

## Reaktionen von Carbonylmetallhydriden mit Methylthiiran und Struktur von Bis[( $\eta$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -sulfido-sulfidomolybdän]<sup>1)</sup>

Wolfgang Danzer<sup>a</sup>, Wolf Peter Fehlhammer<sup>\*b</sup>, Anh Thu Liu<sup>a</sup>,  
Gerhard Thiel<sup>a</sup> und Wolfgang Beck<sup>\*a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

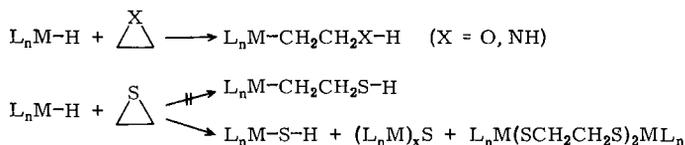
Eingegangen am 22. September 1981

Die Carbonylmetallhydride  $M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Mn}(\text{H})(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{H}_2)(\text{CO})_4$  werden mit Methylthiiran unter milden Bedingungen umgesetzt. Dabei entstehen durch Insertion des Schwefelatoms in die Metall-Wasserstoff-Bindung die Hydrogensulfido-Komplexe  $M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SH})(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) (**1a, b**),  $[\text{Mn}(\text{SH})(\text{CO})_4]_2$  (**2**) bzw.  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  (**4**). Die Molybdän- und Wolframverbindungen bilden spontan oder bei höherer Temperatur die zweikernigen Komplexe  $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}_2]_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) (**6a, b**) sowie den Dithiolat-verbrückten Komplex  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}[\text{SCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{S}]_2\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$  (**5**). Die Molekülstruktur von *anti*-**6a** wurde röntgenographisch bestimmt.

### Reactions of Carbonyl Metal Hydrides with Methylthiirane and Structure of Bis[( $\eta$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -sulfido-sulfidomolybdenum]<sup>1)</sup>

Reaction of the carbonyl metal hydrides  $M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Mn}(\text{H})(\text{CO})_5$ , and  $\text{Fe}(\text{H}_2)(\text{CO})_4$  with methylthiirane under mild conditions leads to insertion of sulfur into the metal hydrogen bond with formation of the hydrogen sulfido complexes  $M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SH})(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) (**1a, b**),  $[\text{Mn}(\text{SH})(\text{CO})_4]_2$  (**2**), and  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  (**4**), respectively. The molybdenum and tungsten compounds also form the dimeric complexes  $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}_2]_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) (**6a, b**) as well as the dithiolate bridged complex  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}[\text{SCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{S}]_2\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$  (**5**). The X-ray structure of *anti*-**6a** has been determined.

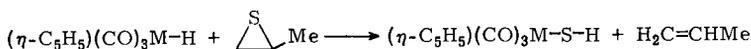
Die Heterodreiringe Oxiran und Aziridin reagieren mit Carbonylmetallhydriden unter Ringöffnung zu 2-Hydroxy-<sup>2)</sup> bzw. 2-Aminoethylmetallverbindungen<sup>3)</sup> und Folgeprodukten. Analog sollten mit Thiiran 2-Mercaptoethyl-Komplexe entstehen, die sich unter CO-Insertion zu Chelatverbindungen stabilisieren könnten.



Wie bereits kurz berichtet<sup>3,4</sup>, greift das Metallatom jedoch nicht am Kohlenstoffatom, sondern am Schwefelatom an, wobei Hydrogensulfido- und mehrkernige Sulfido-Komplexe, denen heute als Modelle für Elektronenüberträger in der Biochemie großes Interesse entgegengebracht wird<sup>5</sup>, erhalten werden. Damit erweist sich Thiiran als einfaches Reagens zur Einführung von Schwefelatomen in Metallkomplexe unter milden Bedingungen<sup>6</sup>. Bereits früher wurden mit Cyclohexensulfid verschiedene Schwefel-Metall-Cluster unter Rückfluß-Bedingungen erhalten<sup>7</sup>. Über die Bildung von Dithiolat-verbrückten Molybdän-Komplexen aus  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  und Episulfiden berichteten *Rakowski DuBois et al.*<sup>8</sup>.

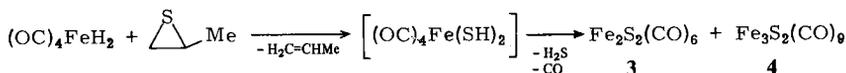
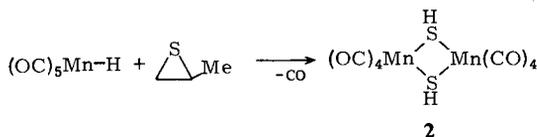
## Hydrogensulfido-Komplexe

Die Hydrogensulfido-Komplexe **1** und **2** entstehen aus den entsprechenden Hydriden und Propylensulfid (Methylthiiran) bei 20 °C rasch und in guten Ausbeuten.



**1a:** M = Mo

**1b:** M = W



**1** und **2** werden als in unpolaren Solventien lösliche, sublimierbare, relativ luftstabile Kristalle erhalten. Die Reaktionen lassen sich IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen.

Im IR-Spektrum verschieben sich die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ -Verbindungen nach höheren Wellenzahlen (vgl. Tab. 1). Die Bildung von **1b** ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum am Auftreten der Signale der SH- und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen (5.74 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) und -2.75 (SH) ppm, in Methylthiiran mit TMS) zu erkennen. Zur Isolierung von **1a** muß nach 1 h zur Trockene abgezogen werden, da sonst Weiterreaktion zu mehrkernigen Verbindungen erfolgt (vgl. unten).

**2** zeigt wie die Komplexe  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ <sup>9</sup> (X = SPh, Halogen) im IR-Spektrum vier  $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechend  $D_{2h}$ -Symmetrie (Tab. 1). Daneben treten im Feststoffspektrum Absorptionen bei 2481 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{SH})$ ), 722 ( $\delta(\text{SH})$ ), 304 ( $\nu(\text{MnS})$ ) sowie sechs Banden für die  $\nu(\text{MnC})$ - und  $\delta(\text{MnCO})$ -Schwingungen auf. Läßt man die Reaktionslösung längere Zeit stehen, so wird die  $\nu(\text{SH})$ -Bande bei 2481 cm<sup>-1</sup> intensitätsschwächer, und es tauchen zwei neue  $\nu(\text{SH})$ -Banden bei 2531 und 2571 cm<sup>-1</sup> auf. Durch Deuterierung wurde nachgewiesen, daß es sich bei den neuen Banden ebenfalls um SH-Valenzschwingungen handelt. **2** liegt somit als Gemisch der *syn*- und *anti*-Isomeren (*syn* und *anti* bezogen auf die Stellung der H-Atome im Mn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ring) vor, wobei primär die *anti*-

Form entsteht, die sich in Lösung langsam in das *syn*-Isomere umlagert. *syn*- und *anti*-Isomere von **2** sowie der einkernige Komplex  $(\text{CO})_5\text{MnSH}$  wurden inzwischen von *Vahrenkamp* et al.<sup>10)</sup> auf anderem Weg erhalten. *syn*- und *anti*-Isomere wurden auch bei  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  festgestellt<sup>11)</sup>. Komplexe mit endständigen und verbrückenden SH-Liganden wurden in der letzten Zeit von verschiedenen Metallen beschrieben<sup>12,13)</sup>.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **1a, b** und **2** (fest in KBr)

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SH})$	$\delta(\text{SH})$
<b>1a</b>	2031, 1949 <sup>a)</sup>	–	718
<b>1b</b>	2028, 1937 <sup>a)</sup>	2530	739
<b>2</b>	2077 m, 2018 vs, 2004 s, 1972 vs		

a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

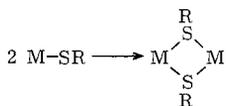
Bei der Bildung der Hydrogensulfido-Komplexe wird formal ein S-Atom in die Metall-Wasserstoff-Bindung des Hydrids inseriert. Da im Gegensatz zu den Reaktionen mit Aziridin keine Erhöhung der Leitfähigkeit der Reaktionslösung beobachtet wird, kann man annehmen, daß die  $\alpha$ -Addition an den Schwefel einstufig verläuft:



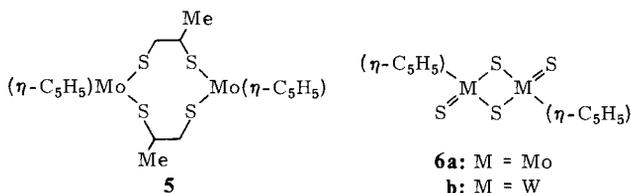
Wie bei der Entschwefelung von Episulfid mit Phosphanen und Carbanionen<sup>14)</sup> werden die beiden C–S-Bindungen anschließend synchron gespalten. Bei der Umsetzung von  $(\text{OC})_3\text{MnH}$  mit 2,3-Dimethylthiiran wurde nämlich neben **2** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nur *trans*-2-Buten als Reaktionsprodukt nachgewiesen.

### Mehrkernige Schwefel-Cluster

Komplexe mit terminalen Mercaptoliganden (SR) zeigen starke Tendenz zur Bildung mehrkerniger SR-verbrückter Verbindungen. So bilden z. B. auch die (Hydrogensulfido)carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums dimere und tetramere Spezies mit SH-Brücken<sup>15)</sup>.



Bei vielen Alkylthio-Metallkomplexen ist dies die „normale“ Reaktion<sup>7c,16)</sup>. Dagegen entstehen aus dem Hydrogensulfido-Komplex **1a** durchwegs mehrkernige Verbindungen, die nurmehr S-Atome in Brücken- und terminalen Positionen besitzen, sowie mit überschüssigem Episulfid ein zweikerniger  $\mu$ -Dithiolato-Komplex. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Konzentration der Reaktanden und der Reaktionsdauer (vgl. Exp. Teil) ließen sich aus der Umsetzung von  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoH}$  mit Methylthiiran bei 20 °C die Komplexe **5** und **6a** isolieren, wobei – wie häufig bei Clusterverbindungen – meist Gemische anfallen. Durch Erhitzen von **1b** auf 80 °C in Toluol ist auch der zweikernige Wolfram-Komplex **6b** zugänglich.



Das rote, leichter lösliche **5** wurde zunächst irrtümlich als **6a** formuliert<sup>4)</sup>, da im Massenspektrum von **5** nicht der Molekülpeak, sondern als höchste Massenlinie das propylenfreie Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2]^+$  gefunden wurde. Die nähere Untersuchung ergab<sup>17)</sup>, daß **5** im Massenspektrometer, wie auch beim Erhitzen (200 °C) im Vakuum Propylen abspaltet, wobei im letzteren Fall jedoch nicht **6a**, sondern eine schwarze, vermutlich mehrkernige Verbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoS}_2]_n$  (keine  $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Bande im IR bei  $500\text{ cm}^{-1}$ ) entsteht. Zum gleichen Ergebnis kamen *Rakowski DuBois* et al.<sup>8)</sup>, die auch die Struktur des Kations von **5** röntgenographisch bestimmten und eine Reihe von interessanten Reaktionen von **5** entdeckten<sup>13,18)</sup>. Zu **5** analoge Dithiolat-verbrückte Komplexe wurden schon früher beschrieben<sup>7b,7c,16,19)</sup>. **6a** konnten wir auch durch Umsetzung von  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{MoH}$  mit Propylensulfid erhalten. Eine Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)$ <sup>4)</sup> mit zwei Disulfid-Brücken konnte bisher nicht bestätigt werden. Jedoch ist dieses Strukturelement, z. B. in  $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ , bekannt<sup>20)</sup>. Durch Variation der Reaktionsbedingungen erhielten wir aus der Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  mit Propylensulfid auch die mehrkernigen Cluster  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}_4\text{S}_4$ <sup>17)</sup>; die Bildung und Struktur dieser Verbindungen soll jedoch noch näher untersucht werden. Die Molekülstruktur von **6a** wurde von uns durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Im IR-Spektrum (fest in KBr) von **6a** und **b** findet man eine intensive Bande bei 482 (**6a**) bzw. 480  $\text{cm}^{-1}$  (**6b**), die einer Metall-S-Doppelbindung zuzuordnen ist.

Die lange bekannten zwei- und dreikernigen Eisenschwefel-Cluster  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$  (**3**) und  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  (**4**)<sup>21)</sup> entstehen unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit Methylthiiran. Hier läßt sich keine Zwischenstufe mit Hydrogensulfido-Liganden fassen.

### Struktur von **6a** \*)

Für röntgenographische Zwecke geeignete Kristalle von **6a** wurden aus der Umsetzung von  $\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$  mit Propylensulfid (Molverhältnis 1:3 in THF) gewonnen. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben orthorhombische Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen  $0kl: k = 2n + 1$ ,  $h0l: l = 2n + 1$  und  $hk0: h = 2n + 1$ , die eindeutig die Raumgruppe  $Pbca$  ( $D_{2h}^5$ , Nr. 61) festlegen. Ein schwarzes rautenförmiges Blättchen mit den Abmessungen  $0.16 \times 0.18 \times 0.06\text{ mm}^3$  wurde auf ein automatisches Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) montiert. Orientierungsmatrix und Zellparameter (Tab. 2) wurden aus den Winkelleinstellungen von 54 vorzugsweise hochindizierten Reflexen bestimmt. Die Messung der  $hkl$ - und  $\bar{h}kl$ -Reflexintensitäten im Bereich  $3^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$  erfolgte im  $\Theta/2\Theta$ -scan-Verfahren mit monochromatisierter  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50090, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Kristalldaten von 6a

$C_{10}H_{10}Mo_2S_4$  (450.33), orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$   
 $a = 11.261$  (1),  $b = 9.570$  (1),  $c = 12.284$  (1) Å  
 $V = 1323.8$  (4) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{gem.}} = 2.20$ ,  $d_{\text{rönt.}} = 2.267$  g cm<sup>-3</sup>  
 $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 24.2$  cm<sup>-1</sup>

Nach Absorptionskorrektur<sup>22)</sup>, Datenreduktion und Mittelung über die mehrfach gemessenen Reflexe verblieben 1377 unabhängige Strukturaktoren<sup>23)</sup>.

Einer mit 655 „starken Reflexen“ ( $F_o > 10\sigma(F_o)$ ,  $\Theta > 5^\circ$ ) gerechneten Patterson-Synthese wurden die Lageparameter der Schweratome Mo und S, einer anschließenden Fourier-Synthese die fünf Kohlenstoffpositionen entnommen<sup>24)</sup>. In die blockweise<sup>24)</sup> bzw. Vollmatrix-Kleinst-Quadrat-Verfeinerung<sup>25)</sup> wurden Mo und S mit anisotropen Temperaturfaktoren und der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring als „starrer Körper“<sup>26)</sup> mit idealer pentagonaler Symmetrie ( $D_{5h}$ ,  $d(\text{C}-\text{C}) = 1.385$  Å,  $d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$  Å<sup>27)</sup>) und individuellen Temperaturfaktoren für die C-Atome eingesetzt. Die Lagen der H-Atome wurden im Anschluß an jeden Verfeinerungsgang neu berechnet<sup>26)</sup>.

Tab. 3. Atomkoordinaten<sup>a, b)</sup> und anisotrope Temperaturparameter ( $\cdot 10^4$ )<sup>b, c)</sup> von 6a

Atom	x/a	y/b	z/c	b <sub>11</sub>	b <sub>22</sub>	b <sub>33</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>
Mo	0.04017(7)	0.12047(7)	0.06229(7)	48.1(5)	40.1(6)	36.1(7)	3.7(7)	3.3(6)	-1.4(7)
S1	-0.1193(2)	-0.0244(2)	0.0942(2)	57.7(19)	68.0(25)	44.8(25)	-7.1(19)	17.6(17)	-6.0(19)
S2	0.1662(2)	0.0728(3)	0.1877(2)	72.0(22)	103.1(31)	51.9(24)	9.9(22)	-13.5(21)	0.8(23)
C1	0.0907(10)	0.3578(9)	0.0569(20)	86(10)	27(10)	225(21)	-11(8)	-17(16)	-8(14)
C2	0.0033(19)	0.3411(11)	0.1373(10)	257(25)	62(13)	31(12)	65(14)	-17(13)	-23(9)
C3	-0.0966(11)	0.3019(11)	0.0839(18)	88(12)	80(14)	180(22)	41(10)	23(15)	-15(15)
C4	-0.0753(15)	0.2957(11)	-0.0225(14)	153(16)	61(12)	87(16)	14(11)	-78(12)	-8(11)
C5	0.0379(20)	0.3300(11)	-0.0398(12)	264(25)	47(10)	70(15)	11(15)	39(17)	3(10)
Z <sup>d)</sup>	-0.0080	0.3253	0.0432						
H1	0.1710	0.3836	0.0691						
H2	0.0134	0.3549	0.2134						
H3	-0.1705	0.2821	0.1179						
H4	-0.1313	0.2709	-0.0770						
H5	0.0760	0.3344	-0.1087						

<sup>a)</sup> Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. – <sup>b)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle. – <sup>c)</sup> Die anisotropen Temperaturfaktoren sind durch den Ausdruck  $\exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})]$  definiert. Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor  $B = 8 \text{ \AA}^2$  eingesetzt. – <sup>d)</sup>  $Z$  = Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings.

Nach drei Zyklen wurden Korrekturfaktoren für die anomale Dispersion der Schweratome eingeführt<sup>28)</sup> und die „rigid body“-Beschränkung für den Cyclopentadienylliganden aufgehoben. Zwei weitere Rechengänge unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren für die C-Atome konvergierten bei  $R = 0.048$  und  $R_w = 0.043^*$ ), wobei sich allerdings Verzerrungen im C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring ( $1.32 \leq d(\text{C}-\text{C}) \leq 1.42$  Å) bemerkbar machten. Eine in diesem Stadium versuchte voll-

<sup>\*)</sup>  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$  und  $R_w = \frac{\sum \Delta / \sum |F_o|}{\sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o|}$ , wobei  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ .

ständig anisotrope Verfeinerung führte bei ungünstigem Parameter/Daten-Verhältnis zu einem nicht-positivdefiniten Temperatursatz für ein C-Atom. Die letzten Verfeinerungszyklen wurden deshalb mit dem gesamten Datensatz gerechnet, wodurch sich die Schweratomlagen nicht mehr veränderten, die C-C-Abstände im Cyclopentadienylring jedoch deutlich weniger streuten (Tab. 4). Trotz des auf 0.094 gestiegenen  $R$ -Wertes ( $R_w = 0.044$ ) ist anzunehmen, daß die unter Einbeziehung der schwachen Reflexe erhaltenen Atomparameter (Tab. 3) den tatsächlichen Strukturverhältnissen am besten entsprechen<sup>29</sup>. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte in der Umgebung der Schweratome noch Elektronendichtemaxima von bis zu  $\pm 1.5 e \text{ \AA}^{-3}$  an.

Tab. 4. Intramolekulare Abstände (in Å) und Winkel (in Grad)<sup>a)</sup> von **6a**

Mo - Mo'	2.912(2)	C1 - C2	1.40(3)
Mo - S1	2.303(3)	C2 - C3	1.36(3)
Mo - S1'	2.310(4)	C3 - C4	1.33(3)
Mo - S2	2.144(4)	C4 - C5	1.33(3)
Mo - C1	2.34(1)	C5 - C1	1.35(3)
Mo - C2	2.34(1)		
Mo - C3	2.34(2)		
Mo - C4	2.36(1)		
Mo - C5	2.37(2)		
Mo - Z <sup>b)</sup>	2.407		
Mo -S1 -Mo'	78.3(1)	S1 -Mo -Z <sup>b)</sup>	112.9
S1 -Mo -S1'	101.7(1)	S1' -Mo -Z <sup>b)</sup>	112.8
S1 -Mo -S2	105.4(2)	S2 -Mo -Z <sup>b)</sup>	117.5
S1' -Mo -S2	105.0(2)		
S2 -Mo -Mo'	114.5(1)		

<sup>a)</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle. - <sup>b)</sup> Z = Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings.

Tab. 5. Ausgewählte intra- und intermolekulare nichtbindende Kontakte für **6a**

Intramolekulare Kontakte (Å)			
S1...S2	3.539	Z <sup>a)</sup> ...S1	3.629
S1...S1'	3.578	Z...S1'	3.633
S1'...S2	3.534	Z...S2	3.583
Intermolekulare Kontakte (Å) <sup>b)</sup>			
H1...H4 <sup>I</sup>	2.674	H3...S1 <sup>V</sup>	3.019
H5...S2 <sup>II</sup>	2.841	H4...S2 <sup>VI</sup>	3.047
H2...S1 <sup>III</sup>	2.889	H2...S2 <sup>III</sup>	3.149
H1...S2 <sup>IV</sup>	2.960	S1...S2 <sup>VII</sup>	3.724

<sup>a)</sup> Z = Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings.

<sup>b)</sup> Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen:

- I:  $x + 0.5, 0.5 - y, -z$     IV:  $0.5 - x, y + 0.5, z$     VI:  $x - 0.5, 0.5 - y, -z$   
 II:  $x, 0.5 - y, z - 0.5$     V:  $-x - 0.5, y + 0.5, z$     VII:  $x - 0.5, y, 0.5 - z$   
 III:  $-x, y + 0.5, 0.5 - z$

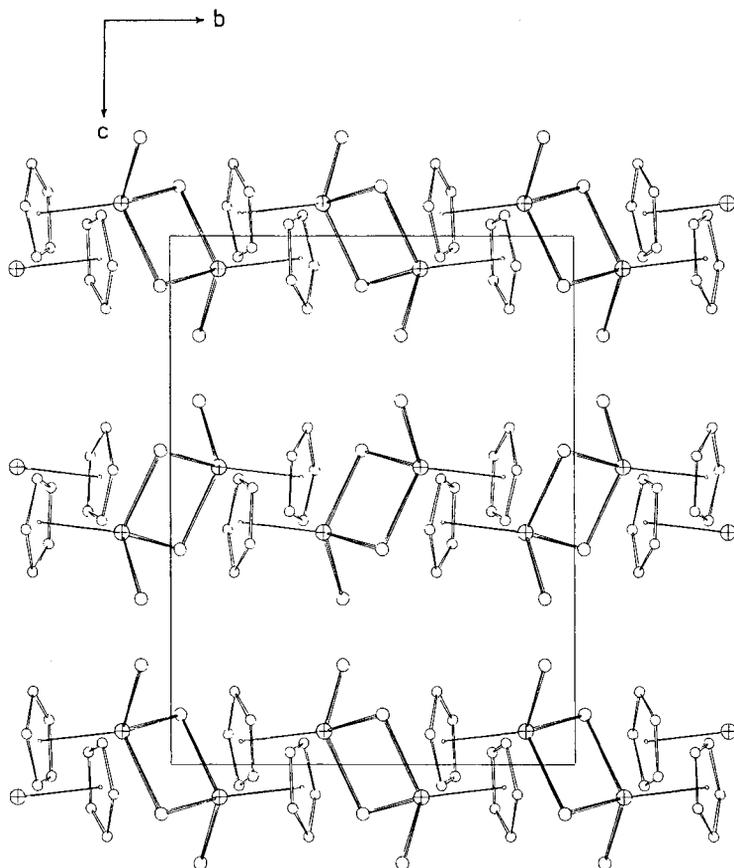


Abb. 1. Packung der Komplexmoleküle im Kristallgitter von **6a**. *0kl*-Projektion

Das Kristallgitter von **6a** baut sich aus diskreten Molekülen auf, zwischen denen lediglich van der Waals-Kontakte bestehen (Tab. 5, Abb. 1<sup>30</sup>).

Abb. 2<sup>30</sup> gibt eine Ansicht des zweikernigen Komplexes wieder, der ein kristallographisches Symmetriezentrum enthält. Infolgedessen bilden die beiden Molybdänatome mit den Brückenschwefelatomen einen exakt planaren Vierring. Cyclopentadienylringe wie terminal gebundene Schwefelliganden stehen zueinander in *anti*-Position.

Betrachtet man die Cyclopentadienylliganden als kreisrunde Scheiben, besitzt das Molekül angenähert  $C_{2h}(2/m)$ -Symmetrie: die zweizählige Achse verbindet die Brückenschwefelatome und steht senkrecht auf der idealisierten Spiegelebene, die die Metall- und endständigen Schwefelatome enthält und die Cyclopentadienylringe halbiert.

Jedes der beiden Molybdänatome in **6a** ist von drei Schwefel- und einem  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden so umgeben, daß als Koordinationspolyeder stark verzerrte Oktaeder bzw. nur wenig verzerrte Tetraeder resultieren, die über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind.

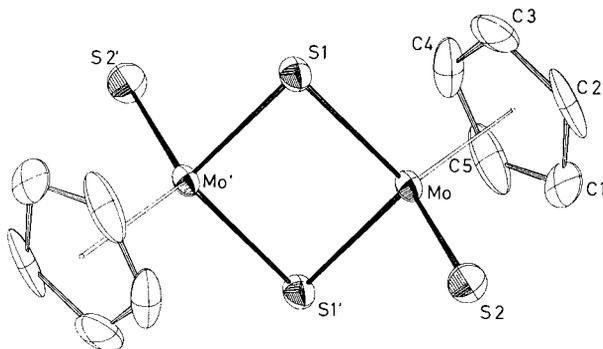


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung des Moleküls **6a**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Sämtliche nichtbindenden Abstände zwischen den Ligandenatomen S(term.), S1, S1' und dem Mittelpunkt (Z) des Cyclopentadienylringes sind mit  $3.58 \pm 0.05 \text{ \AA}$  praktisch gleich, und die entsprechenden Winkel am Molybdänzentrum weichen um höchstens  $8^\circ$  vom Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab (Tab. 4, 5). Bis ins Detail dieselbe Molekülgeometrie ist in den Komplexen  $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-S})\text{O}_2]^{31)}$ ,  $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-S})(\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2]^{32)}$  sowie in den analogen Verbindungen  $[\text{Mo}(\eta\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}_2]_2^{33)}$  und  $[\text{Mo}(\eta\text{-}(\text{CH}_3)_5\text{C}_5)\text{S}_2]_2^{33)}$  realisiert.

Parallel hierzu wurde in der letzten Zeit eine Serie strukturverwandter Molybdän(V)-Komplexe dargestellt und röntgenographisch untersucht, in denen der  $\pi$ -Aromat durch einen Dithiochelatligenanden – im einfachsten Fall durch  $\eta^2$ -gebundenes  $\text{S}_2^{2-}$  – ersetzt ist<sup>34–37</sup>. Bei diesen schwefelreichen Komplexen mit tetragonal-pyramidaler Koordination wird eine Faltung des  $\text{Mo}_2\text{S}_2$ -Vierrings und *syn*-Anordnung von Chelat- und terminalen S(bzw. O)-Liganden vorgefunden. Daß von der Verbindung  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{[Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  *syn*- und *anti*-Form gefaßt werden konnten<sup>35</sup>, läßt jedoch vermuten, daß zwischen beiden Verknüpfungsmöglichkeiten nur minimale Energieunterschiede bestehen. Interessanterweise existiert auch ein unsymmetrisches Isomeres von **6a**, in dem eine tetraedrische  $\text{MoS}_4$ -Spezies als zweizähliger Ligand gegenüber einem zweiten Molybdänatom fungiert, das beide  $\pi$ -Aromaten (hier Methylcyclopentadienyl) trägt<sup>38</sup>.

Der in **6a** ebenso wie in den anderen zweikernigen Molybdän(V)-Verbindungen festgestellte Diamagnetismus macht die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den formal  $d^1$ -konfigurierten Metallzentren erforderlich. Inwieweit jedoch Spinpaarung durch eine direkte Molybdän-Molybdän-Bindung erfolgt oder durch einen sog. Superaustausch über die S-Brückenatome erreicht wird, kann anhand von Strukturdaten allein nicht entschieden werden.

Sicher fällt ein Abstand von  $2.912(2) \text{ \AA}$  noch in den weiten Bereich von  $2.1 - 3.3 \text{ \AA}$ , den Mo – Mo-Bindungsängen offenbar überstreichen<sup>39,40</sup>, wengleich die  $d(\text{Mo} - \text{Mo})$ -Werte der zweikernigen Cyclopentadienyl-Komplexe mit im Mittel  $2.91 \text{ \AA}$  bislang einen oberen Grenzwert für die in  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2$ -Strukturen erreichbaren Metall-Metallabstände zu markieren scheinen. Als starke Indizien für eine Bindungsbeziehung zwischen ligandverbrückten Metallatomen werden ferner kleine Winkel am Brückenkopfatom und entsprechende Winkelaufweitungen am Metall gewertet, und beides trifft für **6a** zu (Tab. 4).

Dem steht indes entgegen, daß in Komplexen wie z. B.  $[(C_2H_5)_3P]_2PtWS_4$  praktisch dieselben geometrischen Verhältnisse (Winkel  $Pt-S(\text{Brücke})-W = 79.6^\circ$ ,  $S(\text{Brücke})-W-S(\text{Brücke}) = 104.8^\circ$ ;  $d(Pt-W) = 2.94 \text{ \AA}$ ) wie in **6a** vorherrschen<sup>41)</sup>, ohne daß aus Gründen der Elektronenbilanz eine Metall-Metall-Bindung formuliert werden müßte<sup>42)</sup>.

Die beiden kristallographisch nicht äquivalenten  $Mo-S(\text{Brücke})$ -Bindungen sind innerhalb der einfachen Standardabweichung gleich lang und liegen mit durchschnittlich  $2.306 \text{ \AA}$  völlig im Rahmen entsprechender Bindungsabstände in anderen  $Mo_2S_2$ -Strukturen. Zugleich sind sie jedoch deutlich kürzer als typische  $Mo-S$ -Einfachbindungen, wie sie z. B. in Xanthogenato- ( $2.49 \text{ \AA}$ <sup>43)</sup>), Dithiocarbamato- ( $2.44 - 2.63 \text{ \AA}$ <sup>44,45)</sup>) und Cystein(ato)-Molybdänkomplexen ( $2.50 \text{ \AA}$ <sup>46,47)</sup>) vorliegen.

Noch wesentlich stärker verkürzt ist die Bindung zwischen Molybdän und dem terminalen S-Atom ( $d(Mo-S) = 2.144 (4) \text{ \AA}$ ), die damit klar Mehrfachbindungscharakter hat. Praktisch der gleiche  $Mo-S(\text{term.})$ -Bindungsabstand ( $2.141 (1) \text{ \AA}$ ) wurde in der zu **6a** isomeren Verbindung  $(\eta-C_5H_4CH_3)_2MoS_2MoS_2$  gemessen<sup>38)</sup>, während andere  $Mo-S$ -( $\text{Doppelbindungs(?)}$ )abstände um  $2.10$  bis hinunter zu  $1.937 \text{ \AA}$  (!) streuen<sup>48)</sup>.

Um schlüssige Aussagen über Bindungsordnungen machen zu können, fehlt es hier jedoch an geeignetem Vergleichsmaterial: Schwefelatome in endständiger Position haben – abgesehen von Thiometallaten<sup>49)</sup> – in der Übergangsmetallchemie nach wie vor Seltenheitswert<sup>5)</sup>.

Der Cyclopentadienylligand ist völlig planar – die maximale Abweichung von der „besten Ringebene“ beträgt nur  $0.0053 \text{ \AA}$  ( $C1$ )<sup>50)</sup> – und weist einen etwas längeren ( $1.40 (3) \text{ \AA}$ ) und vier kürzere  $C-C$ -Abstände (Mittelwert:  $1.35 \text{ \AA}$ ) auf. Die  $Mo-C$ -Bindungslängen unterscheiden sich zwar aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht signifikant, spiegeln aber wohl zum Teil die Nichtäquivalenz der an dasselbe Metall gebundenen Schwefelatome wider. Danach übt das terminale Schwefelatom ( $S_2$ ), das den beiden um durchschnittlich  $0.025 \text{ \AA}$  längeren  $Mo-C_4$ - und  $Mo-C_5$ -Bindungen annähernd gegenübersteht, den stärkeren *trans*-Einfluß aus.

In den analogen Oxo- und Alkylimido-Komplexen ist dieser Effekt stärker ausgeprägt: das Molybdänatom ist dort aus seiner zentrischen Position über dem Ring soweit in Richtung des Liganden  $X$  ( $X = O, NR$ ) mit dem größeren Mehrfachbindungsanteil herausbewegt, daß die Unterschiede zwischen den beiden längeren und den drei kürzeren Metall- $C(C_5H_5)$ -Abständen Werte von  $0.09$  ( $X = NR$ )<sup>32)</sup> bzw.  $0.1 \text{ \AA}$  ( $X = O$ )<sup>31)</sup> erreichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Wir danken Herrn Professor G. Huttner für die Überlassung von Rechenprogrammen, Herrn Dr. H. Fehlhammer für die Durchführung der Absorptionskorrektur, Herrn Dipl.-Chem. H. Stolzenberg für die Erstellung der ORTEP-Abbildungen und Herrn B. Fährnich für experimentelle Mitarbeit. Herrn Professor L. F. Dahl danken wir für die Mitteilung von unveröffentlichten Ergebnissen und für wertvolle Diskussionen, Frau Professor M. Rakowski DuBois für die Übersendung eines preprint.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt.  
– IR-Spektren: Perkin Elmer Modell 325. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60. – Massenspektren: Atlas CH 4.

Die Carbonylmetallhydride wurden nach Literaturangaben erhalten<sup>51)</sup>.

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(hydrogensulfido)molybdän (1a)*: Zu 0.25 g ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)<sub>3</sub>MoH in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0.7 ml Propylensulfid (Methylthiiran) gegeben. Nach 60 min ist die Reaktion vollständig abgelaufen (IR). Eine Hälfte der Reaktionslösung wird in den Kühlschrank gestellt (nach ca. 6 d dunkelglänzende Kristalle von **6a**); die andere Hälfte wird schnell zur Trockne abgezogen; aus dem Rückstand sublimiert i. Hochvak. orangefarbenes, kristallines **1a** (40°C). – IR (fest in KBr): 3089, 3100, 3118 (νCH), 1420, 1425 (νCC), 1060 (δCH), 1010, 828, 833 (γCH), 570, 532, 472 (δMoCO), 440, 430, 392 (νMoC), 357 (νMoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 282 (νMoS) cm<sup>-1</sup>.

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(hydrogensulfido)wolfram (1b)*: 0.32 g ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)<sub>3</sub>WH werden bei Raumtemp. zu 4 ml Propylensulfid gegeben. Nach 70 min ist alles Hydrid umgesetzt (IR, NMR), wobei sich die hellgelbe Lösung nach dunkelrot verfärbt. Aus der Reaktionslösung läßt sich **1b** mit Pentan ausfällen; feine gelbe Nadeln. Ausb. 60–80%, Schmp. 106°C (Zers.). – IR (fest in KBr): 3085, 3100, 3115 (νCH), 1417, 1422 (νCC), 1061 (δCH), 1010, 838 (γCH), 563, 521, 470 (δWCO), 457, 447, 411 (νWC), 355 (νWC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 283 (νWS) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>SW (366.0) Ber. C 26.24 H 1.65

Gef. C 26.25 H 1.70 Molmasse 368 (MS, bezogen auf <sup>186</sup>W)

*Octacarbonyl-bis(μ-hydrogensulfido)-dimangan (2)*: Zu 0.40 g (CO)<sub>5</sub>MnH (2.0 mmol) werden in 10 ml Ether/THF (1:1) bei –70°C 0.7 ml (8.0 mmol) Propylensulfid gegeben; bei Raumtemp. verfärbt sich die Lösung über hellgelb nach orange und tiefrot. Es setzt eine heftige Gasentwicklung ein (CO, Propylen), und das orangegelbe **2** beginnt auszukristallisieren. Die Reaktionslösung hellt sich dabei wieder mit rötlichem Farbton auf; **2** ist bei 90°C i. Hochvak. sublimierbar und zersetzt sich ab 100°C. Ausb. 60–70%. – MS (40°C, 70 eV): *m/e* = 400 (30%, M), 372 (23, M – CO), 344 (6, M – 2CO), 316 (35, M – 3CO), 288 (58, M – 4CO), 260 (17, M – 5CO), 232 (59, M – 6CO), 204 (94, M – 7CO), 176 (100, M – 8CO), 175 (93, M – 8CO – H), 174 (95, M – 8CO – 2H); bezogen auf <sup>32</sup>S.

C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub> (400.1) Ber. C 24.01 H 0.50 Gef. C 24.56 H 0.77

*Di(cyclopentadienyl)-bis(μ-1,2-propandithiolato)-dimolybdän (5)*: In 10 ml THF/Ether (1:1) gibt man zu 0.50 g  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ (CO)<sub>3</sub>MoH (2.0 mmol) 0.7 ml (8.0 mmol) Propylensulfid. Unter Rotfärbung der Lösung und schwachem Gasen kristallisieren nach ungefähr 4 d rote Rauten aus. Ausb. 75 mg (70%), Schmp. 200°C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (534.4) Ber. C 35.95 H 4.14 S 23.99

Gef. C 35.53 H 3.97 S 23.41 Molmasse 560 (osmometr. in Aceton)

*Di-μ-sulfido-bis[(cyclopentadienyl)sulfidomolybdän] (6a)*

a) In 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man zu 0.50 g (2.0 mmol)  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ (CO)<sub>3</sub>MoH 0.7 ml (8.0 mmol) Propylensulfid. Nach 3 d erhält man grünschwarz glänzende Rauten (braungrün beim Verreiben).

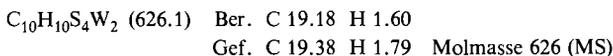
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (450.3) Ber. C 26.67 H 2.23 Gef. C 26.88 H 2.34

b) **6a** wird auch aus ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)<sub>2</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]MoH und Propylensulfid (40facher Überschuß) ohne oder mit wenig THF erhalten. Nach 3 d dunkle Kristalle.

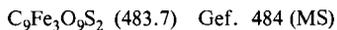
IR (fest in KBr): 3080 (νCH), 1429, 1423 (νCC), 1260 (δCH), 1113, 1060 (δCH), 1009, 842, 833, 812 (γCH), 482 (νMo=S), 440 (νMoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 340, 310 (νMo–S); sonstige: 1355, 917, 586, 358 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 450 (100%, M), 418 (12, M – S), 386 (63, M – 2S), 354 (20, M – 3S),

353 (19, M - S - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 322 (22, M - 4S), 320 (20, M - 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 288 (9, M - S - 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 257 (9, M - 4S - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 256 (14, M - 2S - 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);  $m/2e = 225$  (15, M), 209 (3, M - S), 193 (10, M - 2S);  $m^* = 333,305$ ; bezogen auf <sup>96</sup>Mo.

*Di-μ-sulfido-bis[(cyclopentadienyl)sulfidowolfram] (6b)*: In 5 ml Toluol werden 200 mg (0.80 mmol) (η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>WH und 0.5 ml (6.0 mmol) Propylensulfid 1 h auf 80°C erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei über orange nach rot und dunkelbraun. Beim Abkühlen erhält man schwarz-braunes **6b**. Ausb. 85 mg (35%). - IR (fest in KBr): 3088 (νCH), 1421, 1429 (νCC), 1257 (δCH), 1113, 1054 (δCH), 1003, 839, 832, 818 (γCH), 480 (νW = S), 428 (νWC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 341, 326 (νW - S); sonstige: 1356, 921, 586, 416 cm<sup>-1</sup>.



*Di-μ-sulfido-bis(tricarbonyl Eisen) (3) und Di-μ-sulfido-tris(tricarbonyl Eisen) (4)*: 0.50 g (3.0 mmol) Tetracarbonyleisendihydrid in 20 ml THF werden bei -70°C mit 0.4 ml (5.0 mmol) Propylensulfid versetzt. Beim Erwärmen auf 20°C färbt sich die blaßgelbe Lösung unter Gasentwicklung (CO, Propylen) innerhalb 1 h dunkelrot; das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand in Pentan aufgenommen und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral chromatographiert (Pentan). Man erhält zwei Zonen: eine schnellere rote mit **4** und eine gelbe mit **3**. **3** wird IR-spektroskopisch identifiziert. Die rote Phase wird etwas eingengt; bei 0° kristallisieren aus der Restlösung zentimeterlange rubinrote Spieße von **4**. Charakterisierung durch MS und IR-Spektrum.



- 1) X. Mitteilung über Reaktionen von Metallkomplexen mit kleinen Ringen; IX. Mittel.: P. G. Jones, G. M. Sheldrick, A. Fügner, F. Götzfried und W. Beck, Chem. Ber. **114**, 1413 (1981).
- 2) R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1460 (1963).
- 3) 3a) W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. **85**, 87 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 77 (1973). - 3b) W. Beck, W. Danzer, A. Th. Liu und G. Hutner, Angew. Chem. **88**, 511 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 495 (1976).
- 4) W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, Angew. Chem. **85**, 625 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 582 (1973).
- 5) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **87**, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 322 (1975); vgl. z. B. F. A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1980.
- 6) Vgl. z. B. J. Chatt und J. R. Dilworth, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 508.
- 7) 7a) R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 326 (1963). - 7b) R. A. Schunn, Ch. Fritchie jr. und C. T. Prewitt, Inorg. Chem. **5**, 892 (1966). - 7c) P. M. Treichel und R. G. Wilkes, Inorg. Chem. **5**, 1182 (1966).
- 8) M. Rakowski DuBois, R. C. Haltiwanger, D. J. Miller und G. Glatzmaier, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5245 (1979).
- 9) W. Hieber und W. Schropp jr., Z. Naturforsch., Teil B **14**, 460 (1959); D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold London 1967.
- 10) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1560, 1569 (1976).
- 11) D. Seyferth, R. S. Henderson und M. K. Gallagher, J. Organomet. Chem. **192**, C1 (1980).
- 12) Vgl. z. B. H. Köpf und M. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 965 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 953 (1965); M. L. H. Green und W. E. Lindsell, J. Chem. Soc. A **1967**, 1455; H. Behrens, E. Lindner und S. Birkle, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 131 (1969); M. Schmidt und G. Hoffmann, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1334 (1978); H. Hausmann, M. Höfler, Th. Kruck und H. Zimmermann, Chem. Ber. **114**, 975 (1981).
- 13) M. Rakowski DuBois, M. C. Van Derveer, D. L. Dubois, R. C. Haltiwanger und W. K. Miller, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7456 (1980).
- 14) D. B. Denney und M. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4736 (1960); B. M. Trost und S. Ziman, Chem. Commun. **1969**, 181.
- 15) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 3810 (1977).
- 16) P. M. Treichel, J. H. Morris und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1963**, 720.

- 17) *W. Danzer*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 18) *D. J. Miller* und *M. Rakowski DuBois*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4925 (1980).
- 19) *R. B. King*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1587 (1963); *R. B. King* und *M. B. Bisnette*, *Inorg. Chem.* **6**, 469 (1967); *N. G. Connelly* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7470 (1970).
- 20) *A. Müller*, *W. O. Nolte* und *B. Krebs*, *Angew. Chem.* **90**, 286 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 279 (1978).
- 21) *W. Hieber* und *J. Gruber*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 91 (1958); *W. Hieber* und *W. Beck*, ebenda **305**, 265 (1960).
- 22) *G. Kopfmann* und *R. Huber*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 348 (1968).
- 23) AED-Programm, Institut für Kristallographie, Universität München.
- 24) Die Rechnungen wurden größtenteils mit dem Programm TUMXR (*G. Huttner*, Technische Universität München) an einem TR 440-Rechner durchgeführt. Es wurden Atomformfaktoren für ungeladene Atome (*D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, S. 71–98, Kynoch Press, Birmingham 1974) verwendet.
- 25) Programm ORFLSD, Version *L. F. Dahl*, University of Wisconsin, Madison, USA.
- 26) Programm MIRAGE, *J. C. Calabrese*, University of Wisconsin, Madison, USA.
- 27) Vgl. z. B. *M. R. Churchill*, *Inorg. Chem.* **12**, 1213 (1973).
- 28) *D. T. Cromer*, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, S. 148–150, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 29) *F. L. Hirschfeld* und *D. Rabinovich*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 510 (1973).
- 30) Programm ORTEP, *C. K. Johnson*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA 1976.
- 31) *D. L. Stevenson* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3721 (1967).
- 32) *L. F. Dahl*, *P. D. Frisch* und *G. R. Gust*, *J. Less Common Met.* **36**, 255 (1974).
- 33) *M. Rakowski DuBois*, *D. L. DuBois*, *M. C. Van Deree* und *R. C. Haltiwanger*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 34) *B. Spivack*, *Z. Dori* und *E. I. Steifel*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 501 (1975); *Coord. Chem. Rev.* **17**, 99 (1975).
- 35) *G. Bunzey* und *J. H. Enemark*, *Inorg. Chem.* **17**, 682 (1978).
- 36) <sup>36a)</sup> *J. T. Huneke* und *J. H. Enemark*, *Inorg. Chem.* **17**, 3698 (1978). – <sup>36b)</sup> *A. Müller*, *R. G. Bhattacharyya*, *N. Mohan* und *B. Pfefferkorn*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **454**, 118 (1979).
- 37) *W. Rittner*, *A. Müller*, *A. Neumann*, *W. Bätther* und *R. C. Sharma*, *Angew. Chem.* **91**, 565 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 530 (1979).
- 38) *K. Prout* und *J. C. Daran*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 3586 (1978).
- 39) *D. Lawton* und *R. Mason*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 921 (1965).
- 40) *M. R. Churchill* und *P. H. Bird*, *Inorg. Chem.* **7**, 1545 (1968).
- 41) *A. R. Siedle*, *C. R. Hubbard*, *A. D. Mighell*, *R. M. Doherty* und *J. M. Stewart*, *Inorg. Chim. Acta* **38**, 197 (1980).
- 42) Vgl. hierzu z. B. *E. D. Jemmis*, *A. R. Pinhas* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2576 (1980); *M. Benard*, *Inorg. Chem.* **18**, 2782 (1979).
- 43) *A. B. Blake*, *F. A. Cotton* und *J. S. Wood*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3024 (1964).
- 44) *J. R. Knox* und *C. K. Prout*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 1857 (1969).
- 45) *A. Kopwille*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 2941 (1972).
- 46) *T. F. Brennan* und *I. Bernal*, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 283 (1973).
- 47) *D. H. Brown* und *J. A. D. Jeffreys*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 732.
- 48) Der sehr kurze Mo–S-Bindungsabstand wurde allerdings verschiedentlich kritisiert (vgl. z. B. Lit. <sup>36b)</sup>).
- 49) *G. A. Tsigdinos*, *Top. Curr. Chem.* **76**, 65 (1978).
- 50) Programm XANADU, *P. Roberts* und *G. Sheldrick*, Universität Cambridge 1973.
- 51) *H. D. Kaesz* und *R. B. Saillant*, *Chem. Rev.* **72**, 231 (1972).

[340/81]