

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XV *. THIOETHER-DESALKYLIERUNGS- UND REDOXREAKTIONEN BEI DER KOORDINATION VON VIERZÄHNIGEN THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN AN MOLYBDÄN(II)-ZENTREN; SYNTHESE VON KOMPLEXEN DES TYPUS $[\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_y(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, ($x + y = 3$, $n = 1-4$), $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ SOWIE $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ UND $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

DIETER SELLMANN* und WOLFGANG REISSER

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

(Eingegangen den 14. Mai 1985)

Summary

The reactions of the tetradentate ligand salts $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ ($n = 1-4$) and $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ with $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ or $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ respectively depend on the Mo complex, the $(\text{CH}_2)_n$ and CMe_2 alkyl bridges as well as the reaction conditions. They lead either to $[\text{Mo}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ or to $[\text{Mo}(o\text{-benzene-dithiolato})]$ complexes. The reaction of $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ with $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$, ($n = 1-4$) yields $[\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_y(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, ($x + y = 3$), whereby x and y respectively depend on n . Likewise the thermal stability of the $(\text{CH}_2)_n$ bridges in these complexes is influenced by n : At 60°C in toluene the complexes with $n = 1$ or 2 lose their $(\text{CH}_2)_n$ bridges forming the $[\text{Mo}^{\text{IV}}(o\text{-benzene-dithiolato})]$ complex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, in the complex with $n = 3$ the bridge is stable and $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ is obtained, which recoordinates CO at room temperature. $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ in particular is easily dealkylated by $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ yielding the Mo^{II} complex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$. $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ ($n = 1, 2$) and $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ are dealkylated on reaction with $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ yielding $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$; only in the ligand with $n = 3$ the bridge is preserved and $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ forms. UV irradiation of $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3$) in the presence of PMe_3 yields no $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3]$ complexes, but cleavage of the bridges for $n = 1$ leads to $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ and for $n = 3$ to $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Reasons for the different reaction pathways are discussed.

* XIV. Mitteilung s. Ref. 1.

Zusammenfassung

Die Reaktionen der vierzähligen Ligandensalze $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ ($n = 1-4$) sowie $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ bzw. $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ werden vom Mo-Komplex, den $(\text{CH}_2)_n$ - bzw. CMe_2 -Alkylbrücken sowie den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Sie führen entweder zu $[\text{Mo}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ - oder zu $[\text{Mo}(o\text{-Benzendithiolato})]$ -Komplexen. $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ liefert mit $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ ($n = 1-4$) die $[\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_y(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe ($x + y = 3$), wobei x und y von n abhängen. Ebenfalls von n wird die thermische Stabilität der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken in diesen Komplexen beeinflusst: Bei 60°C in Toluol wird bei $n = 1$ und 2 die $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke unter Bildung des $\text{Mo}^{\text{IV}}(o\text{-Benzendithiolato})$ -Komplexes $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ abgespalten, bei $n = 3$ dagegen bleibt sie erhalten und man isoliert $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, das bei RT wieder CO anlagert. Besonders leicht wird $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ von $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ unter Bildung des Mo^{II} -Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ desalkyliert. Mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ reagieren sowohl $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ ($n = 1, 2$) wie auch $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ unter Desalkylierung zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, bei $n = 3$ jedoch wird unter Erhalt der Brücke $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ gebildet. Die UV-Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3$) in Gegenwart von PMe_3 ergibt keine $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3]$ -Komplexe, sondern unter Abspaltung der Brücken bei $n = 1$ $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ und bei $n = 3$ $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Gründe für die verschiedenen Reaktionsabläufe werden diskutiert.

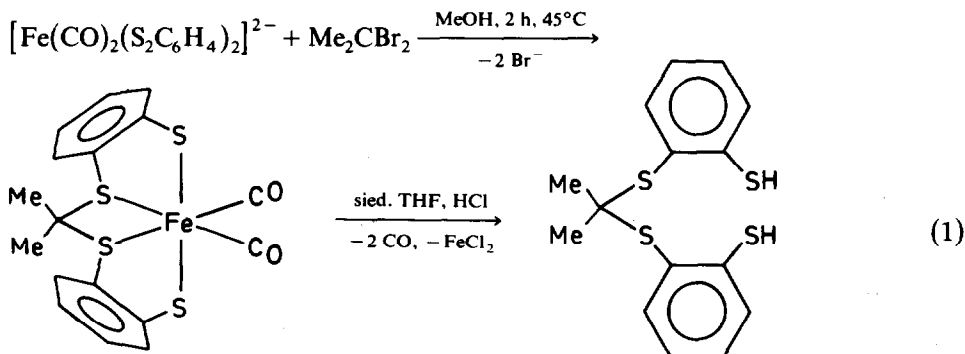
Einleitung

Zahlreiche Befunde weisen darauf hin, dass in redoxaktiven Eisen- und Molybdänenzymen wie z.B. Nitrogenasen die Metallzentren von Schwefelliganden koordiniert sind, ohne allerdings bislang genaue Aussagen über die Struktur und Wirkungsweise dieser Zentren zur erlauben [2]. Auf der Suche nach Modellverbindungen für diese Zentren haben wir kürzlich bei Fe-Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$) einen unerwartet hohen Einfluss der Länge der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken auf die Stabilität der Komplexe gefunden [3]; ausserdem liess sich unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei UV-Photolysen und Umsetzungen mit LiMe , eine Desalkylierung der Liganden bzw. Abspaltung der Brücken unter Bildung von Fe-*o*-Benzendithiolato-Komplexen beobachten [4]. Die nunmehr leichte Zugänglichkeit der freien Thioether-thiol-Liganden erlaubte uns jetzt, ihre Koordinationseigenschaften auch gegenüber Mo^{II} -Zentren zu untersuchen. Dabei haben wir beobachtet, dass Reaktionen und Produkte in empfindlicher Weise von der Länge der Alkylbrücken ebenso wie von den eingesetzten Mo-Komplexen beeinflusst werden.

Ergebnisse

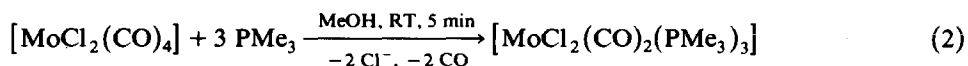
Als vierzählige Thioether-thiol-Liganden haben wir $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1-4$) sowie das am Brücken-C-Atom doppelt methylierte $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$ -

H₄SH eingesetzt. Letzteres weist in der Alkylbrücke keine H-Atome auf, die möglicherweise sauer reagieren, wie dies z.B. bei dem Dithioacetal CH₂(SC₆H₅)₂ der Fall ist [5]. Das Methylderivat wurde durch Templatalkylierung von [Fe(CO)₂(S₂C₆H₄)₂]²⁻ sowie anschließende Säurehydrolyse des gebildeten Neutralkomplexes nach Gl. 1 erhalten:

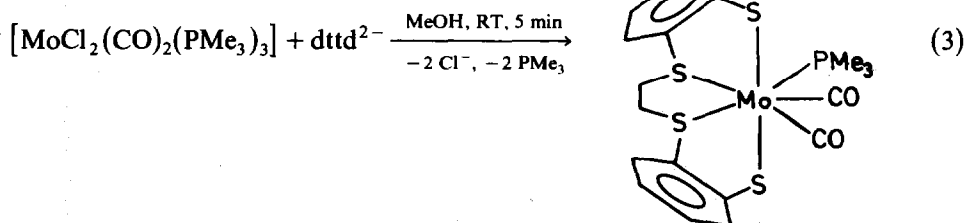


Analog wurde das bislang noch nicht beschriebene HSC₆H₄S(CH₂)₃SC₆H₄SH dargestellt und elementaranalytisch sowie spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1).

Als Mo-Ausgangsverbindungen haben wir die PMe₃-Komplexe [MoCl₂(CO)₂(PMe₃)₃] sowie [MoCl₂(PMe₃)₄] [6] eingesetzt, einerseits, weil PMe₃ als Koligand häufig Metall-N₂-Bindungen stabilisiert, andererseits, weil es auch gute Austrittseigenschaften aufweisen kann [7,8]. [MoCl₂(CO)₂(PMe₃)₃] wurde kürzlich von Carmona et al. aus [MoCl₂(PMe₃)₄] und CO erhalten [9]. Wir konnten diesen Komplex in einer bequemen Synthese nach Gl. 2 darstellen, bei der er sofort praktisch rein anfällt.



Die gelbe MeOH-Lösung von [MoCl₂(CO)₂(PMe₃)₃] reagiert mit Na₂dttd (Na₂dttd = NaSC₆H₄S(CH₂)₂SC₆H₄SNa, dttd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathia-decan(-2)) rasch gemäss Gl. 3:



zu reinem [Mo(CO)₂(PMe₃dttd)], das innerhalb weniger Minuten in orangeroten Kristallen ausfällt. [Mo(CO)₂(PMe₃dttd)] ist gut löslich in THF, CH₂Cl₂ und Toluol, schwerlöslich in MeOH, Ether und Hexan. [Mo(CO)₂(PMe₃dttd)] bildet sich auch aus [Mo(CO)₃dttd] und PMe₃, ist in diesem Fall jedoch – wahrscheinlich durch Spuren von Mo^{IV}-Nebenprodukten – schwarzgrün gefärbt [10] und zeigt im UV-VIS-Spektrum eine zusätzliche Absorption bei 16860 cm⁻¹ (s. Tab. 2). Wegen der oben erwähnten Eigenschaft von PMe₃, in niederwertigen Metallkomplexen als Koligand Metall-N₂-Bindungen zu stabilisieren, haben wir versucht, die Mo-

TABELLE 1
AUSGEWÄHLTE IR, ¹H-NMR UND MASSENSPEKTROSKOPISCHE DATEN

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{H})$ (ppm) rel. TMS	[m/e]
$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$	–	7.1(m, 8, arom. H) ^a 4.2(s, 2, SH) 2.9(t, 4, SCH ₂) 1.8(q, 2, CCH ₂)	324 M^+ ^d 183 [$M^+ - \text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$]
$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$	–	7.2(m, 8, arom. H) ^a 4.6(s, 2, SH) 1.5(s, 6, CH ₃)	324 M^+ ^d 183 [$M^+ - \text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$]
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	2021 1967	7.4(m, 8, arom. H) ^b 1.5(s, 6, CH ₃)	434 M^+ ^e
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}))]$	1919 1860	7.3(m, 8, arom. H) ^b 3.2(m, 4, SCH ₂) 2.0(q, 2, CCH ₂) 1.7(d, 9, PCH ₃) ^f	524 [$M^+ - \text{CO}$] ^e
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	1809 1799	7.4(m, 8, arom. H) ^b 4.1(s, 2, SCH) 1.4(t, 18, PCH ₃) ^h	572 M^+ ^e 544 [$M^+ - \text{CO}$]
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	1785	7.3(m, 8, arom. H) ^b 3.1(t, 4, SCH ₂) 2.1(q, 2, CCH ₂) 1.6(d, 18, PCH ₃) ^g	524 [$M^+ - \text{PMe}_3$] ^e
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	1785	7.4(m, 8, arom. H) ^b 3.0(m, 4, SCH ₂) 2.0(m, 4, CCH ₂) 1.2(s, 18, PCH ₃) ⁱ	614 M^+ ^e 586 [$M^+ - \text{CO}$]
$[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	–	7.6(m, 8, arom. H) ^b 3.6(m, 4, SCH ₂) 2.4(m, 2, CCH ₂) 1.4(m, 18, PCH ₃)	530 [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_6$] ^e 496 [$M^+ - \text{PMe}_3$]
$[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	–	–	530 M^+ ^e
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$	1922 1853 1830	7.6(m, 4, arom. H) ^b 1.9(d, 18, PCH ₃) ^f	444 [$M^+ - \text{CO}$] ^e 416 [$M^+ - 2 \text{CO}$] 396 [$M^+ - \text{PMe}_3$]

^a In CCl₄. ^b In CD₂Cl₂. ^c In KBr, die $\nu(\text{CO})$ -Banden sind alle intensiv. ^d Elektronenstossionisation. ^e Felddesorption. ^f Aufspaltung des pseudo-“Dubletts” 10 Hz. ^g Aufspaltung des pseudo-“Dubletts” 8 Hz. ^h Aufspaltung des pseudo-“Tripletts” 3 Hz. ⁱ breit; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Schwefelligand-CO-Komplexe zuerst in PMe_3 -Komplexe zu überführen, um in diesen anschliessend PMe_3 durch N_2 zu substituieren.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst versucht, eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3\text{dtttd}]$ in MeOH, worin es sich geringfügig löst, mit PMe_3 bei Raumtemperatur (RT) reagieren zu lassen. Auch mit einem grossen Überschuss von

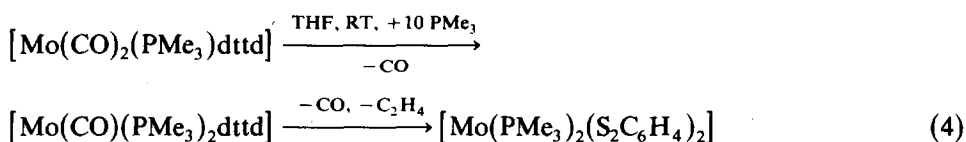
TABELLE 2

UV-VIS SPEKTREN DER MO-KOMPLEXE MIT VIERZÄHNIGEN THIOETHER-THIOLAT-LIGANDEN

Komplex	ν_{\max} (cm ⁻¹) (ϵ (l cm ⁻¹ mol ⁻¹))
[Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ dttd] ^a	22730(2589), 28570sch, 32790(9680)
[Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₂ SC ₆ H ₄ S)] ^a	21830(2048), 28730sch, 32150(10144)
[Mo(CO)(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ S)] ^b	19760(10603), 24690sch, 33560(11600)
[Mo(CO)(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₃ SC ₆ H ₄ S)] ^a	21740(2245), 28570sch, 32050(10917)
[Mo(CO)(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₄ SC ₆ H ₄ S)] ^a	19439(4556), 28570sch, 32260(10855)
[Mo(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₃ SC ₆ H ₄ S)] ^a	17544sch, 20920sch, 24690(2054), 32260(2701)

^a In CCl₄. ^b In Hexan; sch = Schulter.

PMe₃ konnten wir jedoch im Verlaufe von mehreren Tagen keinerlei Reaktion beobachten. Bei homogener Reaktionsführung in THF nach Gl. 4 hingegen, lässt



sich IR-spektroskopisch im Verlauf von drei bis vier Tagen eine langsame Intensitätsabnahme der $\nu(\text{CO})$ -Banden des Ausgangskomplexes bei 1936 und 1858 cm⁻¹ und das Auftreten einer schwachen $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1814 cm⁻¹ beobachten (vgl. Fig. 1). Gleichzeitig, scheiden sich aus der Lösung orange Mikrokristalle ab, die elementaranalytisch sowie spektroskopisch als der Mo^{IV}-Komplex [Mo(PMe₃)₂(S₂C₆H₄)₂] charakterisiert werden. In siedendem THF läuft die Reaktion innerhalb

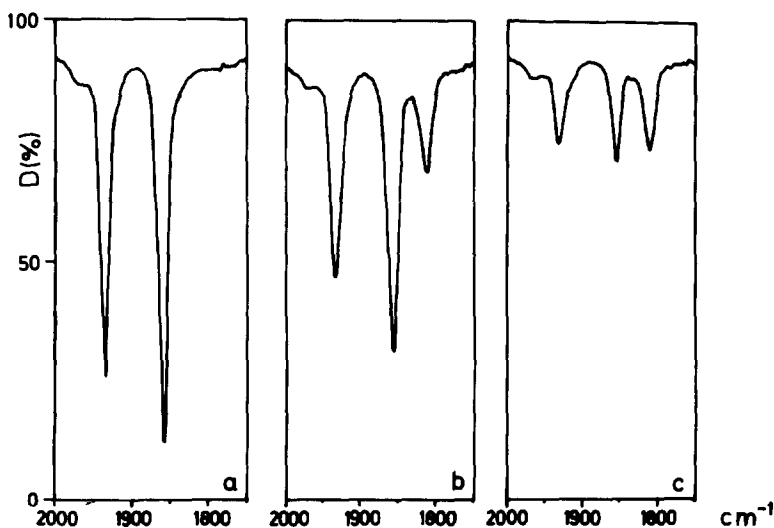
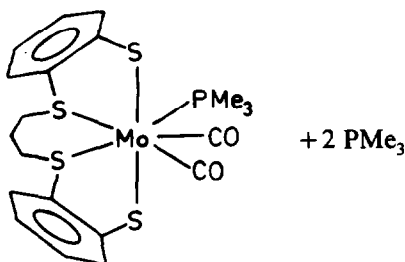
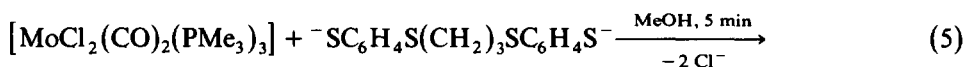


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von (a) [Mo(CO)₂(PMe₃)₂dttd] in THF, (b) nach Zugabe eines 10-fachen PMe₃-Überschusses und 1 d Rühren bei RT, (c) nach 4 d Rühren bei RT.

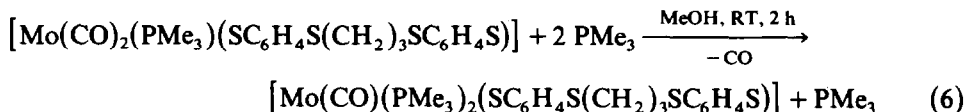
von 30 min ab. Die schwache $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1814 cm^{-1} lässt sich mit der intermediären Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{dtttd}]$ vereinbaren, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Vermutlich ist der dtttd-Ligand bei der Koordination an das $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Zentrum so labilisiert, dass er in der Redoxreaktion nach Gl. 4 unter Verlust der C_2H_4 -Brücke zu *o*-Benzendithiolato-Liganden abreagiert. $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ist auch das einzige Produkt, wenn $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$ in siedendem MeOH oder THF bzw. in Toluol bei 60°C mit PMe_3 umgesetzt wird; es ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, erweist sich auf der Gouy-Waage als diamagnetisch und liefert im FD-Massenspektrum (FD = Felddesorption) bei $m/e = 530$ (^{98}Mo) das Molekölion $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$, was darauf hinweist, dass es wie die überwiegende Zahl anderer Mo^{IV} -Komplexe einkernig ist [11].

Es gelang also nicht, mit dem dtttd-Liganden einen Mo^{II} -Komplex mit dem $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Fragment zu erhalten. Bequem zugänglich sind solche Komplexe jedoch, wenn man die Na-Salze der analogen vierzähligen Schwefelliganden $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ mit $n = 1, 3$ oder 4 mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in MeOH bei RT umsetzt. Im Fall des Liganden mit $n = 3$ bildet sich nach Gl. 5



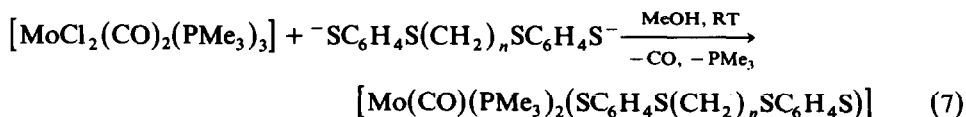
zunächst in einer schnellen Reaktion orangerotes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, das aus der Reaktionslösung ausfällt und sich bei raschem Aufarbeiten isolieren sowie charakterisieren lässt (s. Tab. 1, 2).

Wenn man den isolierten Dicarbonylkomplex mit PMe_3 umsetzt oder die nach Gl. 5 gebildete MeOH-Suspension gemäss Gl. 6 einfach weiterrührt, erhält man eine



tiefröte Lösung, aus der beim Einengen und Kühlen auf -35°C der Monocarbonylkomplex analysenrein in violetten Kristallen ausfällt (spektroskopische Daten s. Tab. 1, 2).

Wenn die vierzähligen Liganden mit $n = 1$ oder 4 nach Gl. 7 umgesetzt werden

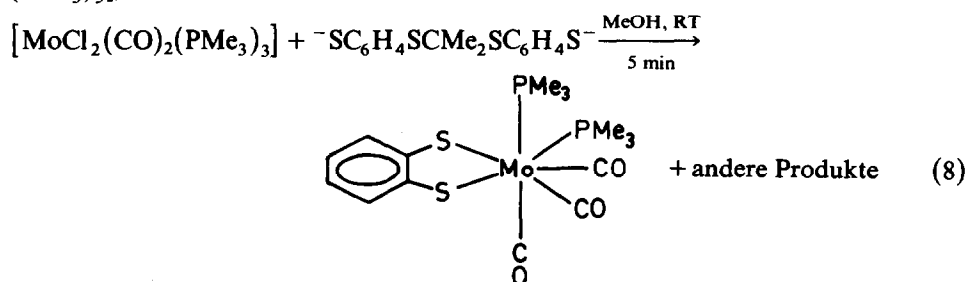


lassen sich IR-spektroskopisch ebenfalls $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ -Stufen beobachten. Diese können jedoch nicht isoliert werden, da sie zu rasch zu den $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -

Komplexen weiterreagieren, die innerhalb von 30 min ($n = 1$) bzw. 1 min ($n = 4$) aus den MeOH-Lösungen ausfallen.

Die neuen Komplexe wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Ausgewählte Daten sind in den Tab. 1 (IR, $^1\text{H-NMR}$, MS) und 2 (UV-VIS) zusammengestellt. Bei den $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexen beobachtet man in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die PMe_3 -Liganden unterschiedliche $J(\text{PCH}_3)$ -Kopplungen bzw. Aufspaltungsmuster. Sie dürften auf unterschiedliche PMoP-Winkel zurückzuführen sein [12], die ihrerseits wieder von n in den $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken abhängen; die intensiven Absorptionen der Komplexe im UV-VIS-Bereich lassen sich mit ($\text{S} \rightarrow \text{Mo}$)-CT-Übergängen vereinbaren [13].

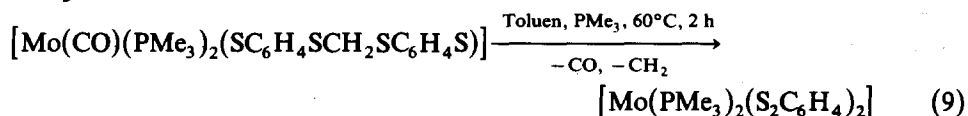
Der Ligand $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ unterscheidet sich von $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ lediglich durch die Methylsubstituenten in der Brücke, reagiert mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ jedoch völlig anders. Tropft man nach Gl. 8 das Na-Salz dieses Liganden in MeOH zu der gelben MeOH-Suspension von $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$,



so erhält man sofort eine dunkelrote Lösung, aus der sich nach wenigen Minuten der *o*-Benzendithiolato-Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ in weinroten Kristallen abscheidet, der elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert wurde (s. Tab. 1). Entgegen unseren ursprünglichen Erwartungen bewirken die Methylsubstituenten an der C_1 -Brücke offensichtlich keine Stabilisierung, sondern vielmehr eine Labilisierung des vierzähligen Liganden, so dass er selbst unter den milden Reaktionsbedingungen von Gl. 8 desalkyliert wird.

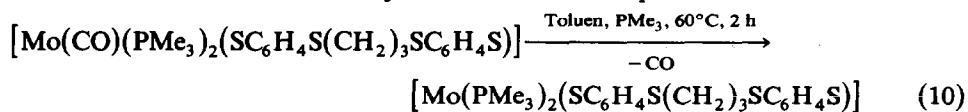
Die Versuche, in $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ auch noch den letzten CO-Liganden durch PMe_3 zu substituieren, um die entsprechenden $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe zu erhalten, gelangen weder auf thermischem noch auf photochemischen Weg.

Beim Erhitzen des Komplexes mit $n = 1$ in Gegenwart eines Überschusses von PMe_3 nach Gl. 9



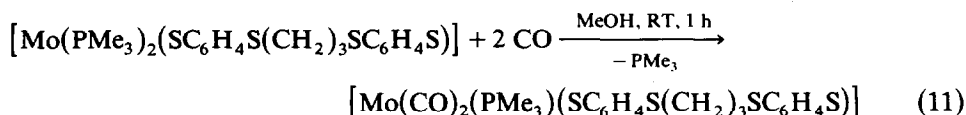
wird CO, gleichzeitig aber auch die CH_2 -Brücke unter Bildung des Mo^{IV} -Komplexes $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ eliminiert.

Thermisch stabiler ist die Alkylbrücke in dem Komplex mit $n = 3$. Nach Gl. 10



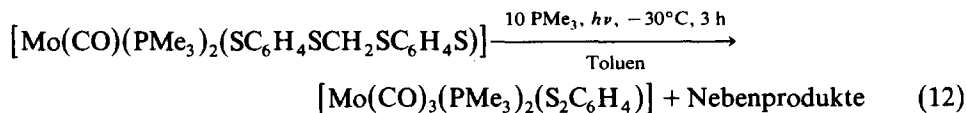
wird nur CO abgespalten, die Oxidationsstufe des Mo-Zentrums und die Alkylbrücke bleiben erhalten, ein dritter PMe_3 -Ligand wird jedoch nicht koordiniert. Aus der Lösung fallen schon bei 60°C braune Mikrokristalle aus, die spektroskopisch als $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ charakterisiert wurden (Tab. 1, 2), sich auf diesem Weg aber nicht analysenrein erhalten liessen. Dies gelingt jedoch bei der unten beschriebenen Reaktion nach Gl. 15.

Dass sich an die potentiell verfügbare siebte Koordinationsstelle in dem 16 e^- -Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ kein dritter PMe_3 -Ligand koordinieren lässt, dürfte auf sterische Gründe zurückzuführen sein. Diese Annahme lässt sich durch die Beobachtung stützen, dass eine Suspension des Komplexes in MeOH mit CO reagiert, wobei nach Gl. 11 allerdings gleichzeitig Substitution eines PMe_3 -Liganden eintritt:



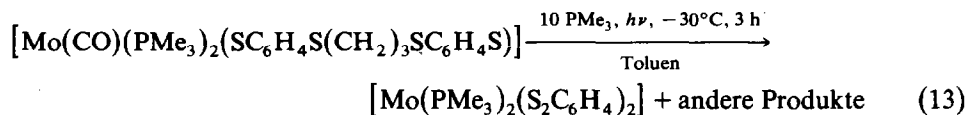
Auch photochemisch liessen sich die $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe nicht in die entsprechenden $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe überführen. UV-Bestrahlung führt bei $n = 1$ wie $n = 3$ zur Abspaltung der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken.

Bestrahlt man nach Gl. 12



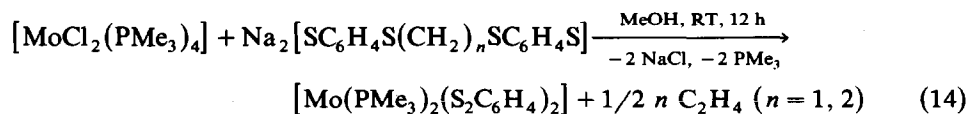
die rote Toluene-Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, so verfärbt sie sich tiefviolett. Im IR-Spektrum verschwindet die $\nu(\text{CO})$ -Bande des Ausgangskomplexes bei 1820 cm^{-1} und gleichzeitig entstehen die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Mo^{II} -Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ bei 1918 und 1836 cm^{-1} . $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ lässt sich anschliessend aus der tiefvioletten Lösung in ca. 70% Ausbeute isolieren.

Bei der Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ nach Gl. 13

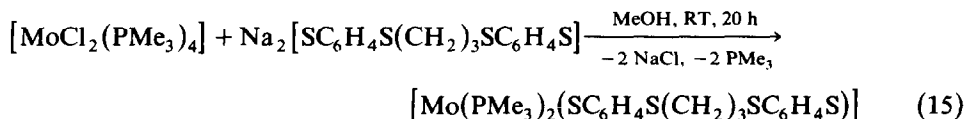


wird dagegen nur das Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Banden des Ausgangskomplexes beobachtet. Die ursprünglich ebenfalls tiefrote Toluene-Lösung verfärbt sich nach schwarzbraun und der schwerlösliche Mo^{IV} -Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ scheidet sich als amorphes, braunes Pulver ab. Dieselben Ergebnisse erhält man, wenn bei den Reaktionen nach Gl. 12 bzw. 13 auf die Zugabe von PMe_3 verzichtet und unter N_2 bestrahlt wird.

Da sich auf diesen Wegen die gesuchten $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe nicht erhalten liessen, haben wir die vierzähligen Schwefelliganden auch mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ umgesetzt. Bei der Reaktion nach Gl. 14



sind die Ligandensalze in MeOH vollständig gelöst, während ein Teil des gelben $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ zunächst ungelöst suspendiert bleibt. Innerhalb von 12 h reagiert es jedoch unter Oxidation zu dem Mo^{IV} -Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ vollständig ab, gleichzeitig werden die Alkylbrücken eliminiert und bilden C_2H_4 , das gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Ganz entsprechend unter Abspaltung der CMe_2 -Gruppe reagiert auch $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$. Stabil ist jedoch die $(\text{CH}_2)_3$ -Brücke bei der Umsetzung nach Gl. 15,

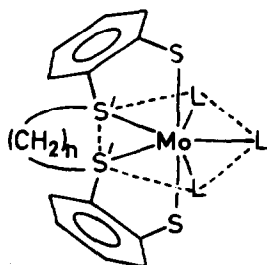


bei der schokoladenbraunes, kristallines $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ in reiner Form erhalten wird. Es ist gut löslich in THF und CH_2Cl_2 , unlöslich in MeOH, Ether und Hexan und wurde elementaranalytisch sowie spektroskopisch (Tab. 1, 2) charakterisiert. Im FD-Massenspektrum werden nur die Fragmentionen $[M^+ - \text{C}_3\text{H}_6]$ und $[M^+ - \text{PMe}_3]$ gefunden; durch osmometrische Molmassenbestimmung in CH_2Cl_2 wurde abgesichert, dass der Komplex in Lösung einkernig vorliegt.

Diskussion

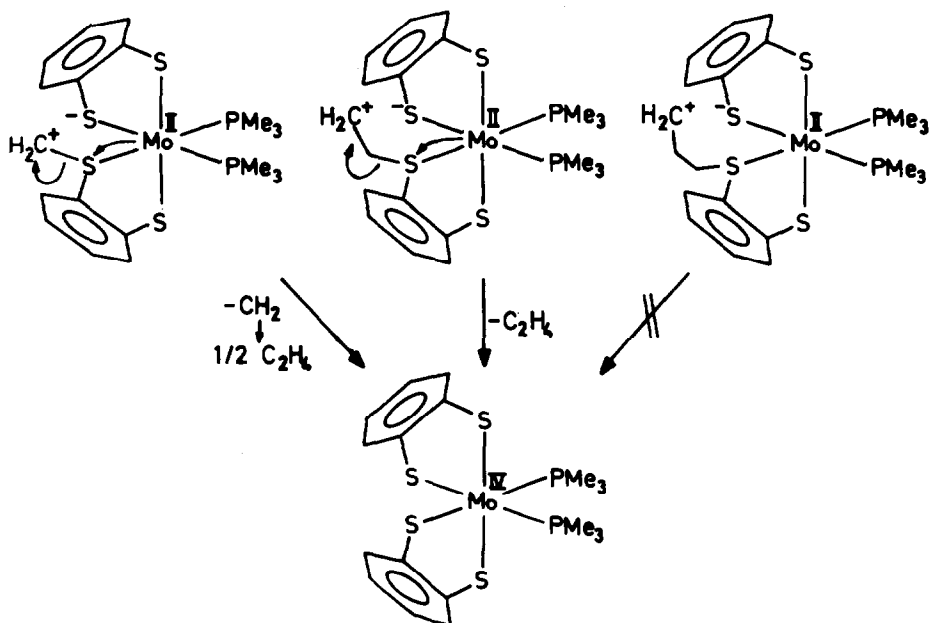
Die beschriebenen Reaktionen werden in komplizierter Weise von scheinbar geringfügigen Änderungen am Metallzentrum bzw. Ligandensystem beeinflusst. Bei dem Versuch, Systematik in die Ergebnisse zu bringen, lässt sich folgendes feststellen:

(1) In Abhängigkeit von der Länge der Alkylbrücke n bilden sich aus $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ entweder die $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_1$ - oder $\text{Mo}(\text{CO})_1(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexe. Hierfür dürften in erster Linie sterische Faktoren verantwortlich sein. Nimmt man für die siebenfach koordinierten Komplexe die pentagonal-bipyramidale Struktur A mit einer in erster Näherung konstant bleibenden linearen SMoS -Gruppierung an, so wird der für die drei Liganden L ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$) zur Verfügung stehende Raum durch Spreizung oder Stauchung des $\text{S}'\text{MoS}'$ -Winkels verkleinert bzw. vergrößert. Der $\text{S}'\text{MoS}'$ -Winkel seinerseits wird jedoch von n beeinflusst. Berücksichtigt man fernerhin, dass PMe_3 grösser ist als CO , lässt sich damit erklären, dass einmal zwei PMe_3 - und ein CO -, das andere Mal aber nur ein PMe_3 - und dafür zwei CO -Liganden koordiniert werden.



(A)

(2) Schwefel-Desalkylierungsreaktionen von Thioetherliganden sind bisher



SCHEMA 1. Redox-S-Desalkylierung über eine Carbokation-Zwischenstufe.

hauptsächlich an den d^8 -Metallen Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} und Au^{III} beobachtet worden; in der Regel erfolgen sie erst bei höheren Temperaturen, z.B. in siedendem Dimethylformamid, wobei die Oxidationsstufe des Metallzentrums erhalten bleibt. Über den Reaktionsmechanismus ist bislang nicht Genaues bekannt [14]. Demgegenüber laufen die von uns beobachteten S-Desalkylierungen der Thioetherfunktionen häufig schon bei milden Bedingungen und üblicherweise unter Oxidation des Metallzentrums ab. Die Oxidation erfolgt offensichtlich umso leichter, je elektronenreicher das Mo-Zentrum ist: Während bei $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ überwiegend Substitutionsreaktionen beobachtet werden, geht das elektronenreichere $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ hauptsächlich Substitutions-Redoxreaktionen unter S-Desalkylierung und Oxidation von Mo^{II} zu Mo^{IV} ein.

Die Beobachtung, dass $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ bereits mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ unter Brückenspaltung reagiert, andererseits aber $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ bei der Umsetzung mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ intakt bleibt, zeigt jedoch, dass auch die Alkylbrücken massgeblich für den Reaktionsablauf sind. Als Erklärung dafür lässt sich die reversible heterolytische Spaltung einer C-S-Bindung im ersten Reaktionsschritt diskutieren. Die gebildete Zwischenstufe kann dann gemäss Schema 1 im Fall der Komplexe mit $n = 1$ oder 2 direkt unter Eliminierung von CH_2 bzw. C_2H_4 zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ weiterreagieren

Für $n = 3$ dürfte dieser zweite Reaktionsschritt energetisch sehr ungünstig sein, weil entweder ein Ringschluss unter Eliminierung von Cyclopropan oder eine konzertierte Elektronen- und H-Verschiebung unter Eliminierung von Propen erforderlich wäre. Eine Carbokation-Zwischenstufe würde auch die besondere Labilität des CMe_2 -verbrückten Liganden erklären, da die Methylgruppen das im ersten Reaktionsschritt gebildete Carbokation stabilisieren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16, JEOL NMR-Spektrometer JNM-PMX-60, Varian Massenspektrometer MAT 212 und Perkin-Elmer UV-VIS-Spektralphotometer PE 320. Die Gasanalysen wurden mit dem Philips Gaschromatographen PU 4500 durchgeführt. Als Adsorbens wurde Propack Q der Fa. Serva verwendet. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Alle Reaktionen wurden soweit möglich IR-spektroskopisch verfolgt.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1-4$) [3], $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ [15], PMe_3 [16], $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ [3], $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]$ [17] und $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ [6] wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt.

Synthesen und Reaktionen

1. $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$

10 g (37.8 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden mit Cl_2 zu $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]$ umgesetzt, das bei RT in 30 ml MeOH gelöst, über Filterflocken filtriert und anschliessend tropfenweise in etwa 1 min mit 11.5 ml (ca. 115 mmol) PMe_3 versetzt wird. Nach ca. 5 min kristallisiert $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in gelben Kristallen aus, die abfiltriert, bei 0°C mit 3×10 ml MeOH sowie 3×10 ml Et_2O gewaschen, aus CH_2Cl_2 /Petrol-ether (2/1) bei $20/-78^\circ\text{C}$ umkristallisiert und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute: 9.3 g (54% d. Th. bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$). Elementaranalyse: Gef.: C, 29.34; H, 6.09. Molmasse: 453 (massenspektrometrisch (FD) bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_3\text{Mo}$ (451.08) ber.: C, 29.28; H, 6.03%.

2. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Eine Lösung von 2.83 g (20 mmol) $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ in 30 ml MeOH wird bei RT mit 2.16 g (40 mmol) NaOMe in 40 ml MeOH versetzt. Nach Zugabe von 1.98 g (10 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird 10 min gerührt und anschliessend bis zur vollständigen Carbonylierung (ca. 1 h) CO eingeleitet. Man erhält eine tiefrote Lösung, die mit 3.57 g (17.7 mmol) Me_2CBr_2 versetzt und unter CO 2 h bei 45°C gerührt wird. Aus der Lösung scheiden sich braune Nadeln ab, die bei RT abfiltriert, mit 30 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute: 1.48 g (34% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 47.01; H, 3.28. Molmasse: 434 (massenspektrometrisch (FD)). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (434.37) ber.: C, 47.00; H, 3.25%.

3. $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ bzw. $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$

1.3 g (3 mmol) des entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexes werden in 30 ml THF mit 0.8 ml konz. HCl bis zur Bildung einer klaren, gelben Lösung zum Sieden erhitzt (ca. 1 h). Alle leichtflüchtigen Bestandteile werden abkondensiert, der viskose Rückstand wird in 30 ml Et_2O aufgenommen und über 5 g SiO_2 filtriert; das SiO_2 wird $2 \times$ mit je 10 ml Et_2O nachgewaschen. Abkondensieren des Et_2O liefert die Liganden als viskose Öle, die für präparative Zwecke meistens ausreichend sauber sind. Durch Chromatographie in CCl_4 über SiO_2 erhält man die reinen Liganden.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$. Ausbeute 526 mg (54% d. Th.) farbloses Pulver,

Smp. 35–37°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.56; H, 4.92. Molmasse: 324 (massenspektrometrisch (EI)). $C_{15}H_{16}S_4$ (324.52) ber.: C, 55.51; H, 4.97%.

$HSC_6H_4SCMe_2SC_6H_4SH$. Ausbeute 480 mg (49% d. Th.) farbloses Öl. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.58; H, 4.99. Molmasse: 324 (massenspektrometrisch (EI)). $C_{15}H_{16}S_4$ (324.52) ber.: C, 55.51; H, 4.97%.

4. $[Mo(CO)_2(PMe_3)dttd]$

Eine Lösung von 500 mg (1.6 mmol) dttd- H_2 und 173 mg (3.2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH werden bei RT langsam zu 722 mg (1.6 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 40 ml MeOH getropft. Innerhalb von ca. 5 min fallen orange Kristalle von $[Mo(CO)_2(PMe_3)dttd]$ aus, die abfiltriert, mit MeOH und mit Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute: 738 mg (86% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.55; H, 3.99. Molmasse: 538 (massenspektrometrisch (FD) bez. auf ^{98}Mo). $C_{19}H_{21}O_2PS_4Mo$ (536.51) ber.: C, 42.52; H, 3.95%.

5. $[Mo(CO)_2(PMe_3)(SC_6H_4S(CH_2)_3SC_6H_4S)]$

Eine Lösung von 324 mg (1 mmol) $HSC_6H_4S(CH_2)_3SC_6H_4SH$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird bei RT innerhalb 5 min zu 451 mg (1 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 15 ml MeOH getropft. Bereits während des Zutropfens fällt ein oranges Pulver aus, das abfiltriert, 3 × mit 5 ml MeOH und 3 × mit 5 ml Aceton gewaschen und aus 30 ml CH_2Cl_2/Et_2O (1/1) bei 20/–30°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 369 mg (67% d. Th.) orangefarbene Kristalle. Elementaranalyse: Gef.: C, 43.70; H, 4.26. $C_{20}H_{23}O_2PS_4Mo$ (550.53) ber.: C, 43.63; H, 4.21%.

6. $[Mo(CO)(PMe_3)_2(SC_6H_4SCH_2SC_6H_4S)]$

Eine Lösung von 620 mg (2.1 mmol) $HSC_6H_4SCH_2SC_6H_4SH$ und 227 mg (4.2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird langsam bei RT zu 947 mg (2.1 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 40 ml MeOH getropft. Dabei fällt ein voluminöser roter Niederschlag aus, der sich bei weiterem Rühren in ein zinnoberrotes, mikrokristallines Pulver umwandelt. Nach 30 min wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute: 873 mg (73% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.13; H, 4.96. Molmasse: 572 (massenspektrometrisch (FD) bez. auf ^{98}Mo). $C_{20}H_{28}OP_2S_4Mo$ (570.54) ber.: C, 42.10; H, 4.95%.

7. $[Mo(CO)(PMe_3)_2(SC_6H_4S(CH_2)_3SC_6H_4S)]$

400 mg (0.73 mmol) $[Mo(CO)_2(PMe_3)(SC_6H_4S(CH_2)_3SC_6H_4S)]$ werden in 40 ml MeOH suspendiert und bei RT mit 0.2 ml (ca. 2 mmol) PMe_3 gerührt. Nach 2 h erhält man eine fast klare, tiefrote Lösung, die über Filterflocken filtriert, auf 20 ml eingengt und auf –35°C gekühlt wird. Es fallen 374 mg (86% d. Th.) violette Kristalle aus, die abfiltriert, mit 3 × 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Elementaranalyse: Gef.: C, 44.16; H, 5.46. $C_{22}H_{32}OP_2S_4Mo$ (598.59) ber.: C, 44.14; H, 5.39%.

8. $[Mo(CO)PMe_3)_2(SC_6H_4S(CH_2)_4SC_6H_4S)]$

Eine Lösung von 338 mg (1 mmol) $HSC_6H_4S(CH_2)_4SC_6H_4SH$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird bei RT langsam zu 451 mg (1 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 30 ml MeOH getropft. Innerhalb von ca. 1 min fällt ein rotes Pulver aus, das abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und bei 20/–30°C

aus 30 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1) imkristallisiert wird. Ausbeute: 235 mg (38% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.13; H, 5.61. Molmasse: 614 (massenspektrometrisch (FD) bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{OP}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (612.62) ber.: C, 45.09; H, 5.59%.

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

In einer Lösung von 324 mg (1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 20 ml MeOH werden 471 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert und 20 h bei RT gerührt. Die zunächst gelbe Suspension wandelt sich dabei in eine tiefbraune Suspension um. Der mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute: 160 mg (28% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.22; H, 5.67. Molmasse: 534 (osmometrisch in CH_2Cl_2). $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (570.59) ber.: C, 44.20; H, 5.65%.

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

(a) Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$ und PMe_3 . 200 mg (0.37 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$ und 0.4 ml (ca. 4 mmol) PMe_3 werden 3 h in 40 ml MeOH zum Sieden erhitzt. Die ausfallenden orangen Mikrokristalle werden bei RT abfiltriert, mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute: 170 mg (87% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.23; H, 4.42. Molmasse: 530 (massenspektrometrisch (FD) bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (528.51) ber.: C, 40.90; H, 4.96%.

(b) Aus $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1, 2$) und $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$. In einer Lösung von 296 mg bzw. 310 mg (1 mmol) des Schwefelliganden und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 30 ml MeOH werden 471 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert und 12 h bei RT gerührt. Die gebildeten orangefarbenen Mikrokristalle werden abfiltriert, 5 \times mit 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute: 444 mg (84% d. Th.). Elementaranalyse bei $n = 1$: Gef.: C, 42.07; H, 5.16%.

(c) Aus $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$. In einer Lösung von 150 mg (0.46 mmol) des Schwefelliganden und 50 mg (0.92 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH werden bei RT 216 mg (0.46 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert. Nach 3 h werden die gebildeten orangen Mikrokristalle abfiltriert, 5 \times mit 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute: 221 mg (91% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 41.01; H, 5.02%.

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

(a) Aus $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ und $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$. Eine Lösung von 324 mg (1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SCMe}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 6 ml MeOH wird bei RT in 5 min zu einer Suspension von 451 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ in 15 ml MeOH getropft. Dabei wandelt sich die gelbe Suspension in eine klare, rote Lösung um, aus der nach wenigen Minuten weinrote Kristalle ausfallen, die abfiltriert, 3 \times mit 3 ml MeOH gewaschen und 3 h im HV getrocknet werden. Ausbeute: 184 mg (78% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 38.25; H, 4.72. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{Mo}$ (472.32) ber.: C, 38.14; H, 4.69%.

(b) Aus $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ durch UV-Bestrahlung. 600 mg (1.05 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ werden in 30 ml Toluol bis zum Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1820 cm^{-1} bestrahlt, wobei die Lösung tiefviolett wird. Nach dem Abkondensieren des Toluol wird der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Beim Kühlen auf -78°C fällt ein violett Pulver

aus, das abfiltriert, mit 3×3 ml Hexan gewaschen und 2 h im HV getrocknet wird. Ausbeute: 112 mg (68% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.: C, 39.09; H, 5.47%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und der Dr. Otto Röhmer-Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 XIV. Mitteilung: D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 199.
- 2 Vergl. dazu z.B. R.W.F. Hardy, F. Bottomley und R.C. Burns (Hrsg.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Sect. I and II, J. Wiley, New York, 1979.
- 3 D. Sellmann und W. Reisser, *Z. Naturforsch.*, B, 39 (1984) 1268.
- 4 D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann und L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 321.
- 5 A.W. Herriott und D. Picker, *Synthesis*, 6 (1975) 447.
- 6 E. Carmona, J.M. Martin, M.L. Poveda, J.L. Atwood und R. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3014.
- 7 R. Alvarez, E. Carmona und M. Poveda, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2731.
- 8 H.F. Klein, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 362.
- 9 E. Carmona, K. Doppert, J.M. Martin, M.L. Poveda, L. Sanchez und R. Sanchez-Delgado, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 530.
- 10 D. Sellmann und J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 343.
- 11 Vgl. dazu: E.I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 1.
- 12 K.C. Dewhirst, W. Keim und C.A. Reilly, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546.
- 13 Vgl. dazu: J. Hyde, L. Magin und J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 204.
- 14 S.G. Murray und F. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 15 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis*, 7 (1976) 471.
- 16 W. Wolfsberger und H. Schmidbauer, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 17 R. Colton und J.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1143.