

nung des Solvens sublimierte **6** bei  $100^{\circ}\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$  mbar; farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 102^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute 33%.

Eingegangen am 4. Februar,  
veränderte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1655]

- [1] C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 1.
- [2] C. Habben, A. Meller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1022.
- [3] Systematischer Name von **6**: 2,3,5,6,8,8,10,10-Octamethyl-4-phenyl-9,11-dithia-1,3,5,7-tetraaza-8,10-disila-2,4,6-triboratricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undecan.
- [4] H. Nöth, R. Staudigl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 813.
- [5] W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1388.
- [6] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 51, Borverbindungen Teil 17*, Springer, Berlin 1978.
- [7] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 692.
- [8] NMR, Bruker AM 250, <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta = 0.38$  (s, B-CH<sub>3</sub>, 6 H), 0.53 (s, Si-CH<sub>3</sub>, 6 H), 0.61 (s, Si-CH<sub>3</sub>, 6 H), 2.76 (s, N-CH<sub>3</sub>, 6 H), 7.25–7.42 (br., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 5 H). – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta = 1.21$  (B-CH<sub>3</sub>), 5.30 (Si-CH<sub>3</sub>), 6.83 (Si-CH<sub>3</sub>), 31.81 (N-CH<sub>3</sub>), 127.21–127.85, 133.86–142.81 (B-C/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- [9] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.

## Synthese und Kristallstruktur von $\mu$ -Thiobis[tris(diethyldithiocarbamato)molybdän(IV)]-Toluol **1**: einer Verbindung mit der seltenen Mo-S-Mo-Einheit

Von Khalid S. Jasim, Chung Chieh\* und Thomas C. W. Mak

Das Interesse an Molybdän-haltigen Enzymen hat intensive Untersuchungen von Schwefel-haltigen Molybdänverbindungen angeregt; häufig wurden Einheiten wie Mo<sub>2</sub>( $\mu_2$ -S)<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_2$ -S)<sub>3</sub> und Mo<sub>4</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>4</sub> in Halogenid-, Cyanid-, Dithiocarbamat(dtc)- und Dithiophosphatkomplexen gefunden<sup>[1–3]</sup>. Während es zahlreiche Komplexe mit der Mo-O-Mo-Einheit gibt, z. B. **1**<sup>[4]</sup>, war unseres Wissens nur ein Komplex mit einem Sulfidoliganden bekannt, der zwei Mo<sup>IV</sup>-Atome verbrückt, und zwar **2**<sup>[5]</sup>.



1

2

Wir berichteten bereits darüber, daß eine Lösung von [Mo(CO)<sub>6</sub>] **1** und Tetraethylthiuramdisulfid in Toluol beim längeren Erhitzen unter Rückfluß in inerter Atmosphäre den Cuban-ähnlichen Komplex **3**<sup>[2]</sup> bildet, jedoch nach nur 3 h die Verbindung [Mo<sub>2</sub>(dtc)<sub>6</sub>]<sup>6+</sup> isoliert werden kann. Wenn man diese luftempfindliche Verbindung in Toluol löst und unter Rühren bei 295 K Luft einleitet, entsteht die Titelverbindung **4**.



3

4

Die IR-, NMR- und UV/VIS-Spektren von **4** unterscheiden sich von denen des Ausgangsmaterials. Die scharfe IR-Bande bei  $603\text{ cm}^{-1}$  neben einer starken  $\nu(\text{CS})$ -Bande bei  $581\text{ cm}^{-1}$  kann in Analogie zur entsprechenden Bande in **2** ( $620\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> und der  $\mu$ -Oxo-Bande in **1** ( $665\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>  $\nu_{as}(\text{Mo-S-Mo})$  zugeordnet werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

[\*] Prof. Dr. C. Chieh, Dr. K. S. Jasim  
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry  
University of Waterloo  
Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1  
Prof. Dr. T. C. W. Mak  
The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, New Territories

trum von **4** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ergab, daß alle dtc-Liganden äquivalent sind:  $\delta = 0.90$  ( $J = 8\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>), 3.35 (CH<sub>2</sub>). **4** weist im UV/VIS-Bereich fünf Banden auf:  $\lambda = 526\text{ w}$ , 461 ( $\varepsilon = 13\,840$ ), 405 (14026), 375 (240), 280 nm (39710). Die beiden schwachen Banden könnten durch d-d-Übergänge, die anderen durch Charge-Transfer zustandekommen.

[Mo(CO)<sub>6</sub>] reagiert in Toluol bei 295 K nicht mit Tetraethylthiuramdisulfid. Beim Rückfluß erhitzen an Luft entstand [Mo(dtcs)<sub>6</sub>]. Für die Bildung der Titelverbindung **4** (Hauptprodukt, 60% Ausbeute) scheint die Reaktion über [Mo<sub>2</sub>(dtcs)<sub>6</sub>] wesentlich zu sein. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von [Mo<sub>2</sub>(dtcs)<sub>6</sub>] in Chloroform wurde nicht **4** erhalten, sondern es entstanden die Komplexe **5** und **6**<sup>[7]</sup>, die ebenfalls vollständig charakterisiert werden konnten. Zwischen dem Lösungsmittel Chloroform und den Molybdändithiocarbamaten fanden Redoxreaktionen statt; die Mo-S-Mo-Einheit in **4** bildet sich anscheinend nur im inerten Toluol als Lösungsmittel.



5

6

Verbindung **4** ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in Benzol und Toluol, aber sehr gut löslich in chlorierten Solventien wie Chloroform. Die durch langsames Eindunsten einer Lösung in Toluol erhaltenen schwarzen Kristalle von **4** wurden an der Luft schnell amorph und verloren ihr Kristallsolvans, doch wiesen die Proben im IR-Spektrum sämtlich Banden des solvatisierenden Toluols auf ( $700, 739, 1003\text{ cm}^{-1}$ ). Ein frisch hergestellter Kristall blieb in einer 0.5 mm-Lindemann-Glaskapillare in einer Toluol-Atmosphäre während der Dauer einer Röntgen-Strukturanalyse stabil<sup>[8]</sup>.

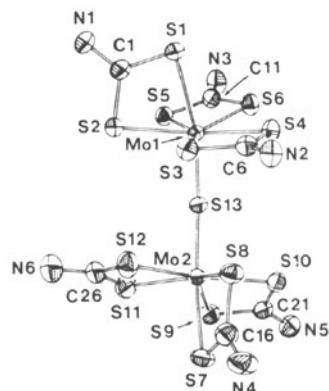


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von [Mo<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> **4** im Kristall; Ethylgruppen und Toluol sind weggelassen. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub>/*c*,  $a = 12.360(4)$ ,  $b = 26.000(7)$ ,  $c = 17.122(5)\text{ Å}$ ,  $\beta = 92.42^\circ$ ,  $Z = 4$ . Verfeinerung bis  $R = 0.063$  mit 8851 beobachteten Mo-Kα-Daten [8].

Abbildung 1 zeigt ausschnittweise die Struktur von **4** im Kristall. Die beiden siebenfach koordinierten Mo<sup>IV</sup>-Zentren haben die bevorzugte pentagonal-bipyramidal Geometrie. Die Mo-S(dtcs)-Bindungslängen betragen 2.496(2)–2.570(2) Å; dabei sind die axialen Bindungen am längsten. Die Mo-S-Mo-Einheit weist Bindungslängen von 2.187(1) und 2.194(1) Å und einen Winkel von  $157.2^\circ$  auf; die Werte für **2** sind 2.173(1) Å (symmetrisch) bzw.  $169.5^\circ$ <sup>[5]</sup>. Die kurzen Mo-S-Abstände im Mo-S-Mo-System von **4** sind Mehrfachbindungsanteilen zugeschrieben worden:



Die Unterschiede der Mo-S-Bindungslängen in 4 und 2 beruhen vermutlich auf der verschiedenen starken Abweichung der Mo-S-Mo-Einheiten, denn die Mo-Atome haben in beiden Verbindungen die gleiche Oxidationszahl (+4).

Obwohl die Symmetrie des Moleküls nicht von der Raumgruppe diktiert wird, nähert sie sich der Punktgruppe  $C_2$  mit einer zweizähligen Achse durch S(13) und den Mittelpunkt der Linie zwischen S(3) und S(12) (Abb. 1). Die Gesamtgeometrie ist die gleiche wie beim Kation von 1, das jedoch gemischvalentes Mo enthält und dessen Brücke fast linear ist ( $\text{Mo-O-Mo} = 175.7^\circ$ )<sup>[4]</sup>.

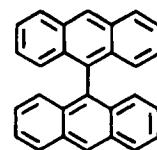
Eingegangen am 4. Februar,  
ergänzte Fassung am 5. Mai 1986 [Z 1654]

CAS-Registry-Nummern:

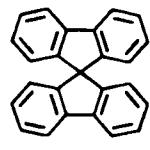
4: 103004-17-7 /  $[\text{Mo}_2(\text{dtc})_6]$ : 103004-18-8.

- [1] A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, C.-S. Nie, E. Diemann, H. Bögge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, S. Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2872; F. A. Cotton, M. P. Diebold, Z. Dori, R. Llusa, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6735.
- [2] T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Angew. Chem.* 96 (1984) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 391; *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1587.
- [3] Y. Jian, A. Tang, R. Hoffmann, J. Huang, J. Lu, *Organometallics* 4 (1985) 27.
- [4] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1262; C. D. Garner, N. C. Howlander, F. E. Mabbs, A. T. McPhail, K. D. Onan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 962; D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* 26 (1979) 301.
- [5] A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem.* 81 (1969) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 753; M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1213.
- [6] D. A. Brown, W. K. Glass, K. S. Jasim, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L97.
- [7] K. S. Jasim, C. Chieh, T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 15 (1985) 403; T. C. W. Mak, S. P. So, C. Chieh, K. S. Jasim, *J. Mol. Struct.* 127 (1985) 375.
- [8] Zwei Methyl-C-Atome von zwei verschiedenen Liganden zeigen zweifache Fehlordnung. Das Toluolmolekül ist ebenfalls fehligedordnet; die meisten seiner Reflexe werden dem Benzolring in zwei Lagen zugeschrieben, die jeweils mit halbem Gewicht eingehen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggeneistein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51900, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kennzeichnend für den neuen Wirttyp sind scherenförmige Molekülgestalt und das Fehlen funktioneller Gruppen wie in den Verbindungen 1 und 2<sup>[2]</sup>; in den früher von uns beschriebenen Koordinatoclathratbildnern<sup>[3]</sup> sind funktionelle Gruppen dagegen unerlässlich. Die Bindung von Gastmolekülen im Kristallgitter von 1 wie von 2 kann daher nur durch „Vergatterung“ (Clathratbildung im ursprünglichen Sinn)<sup>[11]</sup> erfolgen. Für mögliche Einschlußselektivitäten dürfte die räumliche Abstimmung zwischen Wirt- und Gastmolekül maßgebend sein.



1



2

Offenbar verfügen 9,9'-Bianthryl 1 und 9,9'-Spirobifluoren 2 über einen so günstigen Molekülbau, daß sie im Kristallgitter isomere und homologe Kohlenwasserstoffe, aber auch andere ungeladene organische Moleküle, mit hoher Selektivität einschließen. Durch einfaches Umkristallisieren von 1 oder 2 aus den Gastverbindungen können selektiv die in Tabelle 1 aufgelisteten Einschlußverbindungen erhalten werden. Den Polaritätsverhältnissen der Wirtverbindungen 1 und 2 entsprechend ist der Einschluß von aprotischen und relativ unpolaren Gastmolekülen die Regel, darunter alicyclischen Kohlenwasserstoffen, einfachen Arenen und Heterocyclen.

Die unerwartete thermische Stabilität einiger der Einschlußverbindungen aus Kohlenwasserstoffen als Wirt- und als Gastkomponente<sup>[11]</sup> (z. B.  $1 \cdot C_6H_6$ , Zers.  $> 85^\circ\text{C}$  bei

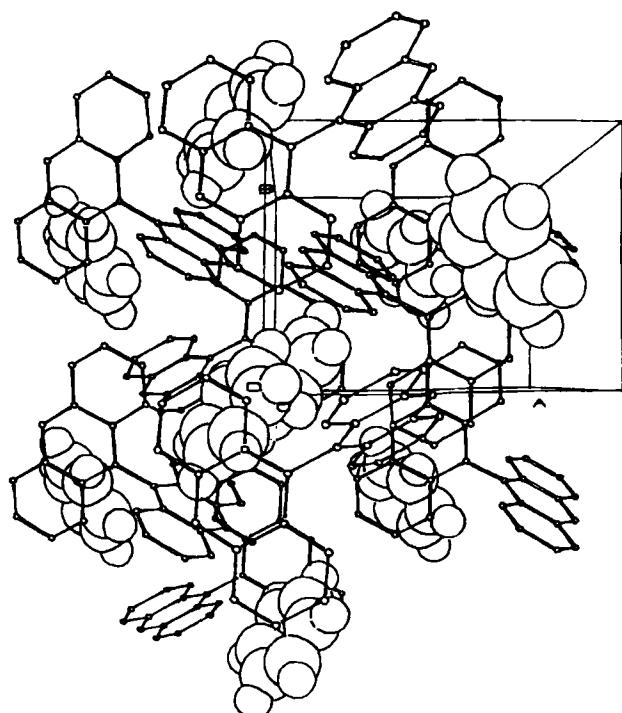


Abb. 1. Kristallpackung von  $1 \cdot C_6H_6$ . Projektion entlang der  $c$ -Achse. Wirtverbindung 1 in Kugelstab-, Gastverbindung Benzol in Kalotten-Darstellung. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome des Wirtmoleküls weggelassen. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 1: Anthryl-C—C 1.340–1.434, Mittel 1.395(32); Bianthryl-C—C 1.480. Winkel zwischen den besten Ebenen [ $^\circ$ ] in  $1 \cdot C_6H_6$ : Anthracen-A/-B 85.5, Anthracen-A/Benzol 48.2, Anthracen-B/Benzol 49.2.

## Selektiver Einschluß und Trennung von isomeren und homologen Kohlenwasserstoffen durch Kohlenwasserstoff-Wirtgitter\*\*

Von **Edwin Weber\***, **Jochen Ahrendt**, **Mátyás Czugler** und **Ingeborg Csöregi**

**Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet**

Kristalline Einschlußverbindungen, die nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, sind kaum bekannt<sup>[1]</sup>. Wir fanden jetzt einen neuen Typ von Wirtverbindungen, die solche „Kristalleinschlüsse“ in vielen Fällen und mit hohen Selektivitäten ermöglichen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. E. Weber, Dr. J. Ahrendt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. M. Czugler  
Central Research Institute for Chemistry  
Hungarian Academy of Sciences  
P.O. Box 17, H-1525 Budapest 114 (Ungarn)

Dr. I. Csöregi  
Arrhenius Laboratory, Department of Structural Chemistry  
University of Stockholm  
S-10691 Stockholm (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.