

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

X *. SUBSTITUTIONS- UND REDOX-REAKTIONEN VON MOLYBDÄN(0)-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT DEN MEHRZÄHNIGEN THIOETHER-THIOL-LIGANDEN 1,2-METHYLTHIOBENZOLTHIOL, 1,4,7-TRITHIAHEPTAN, 2,3,8,9-DIBENZO-1,4,7,10-TETRATHIADECAN SOWIE 1,2-BENZOLDITHIOL

DIETER SELLMANN* und LOTHAR ZAPF

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR Deutschland)

(Eingegangen den 28. November 1984)

Summary

During a study of the reactions of molybdenum(0) carbonyl complexes with multidentate organosulfur ligands, $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ was obtained from $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ and $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$; subsequent alkylation with 1,2-dibromoethane gave $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TTCN}]$ (TTCN = 1,4,7-trithiacyclonane). TTCN, which up to now had been obtained only with difficulty, is liberated from $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TTCN}]$ by $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ under regeneration of the starting complex $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$. TTCN and $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ yield $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{norbornadiene})]$ and $(\text{NMe}_4)_2(\text{dttd})$, ($\text{dttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane}(-2)$), give $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$, which reacts to form a $\text{Mo}(\text{CO})_3$ species under heating; further CO substitution is not observed. Treatment of $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ with $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ and $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$, respectively, leads via redox reactions to the molybdenum(II) complexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ and $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$. Under normal conditions, these complexes show no substitution of PPh_3 by $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ or $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$; however, under thermally more vigorous conditions in refluxing methoxyethanol, $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ and $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ yield $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]^{2-}$ in a redox reaction; the anion is isolated as $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ and $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ yield, at room temperature, the binuclear $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$; with Na/THF , it leads to $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$, with PPh_3 to $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, and with $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ to $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ as well as to $[\text{Mo}(\text{CO})-(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]^-$, which are isolated as NMe_4^+ salts. In $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$, apart from one CO, only sulfur is coordinated to the Mo center; its CO

* IX. Mitteilung s. Ref. 1a.

ligand shows an extremely low IR absorption at 1775 cm^{-1} , indicating high electron density at the Mo center. Photochemical substitution of CO by N_2 was not possible either with this CO or with the other CO complexes.

Zusammenfassung

Bei Reaktionen von Molybdän(0)-Carbonyl-Komplexen mit mehrzähligen Organoschwefelliganden wurde aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ und $(\text{NMe}_4)_2\text{-(SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S)}$ $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ dargestellt und mit 1,2-Dibromethan zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ ($\text{TTCN} = 1,4,7\text{-Trithiacyclononan}$) alkyliert. Das bisher nur sehr schwierig zugängliche TTCN lässt sich daraus mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ unter Rückbildung des Ausgangskomplexes $(\text{NMe}_4)_2\text{-[Mo(CO)}_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ freisetzen; aus $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ und TTCN bildet sich $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$. $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{norbornadien}]$ ergibt mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{dtttd})$, ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)}$), $(\text{NMe}_4)[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$, das beim Erhitzen zu einer $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Spezies reagiert; weitergehende Substitution von CO wird nicht beobachtet. Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ entstehen mit $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ bzw. $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ in einer Redoxreaktion die Molybdän(II)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$. Unter Normalbedingungen lässt sich in diesen Komplexen keine Substitution von PPh_3 durch $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ bzw. $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ erzielen, unter thermisch energischeren Bedingungen in siedendem Methoxyethanol wird aus $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ und $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ in einer Redoxreaktion $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]^{2-}$ erhalten und als NMe_4^+ -Salz isoliert. Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ und $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ bildet sich bei RT das zweikernige $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$; es liefert mit Na/THF $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{-(CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$, mit PPh_3 $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ und mit $\text{CH}_3\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ sowohl $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ wie $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]^-$, die als NMe_4 -Salze isoliert werden. $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$, in dem neben CO ausschliesslich Schwefel an das Mo-Zentrum koordiniert ist, weist eine extrem niedrige $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1775 cm^{-1} und demzufolge wahrscheinlich eine hohe Elektronendichte am Mo-Zentrum auf, eine photochemische Substitution von CO durch N_2 war aber in diesem CO-Komplex sowenig möglich wie in den anderen.

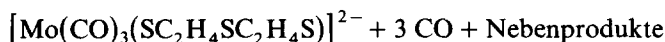
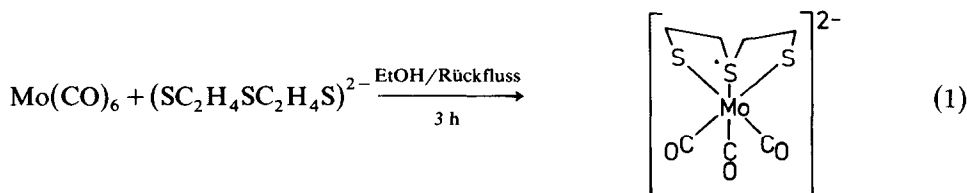
Einleitung

Molybdän-Komplexe mit Schwefelliganden als potentielle Modellverbindungen für redoxaktive Enzyme mit schwefelkoordinierten Molybdän-Zentren sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden [1b,2,3]. Im Vordergrund standen dabei Komplexe, die Molybdän in höheren Oxidationsstufen aufweisen; die Koordination von Schwefelverbindungen an Mo^0 - bzw. Mo^{II} -Zentren ist demgegenüber noch relativ wenig erforscht. Wie sich jetzt zu zeigen beginnt, ist hier jedoch eine reichhaltige Chemie zu beobachten [3c], und in Fortsetzung kürzlich publizierter Arbeiten [4] berichten wir an dieser Stelle über Reaktionen von Molybdän-Carbonyl-Komplexen mit Thioether-, Thiol- sowie Thioether-Thiol-Liganden. Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet haben zum Ziel, geeignete Ausgangskomplexe für die Koordination von N_2 an Molybdän-Schwefel-Zentren als Modellsubstanzen für das Molybdän-Enzym Nitrogenase zu finden.

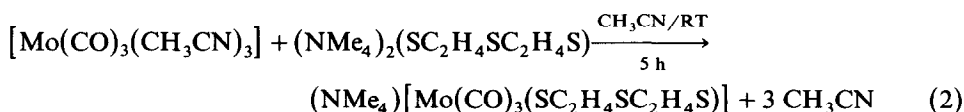
Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Mo(CO)_6 mit zwei- und vierzähligen Thioether-thiolat-Liganden entstehen bevorzugt Mo(CO)_4 - bzw. Mo(CO)_3 -Komplexe; eine weitere Substitution der CO-Liganden ohne gleichzeitige Oxidation des Molybdän-Zentrums liess sich bislang nicht erzielen [4].

Auch wenn man das Na-Salz von 1,4,7-Trithiaheptan, $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH}$, nach Gl. 1 mit Mo(CO)_6 umsetzt, wird nur eine Mo(CO)_3 -Spezies erhalten.

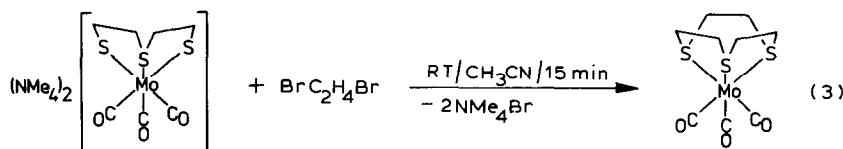


Sie lässt sich anhand ihrer $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im IR-Spektrum (1895, 1760 sowie 1735 cm^{-1}) identifizieren, wegen der gleichzeitigen Bildung von Nebenprodukten aber auf diesem Weg nicht in reiner Form isolieren. Dies gelingt bei der Umsetzung nach Gl. 2:



Beim Versetzen einer CH_3CN -Suspension von $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ mit einer CH_3CN -Lösung von $[\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ [5] entsteht zunächst eine klare, gelbbraune Lösung, aus der nach kurzer Zeit gelbes $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo(CO)}_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ auszukristallisieren beginnt. Innerhalb von 5 h erhält man auf diese Weise hohe Ausbeuten des Salzes, das sehr gut löslich in DMSO, mässig löslich in CH_3CN , DMF, sowie Aceton und unlöslich in THF oder Ether ist (spektroskopische Daten s. Tab. 1). Das Salz ist in festem Zustand wie auch in Lösung extrem oxidationsempfindlich und zersetzt sich schon bei geringstem Luftzutritt unter Bildung brauner Produkte. In protischen Lösungsmitteln wie H_2O oder Alkoholen tritt ebenfalls Zersetzung unter CO-Verlust ein.

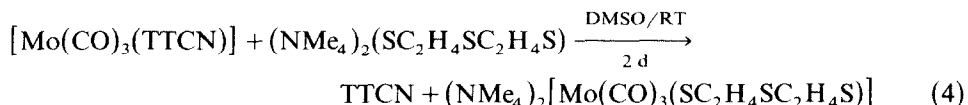
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo(CO)}_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ erwies sich als ausgezeichnete Ausgangssubstanz für die Synthese des bislang nur schwierig und in geringen Ausbeuten (bis 4.4%) erhältlichen Trithiakronenethers 1,4,7-Trithiacyclononan (TTCN) [6]. Gemäss Gl. 3 erfolgt mit 1,2-Dibromethan ein rascher Ringschluss des offenkettigen 1,4,7-Trithiaheptan(–2)– zum zyklischen TTCN-Liganden.



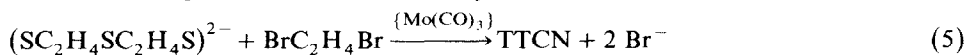
Das neutrale, blassgelbe $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ fällt dabei mikrokristallin in praktisch quantitativer Ausbeute an und wird durch einfaches Waschen mit MeOH analysenrein erhalten. Die gegenüber $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]^{2-}$ höhere Symmetrie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ ist spektroskopisch gut zu beobachten (Fig. 1a, 1b): Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums in DMSO weist nur noch zwei scharfe Banden bei 1925 (A_1) und 1815 (E) cm^{-1} auf, und im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$ ergeben die C_2H_4 -Protonen ein Singulett bei 2.6 ppm. Das Molekülion bei $m/e = 362$ (^{98}Mo) liess sich im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum beobachten.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ weist formale Ähnlichkeit mit dem schon längere Zeit bekannten $[\text{Mo}(\text{CO})_3(1,3,5\text{-Trithiacyclohexan})]$ [7] auf. Im Gegensatz zu dem flexiblen 6-Ring des nichtkoordinierten 1,3,5-Trithiacyclohexans bildet TTCN jedoch schon im freien Zustand einen nahezu starren 9-Ring mit endständigen S-Atomen [8].

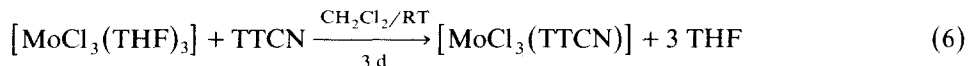
Freies TTCN wird gut zugänglich durch die Reaktion nach Gl. 4:



Man erhält TTCN dabei in 60%iger Ausbeute und gewinnt gleichzeitig $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ zurück, das mit 1,2-Dibromethan gemäss Gl. 3 erneut zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ alkyliert werden kann. Die Gesamtreaktion lässt sich somit im Prinzip nach Gl. 5 als $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -katalysiert beschreiben.

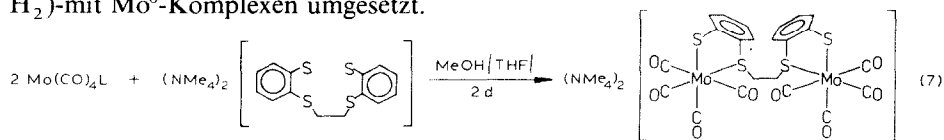


TTCN erweist sich aufgrund seiner starren Konformation mit drei endständigen S-Atomen als ausgezeichneter Komplexligand [6]. Die Synthese eines weiteren TTCN-Komplexes gelang uns bei der Umsetzung von TTCN mit $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ gemäss Gl. 6.



Aus der zunächst orangen CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ und TTCN fällt beim Rühren innerhalb von 3 d ein rotbrauner Niederschlag von $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$ aus, der nach dem Waschen mit CH_2Cl_2 analysenrein ist. $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$ erwies sich jedoch als extrem schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln; auf eine genauere Untersuchung seiner Reaktivität wurde daher verzichtet. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch das KBr-IR-Spektrum, in dem alle typischen Absorptionsbanden des Liganden beobachtet werden, sowie das FD-Massenspektrum mit dem Molekülion bei $m/e = 383$ (^{98}Mo , ^{35}Cl).

Eines unserer Ziele war, $\text{Mo}(\text{CO})$ -Komplexe mit einer möglichst grossen Zahl von Schwefel-Koliganden zu erhalten. Wir haben zu diesem Zweck auch Salze des vierzähligen Thioether-thiol-Liganden 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(dtt d-H_2)-mit Mo^0 -Komplexen umgesetzt.

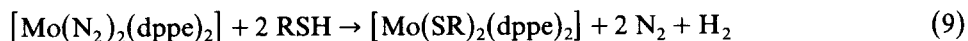
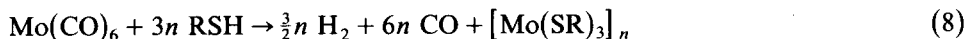


L = Norbornadien, 1,2-Bis(phenylthio)ethan

Nach Gl. 7 erhält man mit $[\text{Mo}^0(\text{CO})_4]$ -Ausgangsverbindungen aber nur das zweikernige $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$, dessen spektroskopische Eigenschaften auf die in Gl. 7 vorgeschlagene Struktur hinweisen. Der Komplex kristallisiert beim Versetzen der Reaktionslösung mit Petrolether innerhalb von 2–3 Tagen in grossen braunen Kristallen aus, die gut löslich in Aceton, CH_3CN , DMSO und DMF sind. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in CH_3CN) lässt sich ein typisches *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Muster (Fig. 1c) erkennen; im ^1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 beobachtet man für die C_2H_4 -Brücke des dtttd-Liganden ein Singulett bei 3.25 ppm (vergl. Tab. 1).

Beim Erhitzen von $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ in siedendem MeOH oder Aceton kann zwar IR-spektroskopisch die Bildung einer $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Spezies nachgewiesen werden, das gebildete Produkt liess sich jedoch weder analysenrein erhalten noch eindeutig charakterisieren. Eine weitere Abspaltung von CO unter Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - bzw. $\text{Mo}(\text{CO})$ -Komplexen wird nicht beobachtet.

Grundsätzlich andere Reaktionen beobachtet man bei Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x$ -Komplexen (L = Neutralligand) mit den neutralen Thiolen bzw. Thioether-thiolen. In einigen Fällen ist bereits früher die Oxidation von Mo^0 -Komplexen mit Mercaptanen beobachtet worden, wie z.B. bei den Reaktionen nach Gl. 8 bzw. 9 [9,10].



dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; R = Alkyl, Phenyl

Wir haben versucht, mit solchen Redoxreaktionen Mo^{II} -Schwefel-Ligand-Komplexe zu erhalten, die auf direktem Weg aus Mo^{II} -Vorstufen wie z.B. $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ bislang nicht zugänglich waren. Als Ausgangskomplex diente zunächst der Mo^0 -Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [11], in dem nacheinander die CH_3CN und PPh_3 -Liganden substituiert werden sollten. Beim Rühren einer THF-Suspension von

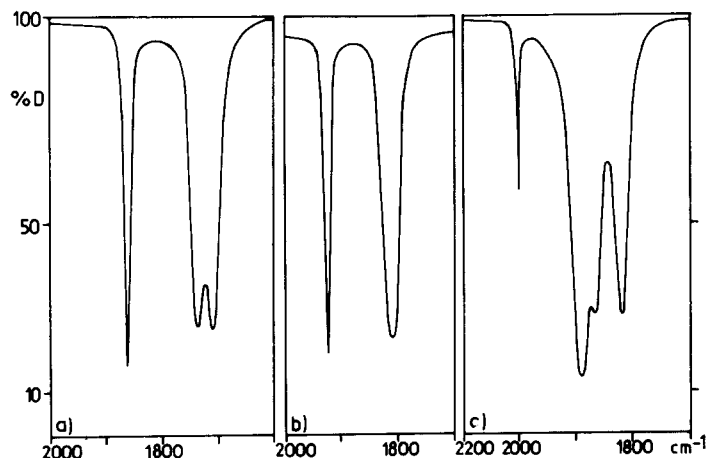
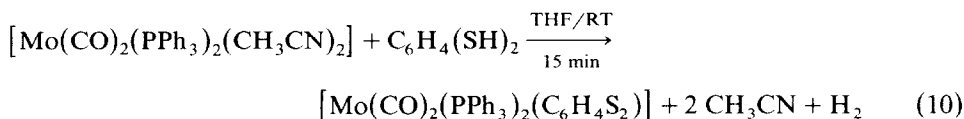


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von (a) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ in DMSO, (b) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ in DMSO, (c) $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ in CH_3CN .

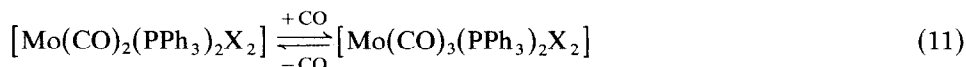
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ und *o*-Benzoldithiol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$, nach Gl. 10 geht $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ in Lösung, wobei Gasentwicklung beobachtet wird.



Innerhalb von 15 min fallen analysenreine, bronzefarbene Kristalle des Mo^{II} -Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ aus der Lösung aus. H_2 wurde volumetrisch bestimmt und gaschromatographisch charakterisiert. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ ist löslich in THF, CH_2Cl_2 sowie Ether und praktisch unlöslich in Alkoholen. Im KBr-IR-Spektrum beobachtet man zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen leicht unterschiedlicher Intensität bei 1945 und 1865 cm^{-1} (Fig. 2), die auf *cis*-ständige Carbonylliganden hinweisen; aus dem Intensitätsverhältnis $I_{\text{sym}}/I_{\text{asym}}$ dieser Banden errechnet sich für die $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppe ein Winkel von ca. 113° [12].

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ lassen sich ausschliesslich die Multiplets der PPh_3 -Protonen bei 7.4 ppm sowie der C_6H_4 -Protonen zwischen 7.0 und 8.1 ppm beobachten, die sich beide überlagern; ein Massenspektrum mit dem Molekülion bei $m/e = 818$ (^{98}Mo) konnte nur durch Felddesorption erhalten werden.

Obwohl in $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ das Molybdän-Zentrum nur sechsfach koordiniert ist und formal 16e-Konfiguration aufweist, erwies es sich als relativ reaktionsinert. Im Gegensatz zu den verwandten 16e-Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die reversibel nach Gl. 11 CO anlagern [13,14], rea-



giert $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ mit CO nicht; auch eine Substitution der PPh_3 -Liganden durch Thioether oder Thiole war bei milden Bedingungen nicht möglich. Erst unter drastischen Bedingungen in siedendem Methoxyethanol liess sich mit dem Na-Salz von *o*-Benzoldithiol nach Gl. 12 eine Reaktion erzwingen, die jedoch zur

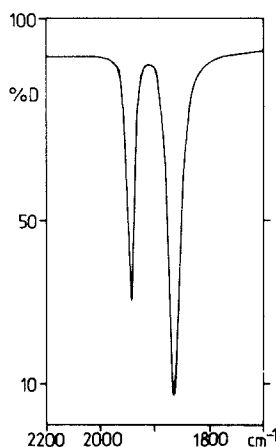
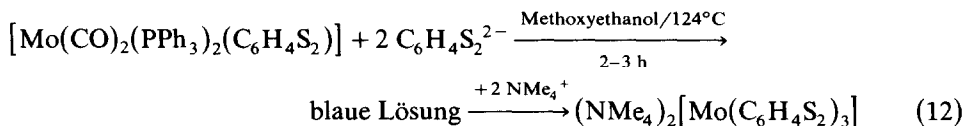


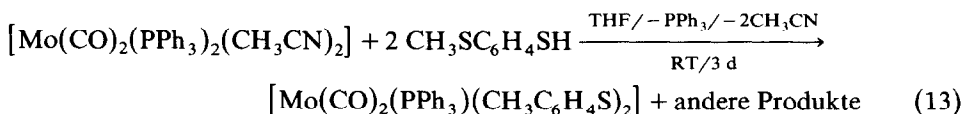
Fig. 2. $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ in KBr.

Oxidation des Mo-Zentrums führt.



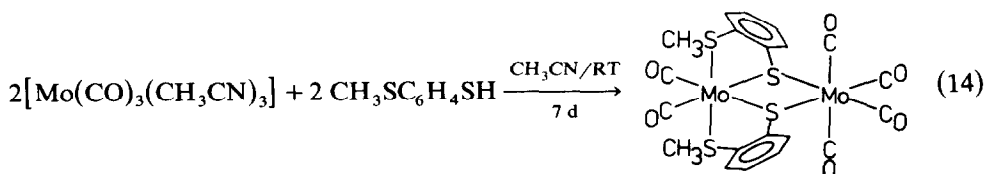
Die zunächst braune Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ und $\text{Na}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2]$ verfärbt sich dabei blau, anfangs noch ungelöster Komplex löst sich langsam vollständig auf und innerhalb von 2–3 h erhält man eine klare, tiefblaue Lösung, deren IR-Spektrum keine $\nu(\text{CO})$ -Banden mehr aufweist. Bei Zugabe von NMe_4Cl fallen aus der Lösung tiefviolette Kristalle aus, die sich elementaranalytisch, IR-spektroskopisch und durch chemische Reaktionen als der Mo^{IV} -Komplex $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$ [15] charakterisieren liessen. Die bei der Oxidation von Mo^{II} zu Mo^{IV} gebildeten Reduktionsprodukte wurden nicht identifiziert.

Die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ mit $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ zu dem 6-fach koordinierten Mo^{II} -Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ gemäss Gl. 10 läuft schon bei RT innerhalb weniger Minuten vollständig ab. Im Gegensatz dazu erfordert die Umsetzung mit dem Methylderivat *o*-Methylthiobenzolthiol, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$, wesentlich längere Reaktionszeiten. Gemäss Gl. 13 erhält man beim Rühren einer



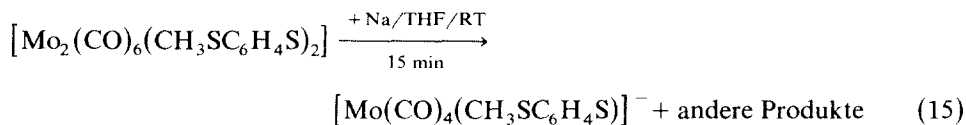
THF-Suspension der Ausgangsverbindung mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ erst nach mehreren Tagen einen gelben Niederschlag des wahrscheinlich 7-fach koordinierten Mo^{II} -Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$. Der Komplex ist jedoch so schwer löslich, dass er sich bislang nur elementaranalytisch und durch sein KBr-IR-Spektrum charakterisieren liess, in dem neben den Absorptionen der PPh_3 - sowie $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$ -Liganden zwei charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1910 und 1800 cm^{-1} auftreten. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhinderte auch weitere Umsetzungen.

Das Ziel, Molybdän-Carbonyl-Komplexe mit einer möglichst hohen Zahl von Schwefel-Koliganden zu erhalten, haben wir nach den wenig erfolgreichen Umsetzungen mit $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ ausserdem mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ zu erreichen versucht. Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ bildeten sich jedoch unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nur Gemische von Komplexen, die sich weder voneinander trennen noch charakterisieren liessen. Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ nach Gl. 14 scheiden sich dagegen aus



der rotbraunen CH_3CN -Reaktionslösung innerhalb von 7 d in 60–70% Ausbeute olivgrüne, nadelförmige Kristalle ab, deren Elementaranalysen und FD-Massenspektrum mit einem einzigen Signal bei $m/e = 674$ (^{98}Mo) auf die Bildung des zweikernigen $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ hinweisen. Die Schwerlöslichkeit dieses Komplexes verhinderte die Aufnahme von ^1H -NMR- wie auch Lösungs-IR-Spektren, das KBr-IR-Spektrum lässt ebenfalls keine weitergehende spektroskopische Charakterisierung zu. Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Fig. 3a) deutet jedoch darauf hin, dass die in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ vorhandenen *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheiten bei der Reaktion nicht erhalten bleiben und lässt sich eher als die Überlagerung der $\nu(\text{CO})$ -Muster von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - und *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheiten interpretieren, die z.B. wie in Gl. 14 vorgeschlagen, miteinander verbrückt sind. Formal kann dabei dem einen Mo-Zentrum die Oxidationsstufe +II, dem anderen die Stufe 0 zugeordnet werden.

Obwohl $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ nur unbefriedigend zu charakterisieren war, erwies es sich als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer Molybdän-Schwefel-Komplexe. Diese Reaktionen lieferten zusätzliche Hinweise darauf, dass $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ "unsymmetrisch" aus $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - sowie $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheiten aufgebaut ist. Bereits wenn man $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ in THF auf 50°C erwärmt, lässt sich IR-spektroskopisch in der Lösung im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein Muster beobachten (Fig. 3b), dass auf ein *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment hinweist. Ausserdem bildet sich bei der Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ mit Natrium in THF schon unter milden Bedingungen nach Gl. 15 rasch das kürzlich von uns beschriebene $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ion [4], das IR-spektroskopisch identifiziert wurde,



und mit PPh_3 in siedendem THF erhält man gemäss Gl. 16 schwerlösliches

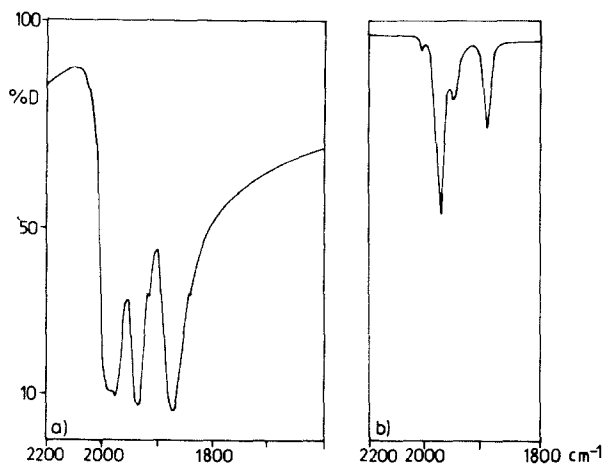
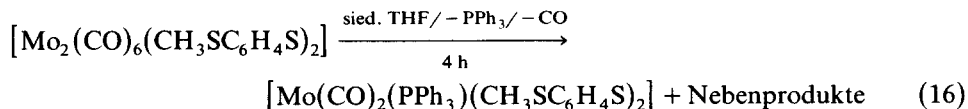
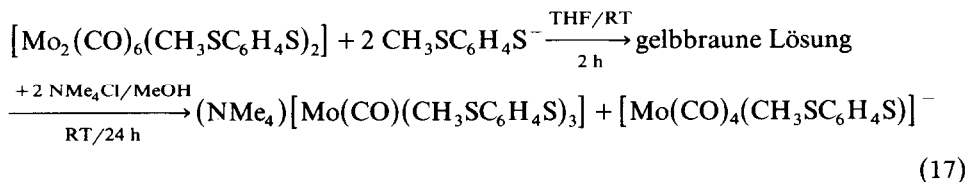


Fig. 3. $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren (a) von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ in KBr und (b) der THF-Lösung, die von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ bei 50°C erhalten wird (THF-Absorptionen kompensiert).

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, das wie oben charakterisiert wurde.

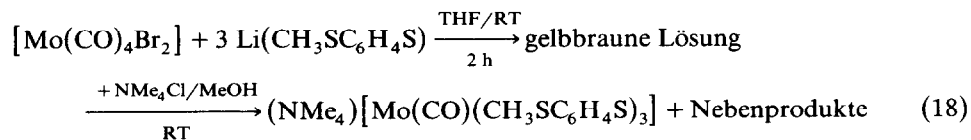


Bei der Umsetzung mit $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ gemäss Gl. 17 entsteht neben dem wiederum gebildeten $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ion schliesslich noch ein weiterer Komplex, der als $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ charakterisiert wurde.



Beim Rühren einer THF-Suspension von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ mit $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ erhält man innerhalb von 2 h eine klare, gelbbraune Lösung, deren IR-Spektrum zahlreiche $\nu(\text{CO})$ -Banden aufweist; sie lassen sich nur bedingt zuordnen, weisen u.a. aber auch wieder auf die Anwesenheit einer $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Spezies hin. Beim Versetzen dieser klaren THF-Lösung mit einer $\text{NMe}_4\text{Cl/MeOH}$ -Lösung fallen gelbbraune Kristalle von $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ aus, und in der Mutterlauge ist IR-spektroskopisch nur noch das $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ion zu beobachten. Da auch die Reaktion nach Gl. 17 unter milden Bedingungen stattfindet und mit einer Ausbeute von insgesamt ca. 70% zu dem Mo^0 -Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ sowie dem Mo^{II} -Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]^-$ führt, liefert sie einen weiteren Hinweis darauf, dass die Ausgangsverbindung $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ zwei verschiedenwertige Mo-Zentren enthält und eine "gemischt-valente" Verbindung darstellt.

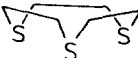
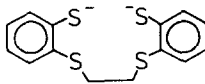
Das isolierte $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ ist löslich in DMSO, DMF und Aceton; beim Auflösen in CH_3CN tritt langsam Zersetzung ein. Im KBr-IR-Spektrum weist es eine tiefliegende $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1775 cm^{-1} auf; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMF-d_6) werden die Protonensignale im korrekten Integrationsverhältnis beobachtet (siehe Tab. 1). $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ liess sich anschliessend auch nach Gl. 18 darstellen, fiel dabei jedoch nur in geringen Ausbeuten und schwer zu reinigender Form an.



$(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ ist unseres Wissens der erste Molybdänmonocarbonylkomplex, der ausschliesslich Schwefel als Koliganden des CO enthält, und stellt somit eine unserer Zielverbindungen dar. Die sehr niedrige $\nu(\text{CO})$ -Frequenz bei 1775 cm^{-1} weist ausserdem auf eine hohe Elektronendichte am Metallzentrum hin, die in der Regel eine Voraussetzung für die Koordination von N_2 darstellt. Trotzdem erfüllte $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ unsere Erwartungen nicht, und alle Versuche, den CO-Liganden durch N_2 zu substituieren, blieben bislang ohne Erfolg. Bei der Photolyse z.B. wird zwar CO abgespalten, eine anschliessende Koordination von N_2 liess sich aber nicht beobachten.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE

Komplex	¹ H-NMR (ppm) ^a	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$ ^f		Masse (M^+) ^j
		In KBr	In Lösg.	
(NMe ₄) ₂ [Mo(CO) ₃ (SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S)]	3.2(24,s) ^b 2.9–1.7(8,m)	1865s 1740s 1700s	1865s ^g 1740s 1710s	–
[Mo(CO) ₃ (TTCN)]	2.6(s) ^b	1915s	1925s ^g	362
TTCN = 		1815s 1785s	1815vs	
(NMe ₄) ₂ [μ -dtt{Mo(CO) ₄ } ₂]	7.55–6.4(8,m) ^c	2000s	2005s ^h	–
dtt ²⁻ = 	3.4(14,s) 3.25(4,s)	1880sh 1860vs 1790vs	1895vs 1870s 1820s	
[Mo(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ (C ₆ H ₄ S ₂)]	8.1–7.0(m) ^d	1945s 1865vs	1945s ⁱ 1865vs	818
[Mo(CO) ₂ (PPh ₃)(CH ₃ SC ₆ H ₄ S) ₂]	–	1910vs 1800vs	–	–
[Mo ₂ (CO) ₆ (CH ₃ SC ₆ H ₄ S) ₂]	–	1985sh 1970vs 1935s 1870s	–	674
(NMe ₄)[Mo(CO)(CH ₃ SC ₆ H ₄ S) ₃]	7.8–6.7(12,m) ^e 3.35(12,s) 2.4(9,s)	1775s	1785s ^h	–

^a Zahlen in Klammern: rel. Intensität; s = Singulett, m = Multipl. ^b In DMSO-*d*₆. ^c In Aceton-*d*₆.

^d In CD₂Cl₂. ^e In DMF-*d*₇. ^f vs = very strong, s = strong, sh = shoulder. ^g In DMSO. ^h In CH₃CN. ⁱ In THF. ^j *m/e* (FD-massenspektroskopisch) für ⁹⁸Mo.

Die wichtigsten charakteristischen spektroskopischen Daten der Komplexe sind der Übersichtlichkeit halber in Tab. 1 noch einmal zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und soweit möglich IR-spektroskopisch verfolgt; Lösungsmittelabsorptionen wurden dabei kompensiert. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR 16; ¹H-NMR: JEOL INM-PXM; MS: Varian MAT 212. Die Ausgangsverbindungen [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃] [5], [Mo(CO)₂(PPh₃)₂(CH₃CN)₂] [11], [MoCl₃(THF)₃] [16], [Mo(CO)₄(norbornadien)] [17], [Mo(CO)₄(C₆H₅SC₂H₄SC₆H₅)] [18], [Mo(CO)₄Br₂] [19], C₆H₄(SH)₂ [20], CH₃SC₆H₄SH [21] und dtt-H₂ [22] wurden nach loc. cit. dargestellt. HSC₂H₄SC₂H₄SH (tech.) wurde von der Fa. EGA-Chemie bezogen und destillativ gereinigt.

Synthesen

 $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$

6.06 g (20 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ und 6 g (20 mmol) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ werden in 120 ml CH_3CN 5 h bei RT gerührt, wobei gelbes $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ ausfällt. Nach Kühlen auf -20°C , Abfiltrieren des Niederschlags, Waschen mit 3×30 ml THF und Trocknen in Vakuum erhält man 9.12 g $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$, (95% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 37.55; H, 6.66; N, 5.84. $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3\text{Mo}$ (480.55) ber.: C, 37.49; H, 6.71; N, 5.83%.

 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$

8.64 g (18 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ werden in 150 ml CH_3CN suspendiert und mit 3.4 g (18.1 mmol) 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ 15 min bei RT gerührt. Das ausgefallene blassgelbe $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ wird abfiltriert, durch Waschen mit 5×40 ml MeOH von NMe_4Br befreit und getrocknet. Ausbeute: 6.35 g (98% d. Th. bez. auf $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 30.11; H, 3.31. Molmasse: 362 (^{98}Mo) (FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_3\text{Mo}$ (360.31) ber.: C, 30.25; H, 3.36%.

1,4,7-Trithiacyclononan (TTCN)

Ein Gemisch von 6 g (16.7 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ und 5 g (16.7 mmol) $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ wird in 50 ml DMSO 2 d bei RT gerührt und anschließend mit 3×100 ml Et_2O ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Extrakten wird Et_2O im Vakuum bei RT abkondensiert und das im zurückbleibenden DMSO gelöste TTCN mit 200 ml H_2O ausgefällt, abfiltriert und aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute: 1.8 g (60% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 40.02; H, 6.67. Molmasse: 180 (EI-massenspektroskopisch). $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ (180.35) ber.: C, 39.96; H, 6.71%. Bei der Et_2O -Extraktion bleibt das erneut gebildete $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ als hochviskoser, gelber Brei zurück; 1 h Rühren mit 80 ml CH_3CN liefert 6.73 g kristallines $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]$ (84% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$).

 $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$

Eine Lösung von 225 mg (0.54 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ und 96 mg (0.54 mmol) TTCN in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei RT 72 h gerührt. Dabei fällt $[\text{MoCl}_3(\text{TTCN})]$ als rotbrauner mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 180 mg (87% d. Th. bez. auf $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 18.77; H, 3.13. Molmasse: 383 (^{98}Mo ; ^{35}Cl) (FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{S}_3\text{Mo}$ (382.64) ber.: C, 18.83; H, 3.16%.

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

(a) Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5)]$. Zu 800 mg (1.76 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5)]$ in 20 ml THF gibt man eine Lösung von 273 mg (0.88 mmol) dtd- H_2 und 0.88 mmol NMe_4OH in 30 ml MeOH/10 ml THF. Nach 30 min Rühren und 12 h Stehen bei RT filtriert man von etwas flockigem Niederschlag ab

und versetzt das Filtrat mit 40 ml Petrolether. Aus der leicht getrübbten, gelbbraunen Lösung kristallisieren grosse sternförmige, gelbbraune Kristalle aus. Nach 24 h dekantiert man das Lösungsmittel ab, wäscht die Kristalle mit 3×10 ml THF und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 550 mg $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ (86% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5)]$).

(b) Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{norbornadien})]$. Nach der gleichen Arbeitsvorschrift wie bei (a) wurden aus 640 mg (2,13 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{norbornadien})]$ 620 mg $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dtd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$ (66.5% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$) erhalten.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.32; H, 4.26; N, 3.25. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}_2$ (872.75) ber.: C, 41.29; H, 4.16; N, 3.21%.

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$

Zu einer Lösung von 285 mg (2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ in 40 ml THF gibt man 1.52 g (2 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3\text{CN}]_2$ und rührt 15 min bei RT. Es bilden sich unter Gasentwicklung eine rotorange Lösung und ein bronzefarbener kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit 3×10 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Durch Einengen der Lösung auf 20 ml und Kühlen auf -20°C lässt sich eine weitere Menge der Substanz erhalten. Ausbeute: 820 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ (50% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 64.66; H, 4.22. Molmasse: 818 (^{98}Mo) (FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Mo}$ (816.76) ber.: C, 64.70; H, 4.20%.

$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$

Zu einer Suspension von 340 mg (0.42 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ in 30 ml Methoxyethanol gibt man 156 mg (0.84 mmol) $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ in 3 ml MeOH. Das Gemisch wird solange unter Rückfluss erhitzt bis alles $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ gelöst ist (3–4 h). Die resultierende tiefblaue Lösung wird filtriert und mit 92 mg (0.84 mmol) NMe_4Cl in 10 ml MeOH versetzt. Die ausgefallenen violetten Kristalle werden abfiltriert, mit 3×5 ml MeOH und 3×5 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 200 mg $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$ (72% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 47.06; H, 5.51; N, 4.21. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_6\text{Mo}$ (664.96) ber.: C, 46.96; H, 5.47; N, 4.21%.

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

290 mg (0.38 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ werden mit 120 mg (0.77 mmol) $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ in 20 ml THF bei RT gerührt. Nach 3 Tagen wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit 3×10 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 80 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ (29% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.27; H, 4.16. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (724.76) ber.: C, 56.35; H, 4.03%.

$[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

5.28 g (20 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden durch 5 h Kochen am Rückfluss in 50 ml CH_3CN in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ überführt. Zu dieser Lösung gibt man 3.12 g (20 mmol) $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$, rührt kurz um und lässt die tiefbraune Lösung bei RT stehen. Im Verlauf einer Woche fallen gelbgrüne Kristalle aus. Man filtriert ab, wäscht

zunächst mit 2×15 ml CH_3CN , dann solange mit 10 ml Portionen THF, bis die Waschlösung eine hellgelbe Farbe besitzt und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 4.32 g $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ (64.5% d. Th. bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 35.83; H, 2.03. Molmasse: 674 (^{98}Mo) (FD-massenspektroskopisch). $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_4\text{Mo}_2$ (670.46) ber.: C, 35.84; H, 2.11%.

$(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$

Zu einer Lösung von 245 mg (1.58 mmol) $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ in 20 ml THF gibt man 1 ml einer 1.6 M Lösung von BuLi in n-Hexan. Nach der Zugabe von 530 mg (0.7 mmol) $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ wird 2 h bei RT gerührt und anschliessend filtriert. Das rotbraune Filtrat wird mit 173 mg (1.58 mmol) NMe_4Cl in 10 ml MeOH versetzt. Nach der Zugabe von 30 ml Et_2O fallen innerhalb von 24 h orange Kristalle aus der Lösung aus. Diese werden abfiltriert, mit 4×15 ml MeOH und 3×10 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 380 mg $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ (73% d. Th. bez. auf $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 47.28; H, 5.11; N, 2.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NOS}_6\text{Mo}$ (663.86) ber.: C, 47.04; H, 5.01; N, 2.11%.

Dank

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

Literatur

- 1 (a) D. Sellmann und W. Reisser, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1268; (b) E.I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem., 22 (1977) 1.
- 2 C.D. Garner, Coord. Chem. Rev., 37 (1981) 117.
- 3 (a) A. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab., 28 (1980) 452; (b) K.B. Swedo und J.H. Enemark, J. Chem. Educ., 56(1979) 70; (c) vergl. dazu auch das soeben publizierte $(\text{NEt}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$ B. Zhuang, J.W. McDonald, F.A. Schultz und W.E. Newton, Organometallics, 3 (1984) 943.
- 4 D. Sellmann und J. Schwarz, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 343.
- 5 B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, Inorg. Chem., 2 (1963) 1023.
- 6 W.N. Setzer, C.A. Ogle, G.S. Wilson und R.S. Glass, Inorg. Chem., 22 (1983) 266.
- 7 W.A. Schenk und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 416 (1975) 311.
- 8 R.S. Glass, G.S. Wilson und W.N. Setzer, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5068.
- 9 D.A. Brown, W.K. Glass und C. O'Daly, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1311.
- 10 J. Chatt, J.P. Lloyd und R.L. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 565.
- 11 H. Friedel, I.W. Renk und H. tom Dieck, J. Organomet. Chem., 26 (1971) 247.
- 12 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber., 99 (1966) 3721.
- 13 M.G.B. Drew, J.B. Tomkins und R. Colton, Aust. J. Chem., 23 (1970) 2517.
- 14 (a) R. Colton, G.R. Scollary und I.B. Tomkins, Austr. J. Chem., 21 (1968) 15; (b) M.W. Anker, R. Colton und I.B. Tomkins, Austr. J. Chem., 21 (1968) 1159; (c) J.R. Moss und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. (A), (1970) 595.
- 15 D. Sellmann und L. Zapf, Z. Naturforsch., im Druck.
- 16 M.W. Anker, J. Chatt, G.J. Leigh und A.G. Wedd, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 2639.
- 17 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 18 J.A. Connor und G.A. Hudson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 1025.
- 19 R. Colton und I.B. Tomkins, Austr. J. Chem., 19 (1966) 1143.
- 20 J. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 471.
- 21 D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 190.
- 22 D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1026.