

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, XXXI¹⁾**Racemisierung und Epimerisierung als Folge der Rotation um die S₂C–NR₂-Bindung in Dithiocarbamato-Komplexen**

Henri Brunner*, Thomas Burgemeister und Joachim Wachter

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

Eingegangen am 25. März 1975

Dithiocarbamato-Komplexe des Typs 1 und 2 mit zwei verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom sind chiral. Die bei tiefen Temperaturen ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Isomeren racemisieren bzw. epimerisieren bei Raumtemperatur infolge Rotation um die S₂C–NR₂-Bindung. Metallzentrierte Umlagerungen sind nicht zu beobachten.

Optically Active Transition Metal Complexes, XXXI¹⁾**Racemization and Epimerization as a Consequence of the Rotation Around the S₂C–NR₂ Bond in Dithiocarbamato Complexes**

Dithiocarbamato complexes of the type 1 and 2 with two different substituents at the nitrogen atom are chiral. The isomers, which can be identified at low temperatures by ¹H n.m.r. spectroscopy, racemize or epimerize at room temperature as a consequence of a rotation around the S₂C–NR₂ bond. Metal-centered rearrangements are not observed.

In Dithiocarbamato-Metallkomplexen^{2–4)} können durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie drei Arten von Prozessen verfolgt werden: metallzentrierte Umlagerungen, Rotationen um die S₂C–NR₂-Bindung und Rotationen um C–C-Bindungen innerhalb der Reste R. Die Umlagerungen am Metallatom wurden insbesondere an oktaedrischen Komplexen eingehend untersucht^{5–21)}. Sie erfolgen nach einem trigonalen Twist-

¹⁾ XXX. Mitteil.: S. J. La Placa, I. Bernal, H. Brunner und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **87**, 379 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 353 (1975).

²⁾ D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.* **11**, 233 (1970).

³⁾ N. Serpone und D. G. Bickley, *Progr. Inorg. Chem.* **17**, 391 (1972).

⁴⁾ G. D. Thorn und R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, New York, N. Y. 1962.

⁵⁾ L. H. Pignolet und R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1791 (1970).

⁶⁾ L. H. Pignolet, R. A. Lewis und R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 360 (1971).

⁷⁾ M. C. Palazzotto und L. H. Pignolet, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 6.

⁸⁾ L. H. Pignolet, R. A. Lewis und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **11**, 99 (1972).

⁹⁾ D. J. Duffy und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **11**, 2843 (1972).

¹⁰⁾ L. H. Pignolet, D. J. Duffy und L. Que jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 295 (1973).

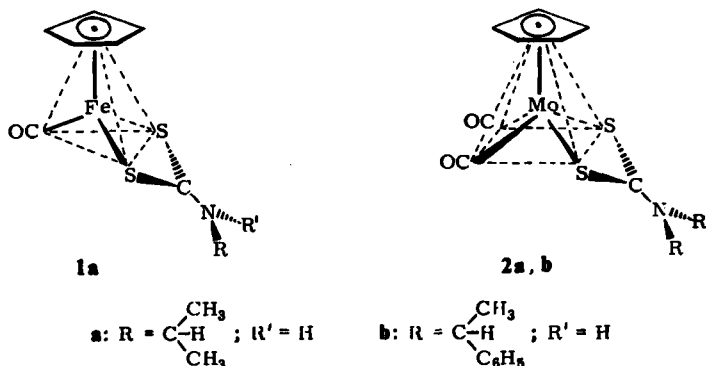
¹¹⁾ L. Que jr. und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **13**, 351 (1974).

¹²⁾ D. J. Duffy und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **13**, 2045 (1974).

¹³⁾ M. C. Palazzotto, D. J. Duffy, B. L. Edgar, L. Que jr. und L. H. Pignolet, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4537 (1973).

¹⁴⁾ L. R. Gahan, J. G. Hughes und M. J. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2271 (1974).

Mechanismus⁶⁻¹³⁾ und sind in vielen Fällen rascher als Rotationen um die S_2C-NR_2 -Bindung^{6-12, 22)}. Behinderte Rotation in den Alkylresten des Dithiocarbamato-Liganden wurde bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen an Komplexen mit sperrigen Alkylsubstituenten beobachtet^{11, 13, 19, 23, 24)}.



Führt man in Dithiocarbamato-Komplexe des Typs 1 und 2²⁵⁻²⁷⁾ am Stickstoffatom verschiedene Reste ein ($R \neq R'$), so ergeben sich infolge der Planarität des Dithiocarbamat-Liganden chirale Moleküle mit Asymmetriezentren an den Metallatomen.

Sowohl metallzentrierte Umlagerungen (z. B. Drehung des Dithiocarbamat-Liganden um die Metall- S_2C-NR_2 -Achse), als auch Rotationen um die S_2C-NR_2 -Bindung führen zur Racemisierung. Da sich die Konfiguration am Metallatom in Verbindungen des Typs 1 als sehr stabil, in Verbindungen des Typs 2 dagegen als sehr labil erwiesen hat^{28, 29)}, sollte durch Untersuchung der ¹H-NMR-Koaleszenz diastereotoper Gruppen eine Entscheidung über die relativen Geschwindigkeiten der metallzentrierten Umlagerung und der Rotation um die S_2C-NR_2 -Achse in den Eisen- und Molybdän-Komplexen 1 und 2 möglich sein.

¹⁵⁾ B. F. G. Johnson, K. H. Al-Obaidi und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1668.

¹⁶⁾ R. Davis, M. N. S. Hill, C. E. Holloway, B. F. G. Johnson und K. H. Al-Obaidi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 994.

¹⁷⁾ E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **12**, 1963 (1973).

¹⁸⁾ E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **13**, 1011 (1974).

¹⁹⁾ A. N. Bhat, R. C. Fay, D. F. Lewis, A. F. Lindmark und S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **13**, 886 (1974).

²⁰⁾ D. J. Cole-Hamilton und T. A. Stephenson, *J. C. S. Dalton* **1974**, 754.

²¹⁾ W. G. Kita, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, *J. C. S. Chem. Commun.* **1971**, 420.

²²⁾ B. L. Edgar, D. J. Duffy, M. C. Palazzotto und L. H. Pignolet, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1125 (1973).

²³⁾ R. M. Golding, P. C. Healy, P. W. G. Newman, E. Sinn und A. H. White, *Inorg. Chem.* **11**, 2455 (1972).

²⁴⁾ T. Tanaka und N. Watanabe, *Org. Magn. Reson.* **6**, 165 (1974).

²⁵⁾ F. A. Cotton und J. A. McCleverty, *Inorg. Chem.* **3**, 1398 (1964).

²⁶⁾ W. K. Glass und A. Shiels, *J. Organomet. Chem.* **67**, 401 (1974).

²⁷⁾ E. W. Abel und M. O. Dunster, *J. C. S. Dalton* **1973**, 98.

²⁸⁾ K. W. Barnett und D. W. Slocum, *J. Organomet. Chem.* **44**, 1 (1972).

²⁹⁾ H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* **56**, 67 (1975).

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Um neben dem H-Atom die Substituenten Isopropyl bzw. (S)-1-Phenyläthyl am N-Atom einzuführen, wurden zunächst Isopropylamin bzw. (S)-(-)-1-Phenyläthylamin mit CS₂ bzw. CS₂/NaOH umgesetzt. Die dabei entstehenden Dithiocarbamatsalze reagieren mit C₅H₅Fe(CO)₂Cl bzw. C₅H₅Mo(CO)₃Cl unter Bildung der Komplexe **1a**, **2a** bzw. **2b**, die den Dithiocarbamat-Liganden als Chelat-Liganden enthalten²⁵⁻²⁷. Sie lassen sich durch Säulenchromatographie und Hochvakuumsublimation reinigen. Bei der Umsetzung von C₅H₅Fe(CO)₂Cl mit Na-Isopropylidithiocarbamat entstehen außerdem größere Mengen des Komplexes C₅H₅Fe(CO)₂SC(S)NHCH(CH₃)₂, in dem der Dithiocarbamat-Ligand nur eine Koordinationsstelle am Eisen besetzt³⁰.

Die ν_{CO} -, ν_{CN} - und ν_{NH} -Schwingungen der Komplexe **1a**, **2a** und **2b** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In den Massenspektren treten die Molekül-Ionen und die durch Abspaltung von ein bzw. zwei CO-Gruppen entstehenden Fragmente auf (Tab. 2).

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a** und **2b** in KBr.
 ν_{CO} -, ν_{CN} - und ν_{NH} -Schwingungen in cm⁻¹

	ν_{CO}	ν_{CN}	ν_{NH}
1a	1932 vs	1515 s	3281 s
2a	1950, 1859 vs	1502 s	3346 s
2b	1940, 1840 vs	1496 vs	3340 vs

Tab. 2. Massenspektren^{a, b)} der Verbindungen **1a**, **2a** und **2b**. m/e -Werte (rel. Int. %)

	(M) ⁺	(M - CO) ⁺	(M - 2CO) ⁺	(C ₅ H ₅ Me) ⁺	(Me) ⁺
1a	283 (28)	255 (100)	— —	121 (70)	56 (41)
2a	353 (28)	325 (10)	297 (100)	163 (8)	— —
2b	415 (30)	387 (12)	359 (100)	163 (4)	— —

^{a)} Bezogen auf ⁹⁸Mo bzw. ⁵⁶Fe.

^{b)} (M)⁺ = Molekül-Ion, Me = ⁹⁸Mo bzw. ⁵⁶Fe.

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In den Raumtemperaturspektren der Isopropylverbindungen **1a** und **2a** findet man neben den Signalen für den C₅H₅-Liganden, die NH- und CH-Gruppen nur ein Dublett für die beiden diastereotopen Methylgruppen. Das Raumtemperaturspektrum der 1-Phenyläthyl-Verbindung **2b** enthält für die beiden Diastereomeren, die sich in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden, nur jeweils 1 Signal bzw. 1 Signalgruppe für die C₅H₅-, NH-, CH- und CH₃-Protonen (Tab. 3). Die Signalintensitäten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

³⁰⁾ C. O'Connor, J. D. Gilbert und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1969, 84.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{a)} in τ -Werten der Komplexe **1a**, **2a** und **2b** bei 38°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

	CH_3 ($J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$)	CH	C_5H_5	NH	C_6H_5
1a ^{b)}	$^29.19$ (6)	$^m5.93$	$^15.65$	2.80	—
2a ^{b)}	$^29.19$ (6)	$^m5.86$	$^14.89$	2.36	—
2b ^{c)}	$^29.04$ (6.5)	^{d)}	$^15.05$	3.66	^{d)}

^{a)} Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; m = Multipllett. Ziffern in Klammern: Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} Dioxan als Locksignal.

^{c)} TMS als Locksignal.

^{d)} Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen bzw. anderen Signalen.

Beim Abkühlen tritt in allen Fällen Linienverbreiterung und Aufspaltung ein. In den Spektren der Isopropylverbindungen **1a** und **2a** erscheinen 2 Dubletts für die diastereotopen Methylgruppen; im Spektrum der (*S*)-1-Phenyläthyl-Verbindung **2b** sind bei -26°C zwei Cyclopentadienyl-Signale und zwei Methyl-Dubletts vorhanden, die den beiden Diastereomeren A und B zuzuordnen sind. Aus den Integralen ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis A/B von 59/41. Beim Aufwärmen verbreitern sich die Signale und es kommt zur Koaleszenz, die bei **1a** und **2a** auf eine Umwandlung der Enantiomeren sowie bei **2b** auf eine Umwandlung der beiden Epimeren zurückzuführen ist.

Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien für diese Prozesse wurden folgende Parameter ermittelt: T_c = Koaleszenztemperatur; b_E = Eigenbreite; $\Delta\nu$ = chemische Verschiebung (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert); K = Gleichgewichtskonstante und k = Geschwindigkeitskonstante. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung läßt sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie berechnen³¹⁻³³⁾ (Tab. 4).

Tab. 4. Koaleszenzdaten und freie Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung bzw. Epimerisierung der Komplexe **1a**, **2a** und **2b**

	T_c [K]	b_E [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	K	k [s^{-1}]	ΔG^\ddagger $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
1a	314 ± 2	2.5	9.6	1.00	19.0 ± 1	16.6 ± 0.3
2a	288 ± 2	1.4	4.6	1.00	8.6 ± 1	15.6 ± 0.3
2b	275 ± 2	1.0	11.5	0.69 ± 0.05	$10.4 \pm 1^{\text{a)}}$ $15.0 \pm 1^{\text{b)}}$	$14.8 \pm 0.2^{\text{a)}}$ $14.6 \pm 0.2^{\text{b)}}$

^{a)} Umwandlung A \rightarrow B.

^{b)} Umwandlung B \rightarrow A.

Diskussion

Die Konfiguration am Eisenatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienyl-Liganden, einer Carbonylgruppe und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X ist im allgemeinen sehr stabil. Dafür sprechen die steigende Zahl optisch aktiver Komplexe (+) und ($-$)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{LX}$ ^{29, 34)} und die magnetische

³¹⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, Spectrochim. Acta **22**, 623 (1966).

³²⁾ A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, M. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).

³³⁾ J. H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. G. Schmid, Org. Magn. Reson. **1**, 147 (1969).

³⁴⁾ H. Brunner, Ann. N. Y. Acad. Sci. **239**, 213 (1974).

Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen in den Substituenten L und X der Verbindungen $C_5H_5Fe(CO)LX$ ³⁵⁻³⁸. Im Komplex $C_5H_5Fe(CO)(\pi\text{-allyl})$ nimmt der Allyl-Ligand die Koordinationsstellen ein, die in **1a** vom Dithiocarbamat-Liganden besetzt sind. Je nach Stellung der π -Allylgruppe zum Rest des Moleküls sind zwei Isomere möglich, die sich nicht ineinander umwandeln³⁹. Daher ist zu erwarten, daß auch in **1a** metallzentrierte Umlagerungen sehr langsam sind.

Demgegenüber ist die Konfiguration am Molybdänatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienyl-Liganden, zwei Carbonylgruppen und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X labil^{28, 29}. In den Verbindungen $C_5H_5Mo(CO)_2LX$ besetzt der Cyclopentadienylring die Spitze und die übrigen vier Liganden die Ecken des Basisquadrats einer tetragonalen Pyramide. Innerhalb des Basisquadrats ist rasche *cis-trans*-Isomerisierung möglich²⁸. Verhindert man die *cis-trans*-Isomerisierung, indem man anstelle von L und X Chelat-Liganden einbaut, so sind intramolekulare Umlagerungen zu beobachten, die bei unsymmetrischen Chelat-Liganden zur Konfigurationsänderung am Mo-Atom führen²⁹. Auch eine Isomerisierung der Komplexe $C_5H_5Mo(CO)_2(\pi\text{-allyl})$, in denen die π -Allylgruppe gegenüber dem Molekülumpf zwei verschiedene Konfigurationen annehmen kann, läßt sich nachweisen⁴⁰. Metallzentrierte Umlagerungen am Mo-Atom in den Verbindungen **2a** und **2b** sollten daher wesentlich schneller sein als im Fe-Komplex **1a**.

Die ΔG^\ddagger -Werte für die Umwandlung der enantiomeren Fe- und Mo-Komplexe **1a** und **2a** und für die Epimerisierung der Mo-Komplexe **2b** liegen zwischen 14.6 und 16.6 kcal/mol. Das deutet darauf hin, daß in allen 3 Fällen der gleiche dynamische Prozeß für die beobachteten Koaleszenzen verantwortlich ist. Da für die Umwandlung der Enantiomeren des Fe-Komplexes **1a** nur die Rotation um die S_2C-NR_2 -Bindung in Frage kommt, dürfte auch die Umwandlung der Enantiomeren und Diastereomeren der Mo-Komplexe **2a** und **2b** diesem Mechanismus folgen. Die mögliche Konfigurationsänderung am Mo-Atom ist offensichtlich langsamer als die Rotation um die S_2C-NR_2 -Bindung. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die ΔG^\ddagger -Werte für die Epimerisierung der den Dithiocarbamato-Komplexen ähnlichen Thioamido-Komplexe $C_5H_5Mo(CO)_2SC(R)NCH(CH_3)(C_6H_5)$ wesentlich größer sind als die für die S_2C-NR_2 -Rotation gefundenen Werte⁴¹.

Die Frequenzen der S_2C-NR_2 -Valenzschwingungen in Dithiocarbamato-Komplexen liegen im Bereich zwischen denen der CN-Einfach- und der CN-Doppelbindung. Ein steigender Beitrag der mesomeren Grenzstruktur $\bar{S}_2C=\bar{N}R_2$ führt sowohl zu einer Zunahme der Valenzfrequenz als auch der Rotationsbehinderung der S_2C-NR_2 -Bindung^{22, 25, 42}. Dies wird auch in der Verbindungsreihe **1a**, **2a**, **2b** durch den Gang in den ΔG^\ddagger -Werten und ν_{CN} -Valenzfrequenzen bestätigt (Tab. 1 und 4).

In der quadratischpyramidalen Verbindung $(h_5-C_5H_5)Mo(h_1-C_5H_5)(NO)S_2CN(CH_3)_2$ ²¹ treten an die Stelle der beiden äquatorialen Carbonylgruppen in **2** die beiden vonein-

³⁵ J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1550 (1969).

³⁶ H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem. **81**, 570 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 616 (1969).

³⁷ K. H. Pannell, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 1346.

³⁸ H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, J. Organomet. Chem. **24**, 515 (1970).

³⁹ J. W. Faller, B. V. Johnson und T. P. Dryja, J. Organomet. Chem. **65**, 395 (1974).

⁴⁰ J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina und A. Jakubowski, J. Organomet. Chem. **52**, 361 (1973).

⁴¹ H. Brunner und J. Wachter, unveröffentl.

⁴² J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, Suom. Kemistl. B **29**, 75 (1956).

ander verschiedenen Substituenten NO und h_1 -C₅H₅. Aufgrund des Asymmetrie-zentrums am Mo-Atom sind die Methylgruppen des Dithiocarbamat-Liganden diastereotop. Da die beiden CH₃-Gruppen auch bei rascher Rotation um die S₂C-NR₂-Bindung nicht äquivalent werden, muß man zur Erklärung der beobachteten Koaleszenz zwischen 100–120 °C einen Pseudorotationsprozeß und/oder eine Ringöffnung des Chelat-Liganden annehmen²¹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, sowie Herrn Prof. Dr. A. Mannschreck für Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät XL-100-15 bei 100 MHz aufgenommen. Die Temperatur der Probe wurde aus der chemischen Verschiebung der CH₃- und OH-Signale der Varian Methanolprobe bestimmt. Als Standard wurde *i*-TMS verwendet.

Carbonyl(cyclopentadienyl)(isopropylthiocarbamato-S,S')eisen(II),

C₅H₅Fe(CO)S₂CNHCH(CH₃)₂ (**1a**): Eine Lösung von 1.1 g (4.7 mmol) C₅H₅Fe(CO)₂Cl und 1.0 g (5.5 mmol) Natrium-isopropylthiocarbamat, NaS₂CNHCH(CH₃)₂, in 100 ml Aceton wird 3 h unter Rückfluß gekocht^{25, 27)}. Nach dem Filtrieren wird die Lösung an Kieselgel/Benzol chromatographiert. Es entwickeln sich 2 Zonen. Die erste gelbbraune Zone enthält 50 mg des Komplexes **1a** mit zweizählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden (Ausb. 4%). Mit Äther lassen sich aus der zweiten dunkelbraunen Zone 500 mg des Komplexes C₅H₅Fe(CO)₂S₂CNHCH(CH₃)₂ mit einzählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden isolieren (Ausb. 34%; ν_{CO} 2020, 1995; ν_{CN} 1480 cm⁻¹ in KBr)³⁰⁾.

Der bei 110 °C i. Hochvak. sublimierbare Komplex **1a** ist im festen Zustand längere Zeit luftstabil. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich langsam an der Luft. Schmp. 108 °C (Zers.).

C₁₀H₁₃FeNOS₂ (283.2) Ber. C 42.40 H 4.63 N 4.94

Gef. C 42.20 H 4.57 N 4.74 Mol.-Masse 283 (MS)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(isopropylthiocarbamato-S,S')molybdän(II),

C₅H₅Mo(CO)₂S₂CNHCH(CH₃)₂ (**2a**): 1.0 g (3.5 mmol) C₅H₅Mo(CO)₃Cl wird mit 0.70 g (3.5 mmol) NaS₂CNHCH(CH₃)₂ in 100 ml Acetonitril 3 h unter Rückfluß gekocht^{25–27)}. Die anschließende Chromatographie an Kieselgel/Benzol liefert eine dunkelrote Zone mit 300 mg des Komplexes **2a** (Ausb. 26%). Luftempfindlichkeit und Flüchtigkeit von **2a** analog **1a**. Schmp. 152 °C.

C₁₁H₁₃MoNO₂S₂ (351.3) Ber. C 37.80 H 3.74 N 3.99

Gef. C 37.69 H 3.74 N 4.06

Mol.-Masse 353 (MS, bezogen auf ⁹⁸Mo)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-(1-phenyläthyl)dithiocarbamato-S,S']molybdän(II),

C₅H₅Mo(CO)₂S₂CNHCH(CH₃)(C₆H₅) (**2b**): Die Lösung von 1.4 g (5.0 mmol) C₅H₅Mo(CO)₃Cl und 1.0 g (5.0 mmol) [H₃NCH(CH₃)(C₆H₅)]₂[S₂CNHCH(CH₃)(C₆H₅)] in 100 ml Äthanol wird 2 h unter Rückfluß gekocht^{25–27)}. Bei der Chromatographie an Kieselgel/Benzol folgt auf die schwach rote Zone von [C₅H₅Mo(CO)₃]₂ eine dunkelrote Zone, die 600 mg des rotbraunen sublimierbaren Komplexes **2b** enthält (Ausb. 30%). Schmp. 124 °C (Zers.).

C₁₆H₁₅MoNO₂S₂ (413.4) Ber. C 46.49 H 3.66 N 3.39

Gef. C 46.57 H 3.66 N 3.30

Mol.-Masse 415 (MS, bezogen auf ⁹⁸Mo)