

*Journal of Organometallic Chemistry*, 415 (1991) 367-374  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21954

## /,Sbergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden

### LXXI \*. Synthese der Molybd~in(II)-Komplexe [Mo(CO) 2(L)(' bus4')] mit dem sterisch anspruchsvollen vierz~ihnigen Thioether-Thiolatliganden ' bu 84, 2- : 1,2-Bis( 2- mercapto-3,5-di-t-butylphenylthio)ethan(2 - ) (L = CO, PMe3, PPh3)

Dieter Sellmann \*, Franz Grasser und Matthias Moll

*Institut für Anorganische Chemie H der Universifit Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,  
 W-8520 Erlangen (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. April 1991)

#### Abstract

In order to obtain well soluble molybdenum sulfur carbonyl complexes [Mo(CO)2(PR3)('bus4')] (R = Me, Ph; 'UuS4'2 =1,2-bis(2-mercapto-3,5-di-t-butylphenylthio)ethane(2-)) was synthesized by reaction of 'huS4'-Li2 with [Mo(CO)z(PMe3)3(CI)2] and [Mo(CO)3(PPh3)2(CI)2], respectively. Reaction of [M0(CO)4(CI)2] with 'bus4'-H2 yields [Mo(CO)3('bus4')], which is also formed slowly in solutions of [Mo(CO)z(PPh3)('bus4')] at room temperature. Although the [Mo(CO)2(L)('bus4')] complexes (L = CO, PMe3, PPh3) have overall C1 symmetry, according to the NMR spectra, the [Mo('bus4')] cores exhibit in solution undisturbed C~ symmetry and, consequently, the [Mo(CO)2(L)] fragments have to fluctuate.

#### Zusammenfassung

Die [Mo(CO)2(PR3)('b~Sa')]-Komplexe (R = Me, Ph; 'b~S4'2 =1,2-Bis(2-mercapto-3,5-di-t-butylphenylthio)ethan(2-)) bilden sich aus [Mo(CO)2(PMe3)3(CI)2] bzw. [Mo(CO)3(PPh3)2(CI)2] und 'b~s4'-Li2. Umsetzung von [Mo(CO)4(CI)2] mit 'b~s4'-H~ ergibt [Mo(CO)3('b~s4')], das sich bei Raumtemperatur auch langsam in L~sungen von [Mo(CO)2(PPh3)('b~s4')] bildet. Obwohl die [Mo(CO)2(L)-('b~s4')]-Komplexe (L = CO, PMe3, PPh3) nur C1-Symmetrie besitzen weisen die [Mo('bus4')]-Gertiste den NMR-Spektren zufolge in L~sung ungest~Srte C2-Symmetrie auf und die [Mo(CO)2(L)]-Fragmente mflssen daher fluktuieren.

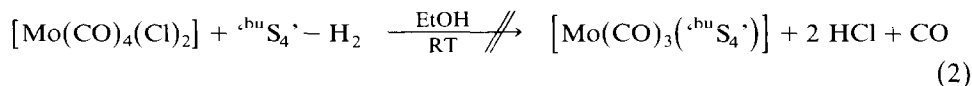
#### Einleitung

Im Rahmen unserer Suche nach Modellverbindungen fi~r Nitrogenasen und andere O~xidoreduktasen berichteten wir ktirzlich tiber Synthese und Eigenschaften

\* LXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

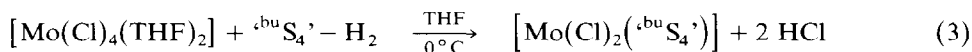


Die gute Löslichkeit und die HCl-Empfindlichkeit von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  dürften dafür verantwortlich sein, daß es sich nicht analog zur Stammverbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{S}}_4\text{}^{\prime})]$  ( $\text{}^{\text{S}}_4\text{}^{\prime 2-} = 1,2\text{-Bis}(2\text{-mercaptophenylthio})\text{ethan}(2-)$ ) [2b] nach Gl. 2



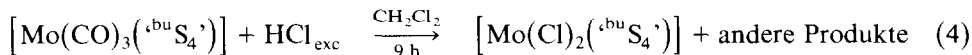
synthetisieren ließ. IR-spektroskopisch ließ sich zwar bei diesen Versuchen die Bildung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  in der braungrünen Reaktionslösung aus den  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2021 und 1945  $\text{cm}^{-1}$  folgern, die isolierten Produkte waren jedoch schwarzviolett gefärbt, paramagnetisch und zeigten im KBr-IR-Spektrum nur noch  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen geringer Intensität. Farbe und Paramagnetismus wiesen auf die teilweise Bildung von  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  aus  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  und dem bei der Reaktion freigesetzten HCl hin.

Das schwarzviolette  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  bildet sich direkt analog zur Stammverbindung  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{}^{\text{S}}_4\text{}^{\prime})]$  [5] nach Gl. 3, ist extrem feuchtigkeitsempfindlich, löslich



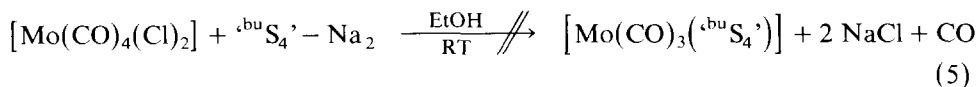
in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  sowie THF und nahezu unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder n-Hexan.  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  weist ein  $\mu_{\text{eff}} = 3.35$  B.M. (295 K) auf, das sich mit zwei ungepaarten Elektronen vereinbaren läßt. Im KBr-IR-Spektrum treten neben den charakteristischen  $\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime}$ -Absorptionen zwei starke  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$ -Banden bei 345 und 320  $\text{cm}^{-1}$  auf [6]. Das FD-Massenspektrum einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zeigt neben dem Molekülion bei  $m/e = 700$  ( $^{98}\text{Mo}$ ) noch ein Signal bei  $m/e = 681$  ( $^{98}\text{Mo}$ ) für das Ion  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]^+$ . Da im IR-Spektrum keinerlei  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -Bande auftrat, dürfte sich dieses Ion erst unter Massenspektrometerbedingungen gebildet haben.

Um die Vermutung zu überprüfen, daß das bei der Reaktion nach Gl. 2 freigesetzte HCl für die Zersetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  verantwortlich war, haben wir die Umsetzung nach Gl. 4 durchgeführt. Die Lösung von



$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  verfärbte sich beim Einleiten des HCl-Gases von orangerot nach tiefviolett, und gleichzeitig verschwanden die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Eduktes. Nach Aufarbeitung konnte  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  neben anderen, bislang nicht charakterisierten Produkten IR-, NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Der Zusatz von festem  $\text{NaHCO}_3$  für den Abfang von HCl ist bei der Synthese von reinem  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  offensichtlich essentiell, weil auch bei der Reaktion nach Gl. 5, bei der formal kein HCl entsteht, kein  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  erhalten werden konnte.



Die anfänglich erheblichen Schwierigkeiten,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4\text{}^{\prime})]$  in reiner Form zu erhalten, waren der Grund, auch die Carbonyl-Phosphin-Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}$



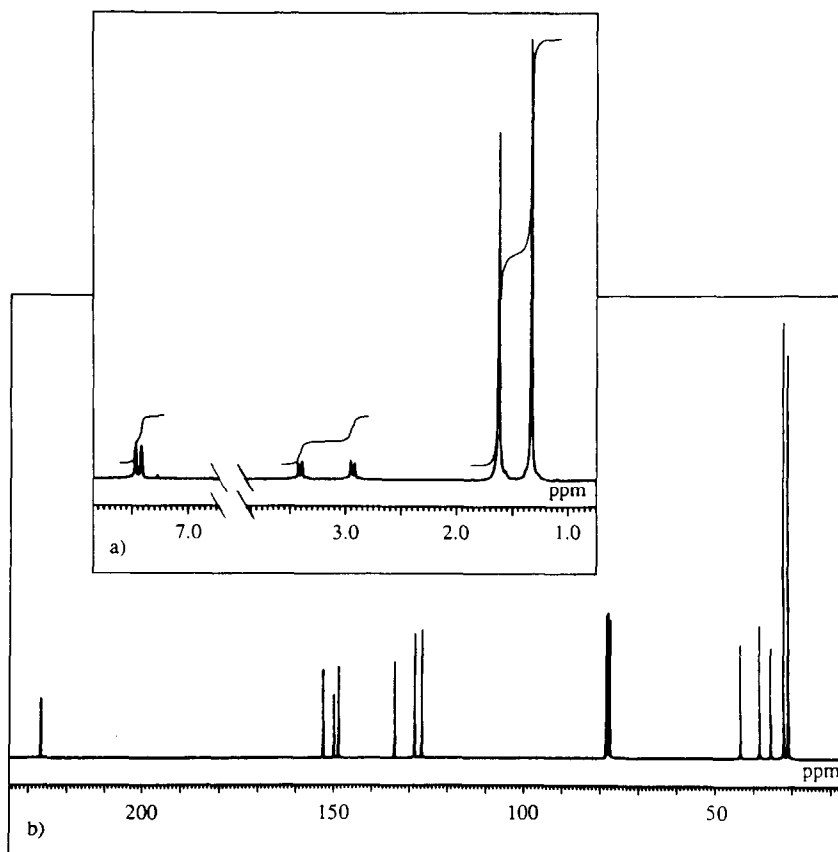


Fig. 1. (a)  $^1\text{H}$ - (270 MHz) und (b)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (67.94 MHz) von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{'buS}_4)]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

der Zersetzung entstandenes CO den  $\text{PPh}_3$ -Liganden in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{'buS}_4)]$  substituiert. Die Bildung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{'buS}_4)]$  in Lösungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{'buS}_4)]$  bei RT kann auch IR-spektroskopisch beobachtet werden. Bei  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{'buS}_4)]$  konnte dagegen keine Substitution des Phosphinliganden durch CO, das bei der Zersetzung gebildet wird, festgestellt werden.

### NMR-Spektren

Für  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{'buS}_4)]$  läßt sich die in Gl. 1 angedeutete Struktur erwarten. Die lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Gruppe und lokale  $\text{C}_2$ -Symmetrie des  $[\text{Mo}(\text{'buS}_4)]$ -Fragments bewirken, daß das Molekül insgesamt nur  $\text{C}_1$ -Symmetrie und somit die gleiche Symmetrie besitzt, wie das röntgenstrukturanalytisch gesicherte  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{'S}_4)]$  [7]. Es sollten demzufolge im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vier Tertiärbutyl-Signale und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 22 Signale für das  $[\text{Mo}(\text{'buS}_4)]$ -Gerüst auftreten. Tatsächlich lassen sich jedoch sowohl im  $^1\text{H}$ - (Fig. 1(a)) als auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Fig. 1(b)) in  $\text{CDCl}_3$  jeweils nur halb so viele Signale beobachten, und die CO-Liganden ergeben im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Singulett bei 226.62 ppm, das auch bei  $-50^\circ\text{C}$  nicht aufzuspalten

beginnt. Daraus ist zu folgern, daß sich die lokalen Symmetrien von  $[\text{Mo}(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ - und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Gruppen gegenseitig nicht stören. Dies läßt sich plausibel dadurch deuten, daß die drei CO-Liganden frei um die lokale  $C_3$ -Achse der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Gruppe gleichsam wie ein Kreisel auf dem starren  $[\text{Mo}(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Fragment drehen.

Analoge NMR-Spektren weisen die  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Komplexe auf, die für  $R = \text{Ph}$  zur Vermeidung von Zersetzung bei  $-25^\circ\text{C}$  aufgenommen werden müssen. Beide Komplexe zeigen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils nur zwei Tertiärbutylsignale, wobei im Fall von  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$  das tieffeldverschobene Signal zwar deutlich verbreitert aber nicht aufgespalten ist. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren tritt jeweils nur ein  $^{31}\text{P}$ -Signal auf, und in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind für die C-Atome der  $\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4$ -Liganden nur elf Signale zu beobachten. Die CO-Liganden der  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ -Gruppe ergeben jedoch jeweils zwei  $^{13}\text{C}$ -Signale, die wegen der  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung in jeweils Dubletts aufgespalten sind. In  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$  sind die beiden Kopplungskonstanten identisch, in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$  verschieden.

Aus diesen Befunden läßt sich folgern, daß auch in den  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Komplexen die  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ -Gruppen frei gegenüber den  $C_2$ -symmetrischen  $[\text{Mo}(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Fragmenten drehbar sind. Wegen der Chiralität der  $[\text{Mo}(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Fragmente und der Prostereogenizität [8] der Molybdänzentren sind auch bei schneller Rotation der  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ -Gruppen die beiden CO-Liganden aber immer diastereotop und ergeben demzufolge zwei Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Die Ergebnisse zeigen, daß die synthetisierten  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ -Komplexe ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ ) nicht nur eine wesentlich bessere Löslichkeit als ihre  $\text{}^{\text{S}}_4$ -Stammverbindungen aufweisen sondern sich von diesen auch hinsichtlich ihrer Reaktivität deutlich unterscheiden.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln in Schlenkgefäßen durchgeführt und, soweit möglich, IR- oder NMR-spektroskopisch verfolgt. IR-Lösungsspektren wurden in  $\text{CaF}_2$ -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen und Festsubstanzen als KBr-Presslinge vermessen. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: IR: Zeiss IMR 25, Perkin-Elmer 983, Perkin-Elmer 1620 FT IR; NMR: JEOL FT-NMR-Spektrometer JNM-GX 270 und EX 270; Massenspektren: Varian MAT 212 Massenspektrometer. Magnetische Messungen: Suszeptibilitätswaage von Johnson Matthey.

$\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4 - \text{H}_2$  [3],  $\text{PMe}_3$  [9],  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Cl})_2]$  [10],  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\text{C})_2]$  [2a],  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$  [11] und  $[\text{Mo}(\text{Cl})_4(\text{THF})_2]$  [12] wurden nach loc. cit. dargestellt.

### $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$

558 mg (2.0 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Cl})_2]$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung bzw. Suspension von 1070 mg (2.0 mmol)  $\text{}^{\text{bu}}\text{S}_4 - \text{H}_2$  und 680 mg (8.1 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Cl})_2]$ -Lösung durchläuft dabei eine Schicht von Filterflocken am Boden einer Fritte, um ungelöste Bestandteile zurückzuhalten. Nach Beendigung der lebhaften Gasentwicklung rührt man 1 h bei  $0^\circ\text{C}$ , filtriert das tieforange Reaktionsgemisch über  $\text{SiO}_2$  und kondensiert vom Filtrat unter Lichtausschluß bei  $15^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile ab.

Der tieforange feste Rückstand wird unter Lichtausschluß in möglichst wenig MeOH (ca. 50 ml) gelöst, die Lösung wird filtriert und auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die ausgefallenen orangefarbenen Mikrokristalle werden nach 7 d abgetrennt, mit 40 ml MeOH ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und 2 h unter Lichtausschluß im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1180 mg (83%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 55.59; H, 6.37; S, 18.01.  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{S}_4\text{Mo}$  (712.91) ber.: C, 55.60; H, 6.20; S, 17.99%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2020, 1946\text{ cm}^{-1}$  (jeweils aufgespalten). NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz): 7.46 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 7.40 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 3.40 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 2.92 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 1.61 (s, 18H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1.31 (s, 18H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz): 226.62 (CO); 152.48, 149.71, 148.43, 133.77, 128.47, 126.62 (aromat. C); 43.25, 38.25, 35.30, 31.95, 30.74 (aliphatic. C).  $^{95}\text{Mo}$ -NMR (17.60 MHz, bezogen auf  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ ):  $-757.6$ . FD-Massenspektrum ( $\text{CS}_2$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $[m/z]$ ): 714 ( $[\text{Mo}(\text{CO})_3(^{bu}\text{S}_4)^+]^+$ ); 686 ( $[\text{Mo}(\text{CO})_2(^{bu}\text{S}_4)^+]^+$  oder  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(^{bu}\text{S}_2)_2]^+$ ); 658 ( $[\text{Mo}(\text{CO})(^{bu}\text{S}_4)^+]^+$  oder  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(^{bu}\text{S}_2)_2]^+$ ).

#### $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(^{bu}\text{S}_4^*)]$

581 mg (1.09 mmol)  $^{bu}\text{S}_4^* - \text{H}_2$  in 10 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 1.36 ml einer 1.6 M Lösung von  $^n\text{BuLi}$  in n-Hexan (2.18 mmol  $^n\text{BuLi}$ ) versetzt, langsam auf RT erwärmt und zur Trockne gebracht. Das resultierende farblose  $^{bu}\text{S}_4^* - \text{Li}_2$  wird in 25 ml MeOH gelöst und unter Lichtausschluß bei  $0^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 10 min zur gelben Suspension von 490 mg (1.09 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\text{Cl})_2]$  in 5 ml MeOH getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und 2 d auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das ausgefallene orange Pulver wird abfiltriert, mit 20 ml MeOH ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 570 mg (73%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 54.74; H, 7.09; S, 17.17.  $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$  (760.98) ber.: C, 55.24; H, 7.02; S, 16.86%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1946, 1864\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{PCH}) = 949\text{ cm}^{-1}$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz): 7.44 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 7.34 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 3.28 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 2.70 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 1.77 (d, 9H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.63 (s, 18H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1.30 (s, 18H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.38 MHz): 15.11 (s,  $\text{PMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz): 238.14 (d, CO,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 34.4\text{ Hz}$ ); 234.32 (d, CO,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 34.4\text{ Hz}$ ); 151.70, 151.55, 146.75, 134.96, 128.25, 125.83 (aromat. C); 42.80, 38.23, 35.18, 32.05, 30.73, 20.69 (d,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 34.3\text{ Hz}$ ) (aliphatic. C). FD-Massenspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $[m/z]$ ): 762 ( $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(^{bu}\text{S}_4^*)]^+$ ).

#### $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(^{bu}\text{S}_4^*)]$

650 mg (1.22 mmol)  $^{bu}\text{S}_4^* - \text{H}_2$  in 5 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 1.52 ml einer 1.6 M Lösung von  $^n\text{BuLi}$  (2.44 mmol  $^n\text{BuLi}$ ) in n-Hexan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Das ausgefallene  $^{bu}\text{S}_4^* - \text{Li}_2$  bringt man durch Zugabe von 10 ml MeOH wieder in Lösung. Diese Lösung wird unter Lichtausschluß zur gelben Suspension von 750 mg (0.97 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$  in 30 ml MeOH gegeben. Der gebildete orange mikrokristalline Feststoff wird nach 14 h bei RT abfiltriert, mit 50 ml MeOH und 20 ml n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 900 mg (98%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.62; H, 6.51; S, 13.91.  $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$  (947.20) ber.: C, 63.40; H, 6.28; S, 13.54%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1939$  (sh), 1930, 1882 (sh),  $1864\text{ cm}^{-1}$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $-25^{\circ}\text{C}$ ): 7.70–6.90 (m, 15H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , überlagert); 7.42 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , überlagert); 7.24 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , überlagert); 3.27 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 2.82 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 1.40 (s, 18H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1.28 (s,

18H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.38 MHz, -25 °C): 58.48 (s, PPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.94 MHz): 242.75 (d, CO, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 37.7 Hz); 234.69 (d, CO, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 15.4 Hz); 152.00 (überlagert), 151.93 (überlagert), 147.00, 134.96 (überlagert), 134.89 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 10.3 Hz, überlagert), 130.45, 128.43, 128.30 (2 Signale), 125.65 (aromat. C); 42.62, 38.05, 35.18, 32.02, 30.58 (aliphatic, C). FD-Massenspektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>98</sup>Mo, [m/z]): 948 ([Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(<sup>bu</sup>S<sub>4</sub>)<sup>+</sup>].

#### [Mo(Cl)<sub>2</sub>(<sup>bu</sup>S<sub>4</sub>)<sup>-</sup>]

5.14 g (9.61 mmol) <sup>bu</sup>S<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub> in 30 ml THF werden bei 0 °C im Verlauf von 30 min zur hellbraunen Suspension von 3.67 g (9.61 mmol) [Mo(Cl)<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] in 20 ml THF getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch nach violett verfärbt. 12 h Rühren bei RT und Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile liefern einen grünvioletten festen Rückstand, der 8 h am Hochvakuum getrocknet wird, um alle HCl-Spuren zu entfernen. Der Rückstand wird bei 30 °C in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die tiefviolette Lösung über Filterflocken filtriert, unter Rühren mit ca. 60 ml n-Hexan versetzt und 12 h auf -30 °C gekühlt. Die ausgefallenen tiefvioletten Mikrokristalle werden abfiltriert, mit ca. 200 ml n-Hexan in kleinen Portionen gewaschen, bis das Hexanfiltrat nur noch schwach violett gefärbt ist, und 24 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.0 g (60%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.13; H, 6.46; S, 18.14. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Mo (699.79) ber.: C, 51.49; H, 6.34; S, 18.33%. IR (KBr): ν(Mo-Cl) = 345, 320 cm<sup>-1</sup>. Magnetismus: μ<sub>eff</sub> = 3.35 B.M. (295 K). NMR: (CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): 23.2 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6.0 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 1.6 (s, 18H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1.3 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 0.9 (s, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); -1.4 (s, 18H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.94 MHz): 210.87, 185.11, 176.41, 154.34, 53.04, 47.92, 32.51, 31.30, 29.95, 20.15, 11.66. FD-Massenspektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>98</sup>Mo, [m/z]): 700 ([Mo(Cl)<sub>2</sub>(<sup>bu</sup>S<sub>4</sub>)<sup>-</sup>].

#### Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

#### Literatur

- 1 D. Sellmann, B. Seubert, F. Knoch und M. Moll, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 (a) D. Sellmann und W. Reißer, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 333; (b) D. Sellmann und J. Schwarz, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 343.
- 3 D. Sellmann, G. Freyberger, R. Eberlein, E. Böhlen, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 323 (1987) 21.
- 4 (a) D. Sellmann, Angew. Chem., 83 (1971) 1017; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10 (1971) 919; (b) D. Sellmann, Z. Naturforsch., 25b (1970) 890.
- 5 B.B. Kaul und D. Sellmann, Z. Naturforsch., 38b (1983) 562.
- 6 (a) M.L. Larson und F.W. Moore, Inorg. Chem., 3 (1964) 285; (b) G. Doyle, Inorg. Chem., 10 (1971) 2348.
- 7 D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, C.F. Campana und M. Haase, Inorg. Chim. Acta, 141 (1988) 243.
- 8 K. Mislow und J. Siegel, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3319.
- 9 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 4 (1974) 149.
- 10 W.E. Newton, J.L. Corbin und J.W. McDonald, Inorg. Synth., 18 (1978) 53.
- 11 R. Colton und I.B. Tomkins, Austr. J. Chem., 19 (1966) 1143.
- 12 M.W. Anker, J. Chatt, G.J. Leigh und A.G. Wedd, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 2639.