Mo(1)C(13)	89.7(4)
C(3)C(4)	1.419(15)	C(13)Mo(1)S(1)	94.4(3)
C(4)C(5)	1.366(14)	C(13)Mo(1)C(14)	85.8(4)
C(5)C(6)	1.404(13)	C(14)Mo(1)S(1)	91.0(3)
C(1)C(6)	1.417(11)	C(14)Mo(1)S(2)	91.8(3)

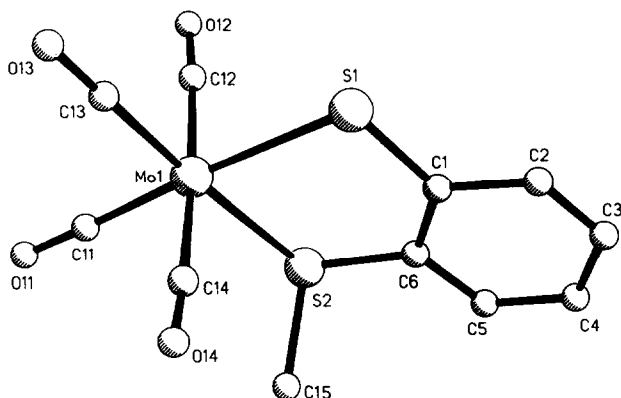


Fig. 6. Ansicht des Anions von $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (ohne H-Atome).

Methoden (SHELXTL). Die Wasserstoffatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Analyse bestimmt aber nicht verfeinert. R_1 3.37%, R_2 3.70%.

Beschreibung der Struktur

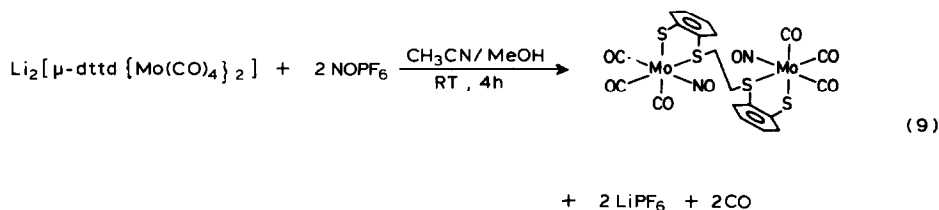
Die Elementarzelle enthält diskrete NMe_4^+ - und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ionen; eine Ansicht des Anions ist in Fig. 6 wiedergegeben, Tab. 4 führt die wichtigsten Abstände und Winkel auf.

Das Molybdänzentrum in $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ist pseudooktaedrisch von einem Thiolat-S-, einem Thioether-S- und vier C-Atomen koordiniert. Die Mo–Thiolat-S- bzw. Mo–Thioether-S-Abstände (2.550 bzw. 2.549 Å) sind praktisch identisch mit den in $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ beobachteten und ebenfalls nahezu gleichgross. Gleichfalls wie dort sind die zu den S-Atomen *trans*-ständigen Mo–C-Bindungen kürzer als die *cis*-ständigen.

Weitere Reaktionen

Die unerwartet leichte dtd-Abspaltung aus $[\text{Fe}(\text{dtd})(\text{THF})_2]$ veranlasste uns, auch noch das kinetisch stabilere $[\text{Fe}(\text{dtd})(\text{CO})_2]$ sowohl mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ wie auch $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ umzusetzen, um zu mehrkernigen Fe-Mo-Komplexen zu gelangen. Hauptprodukt im ersten Fall war wieder $[\text{Fe}(\text{dtd})(\text{CO})_2]$ neben $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und weiteren Mo-Carbonyl-Komplexen, im zweiten Fall liess sich ein dunkelroter Komplex isolieren, der sich IR-spektroskopisch als $[\text{Fe}(\text{dtd})(\text{CO})_2 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5]$ charakterisieren liess. Seine leicht eintretende Zersetzung unter Bildung von ebenfalls $[\text{Fe}(\text{dtd})(\text{CO})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ verhinderte jedoch bislang seine Reindarstellung.

Bei den Untersuchungen zum Reaktionsablauf haben wir fernerhin versucht, auch NO^+ als Oxidationsmittel für $[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$ einzusetzen. Dabei entsteht ebensowenig wie mit O_2 $[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$, sondern vielmehr gemäss Gl. 9 der zum Ausgangskomplex isoelektronische Nitrosylkomplex $[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}$



$(\text{CO})_3(\text{NO})\}_2]$. Beim Versetzen der gelben MeOH-Lösung von $\text{Li}_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ mit einer Lösung von NOPF₆ in CH₃CN färbt sich die Reaktionslösung unter Gasentwicklung rotbraun und rotbraunes $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})\}_2]$ fällt aus. Es weist im KBr-IR-Spektrum neben den dtttd-Absorptionen eine intensive $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1650 cm^{-1} sowie zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2020 und 1950 cm^{-1} auf, deren Intensitätsverhältnis auf eine $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe mit facial angeordneten CO-Liganden hinweist. Trotz seiner Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln erweist sich der Komplex als hochreaktiv und liefert bei Umkristallisationsversuchen aus DMF und CH₂Cl₂ weitere bislang nicht näher charakterisierte NO-Komplexe.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und, soweit möglich, IR-spektroskopisch unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen verfolgt. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR25; ¹H-NMR: JEOL-JNM-GX 270; MS: Varian MAT 212.

Als Bestrahlungsquelle diente ein 700W Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die Ausgangssubstanzen – soweit nicht im Handel erhältlich – wurden nach loc. cit. dargestellt: dtttd-H₂ [14], $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ [20], $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ [6], $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{CO})_2]$ [7], $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ [7].

Synthesen

1. $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(a) Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ und $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$. 620 mg (2 mmol) dtttd-H₂ werden in 20 ml THF bei -78°C mit 4 mmol n-Butyllithium ($\approx 2.5\text{ ml}$ einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 400 mg (2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml THF getropft. Nach Auflösung des $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird die rotbraune Lösung filtriert und zu einer Lösung von 600 mg (2 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ in 10 ml THF gegeben. Nach 24 h Rühren wird das ausgefallene hellbraune $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{CO})]_2$ abfiltriert, mit $2 \times 5\text{ ml}$ THF gewaschen und 12 h am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 510 mg $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{CO})]_2$ (65% d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Elementaranalyse: Gef.: C, 45.76; H, 3.05. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_8\text{Fe}_2$ (784.7) ber.: C, 45.91; H, 3.10%. Das dunkelrote Filtrat wird im Vakuum zur Trockne abgezogen, der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und über SiO₂ + Filterflocken filtriert. Beim Kühlen auf $+5^\circ\text{C}$ fallen schwarze Kristalle von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, die abdekantiert, bei RT mit $2 \times 5\text{ ml}$ CH₂Cl₂ gewaschen und erneut aus CH₂Cl₂ bei $+20^\circ\text{C}/+5^\circ\text{C}$ umkristallisiert werden. 12 h Trocknen bei 20°C im Vakuum liefert $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 4 d Trocknen im Hochvakuum bei RT ergibt den H₂O-freien Komplex. Ausbeute: 127 mg $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 34.29; H, 2.39. Molmasse: für solvatfreies Produkt 670 (⁹⁸Mo)(FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}_2$ (704.5) ber.: C, 34.10; H, 2.29%.

(b) Aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$. Eine gelbe Suspension von 190 mg (0.2 mmol) $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1/1) wird mit 44 mg (0.2 mmol) festem $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 3 h gerührt, wobei eine dunkelrote Suspension entsteht. Sie wird filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockene abgezogen, der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut filtriert. Abkühlen des CH_2Cl_2 -Filtrats auf -30°C liefert schwarze Kristalle von $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die abdekantiert, bei RT mit 1×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 12 h bei 20°C im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 15 mg $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10% d. Th. bez. auf $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 34.15; H, 2.20. Molmasse: für solvatfreies Produkt 670 (^{98}Mo) (FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}_2$ (704.5) ber.: C, 34.10; H, 2.29%.

2. $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$

620 mg (2 mmol) dtttd- H_2 werden in 20 ml THF bei -78°C mit 4 mmol n-Butyllithium (≈ 2.5 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan) versetzt und nach Erwärmen auf RT zu einer Suspension von 400 mg (2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml THF getropft. Nach Auflösung des $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird filtriert und im Vakuum auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt. Innerhalb von 3 d kristallisieren bei RT dunkelbraune Kristalle aus, die nach Abfiltration und Waschen mit 2×5 ml THF 1 d bei RT im Hochvakuum getrocknet werden, wobei sie zu einem braunen Pulver verwittern. Ausbeute: 375 mg $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ (51% d. Th. bez. auf dtttd- H_2). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.12; H, 3.27. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{Fe}$ (364.4) ber.: C, 46.15; H, 3.33%.

3. $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})\}_2]$

1.21 g (3.89 mmol) dtttd- H_2 werden in 40 ml THF bei -78°C mit 4.9 ml n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (≈ 7.78 mmol Li) versetzt und nach Erwärmen auf RT in eine hellgelbe Lösung von 2.34 g (7.78 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$ in 60 ml THF getropft. Die jetzt orangegelbe Lösung wird 12 h gerührt und dann im Vakuum zur Trockene abgezogen. Der orangebraune Rückstand wird wieder in 60 ml MeOH gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 1.36 g (7.78 mmol) NOPF₆ in 30 ml CH_3CN tropfenweise versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der sich hellbrauner Feststoff abscheidet. Man rührt 4 h, wobei sich der Niederschlag rotbraun färbt und mikrokristallin wird. Er wird abfiltriert, mit 2×5 ml MeOH gewaschen und 24 h am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.93 g $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})\}_2]$ (68% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 32.96; H, 1.61; N, 3.83. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}_2$ (728.5) ber.: C, 32.97; H, 1.66; N, 3.85%.

4. $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$

250 mg (0.37 mmol) wasserfreies $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ werden in 20 ml THF gelöst und unter CO-Gas mit 0.47 ml einer 1.6 M Lösung von LiBEt_3H in THF (≈ 0.75 mmol Li) versetzt, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung gelb färbt. Zu dieser Lösung werden 82 mg NMe_4Cl in 10 ml Methanol gegeben. Bei -30°C kristallisiert das Produkt in gelben Kristallen aus, die abfiltriert, mit 5 ml Methanol gewaschen und getrocknet werden (1 d, HV). Ausbeute: 75 mg $[\text{NMe}_4]_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ (23% d. Th. bez. auf $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$). Elementaranalyse:

Gef.: C, 41.38; H, 4.21; N, 3.19. $C_{30}H_{36}N_2O_8S_4Mo_2$ (872.75) ber.: C, 41.29; H, 4.16; N, 3.21%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann, G. Binker, M. Moll und C. Campana, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 Vergl. dazu z.B. (a) R.W.F. Hardy, F. Bottomley und R.C. Burns (Hrsg.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, John Wiley and Sons, New York (1979); (b) A. Müller und B. Krebs (Hrsg.), *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmospere and Technology*, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984.
- 3 Vergl. dazu z.B. (a) E.J. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 1; (b) G.D. Garner, *Coord. Chem. Rev.*, 37 (1981) 117 und insbesondere die Komplexe des Typs $[Mo_7Fe_6S_9(SET)_8]^{3-}$ sowie verwandte Verbindungen: (c) R.H. Holm, G. Christou, G.D. Garner und F.E. Mabbs, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) L189; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4630; (d) J.A. Kovacs, J.K. Bashkin und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1784.
- 4 D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 981 und dort zit. Literatur.
- 5 Vergl. dazu: (a) D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta*, 118 (1986) 49; (b) D. Sellmann, G. Binker und R. Böse, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) C11; Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe dieses Zitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 51864 angefordert werden.
- 6 D. Sellmann und L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 57.
- 7 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 8 D. Sellmann, J. Keller, M. Moll und L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 71.
- 9 SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. G.M. Sheldrick, Göttingen.
- 10 M. Kamata, T. Joshida, S. Otsuka, K. Hirotsu und T. Higudie, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3572.
- 11 G.R. Clark, D. Hall and K. Marschen, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 411.
- 12 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, S. 1227 ff, Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- 13 Bei diesen Versuchen ergab sich, dass abweichend von unserer früheren Mitteilung [7] eine Verbindung der Zusammensetzung $[Fe(dttd)]$ auch in fester Form isoliert werden kann. Wir führen dies auf die grössere Reinheit des dttd-Liganden zurück, den wir heute durch Hydrolyse von $[Fe(dttd)(CO)_2]$ erhalten [14], früher aber durch eine organische Mehrstufensynthese aus *o*-Aminothiophenol synthetisierten [15]. Die nach beiden Wegen erhaltenen Produkte erweisen sich elementaranalytisch und 1H -NMR-spektroskopisch als identisch, der nach dem früheren Verfahren erhaltene Ligand besitzt jedoch eine geringe Gelbfärbung im Gegensatz zum rein weissen dttd- H_2 aus $[Fe(dttd)(CO)_2]$.
- 14 D. Sellmann und W. Reisser, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1268.
- 15 D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37, 1026 (1982).
- 16 Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52196, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 17 D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, H.P. Beck und W. Milius, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1551.
- 18 D. Sellmann, J. Keller und G. Hase, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19 D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1980) 171.
- 20 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, Academic Press, New York, London, 1965, S. 120 ff.