

Journal of Organometallic Chemistry, 429 (1992) 153–168
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22418

Komplexinduzierter Abbau von As_4S_4 : Synthese von Molybdän–Schwefel-Komplexen und Molybdän–Arsen-Tetrahedranen

Marc Gorzelli, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler †

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Oktober 1991)

Abstract

The reaction of $Cp^{\circ}Mo_2(CO)_4$ (1) ($Cp^{\circ} = C_5EtMe_4$) with As_4S_4 (2) at elevated temperature yields the tetrahedranes $As_3Cp^{\circ}Mo(CO)_2$ (3) and $As_2Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ (4) as well as the molybdenum–sulfur complexes *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2S_4$ (5), *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2O_2S_2$ (6), *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (7) and *cis*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (8). X-Ray diffraction studies were carried out on 4, 5, 6, 7 and 8.

Zusammenfassung

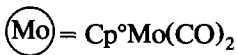
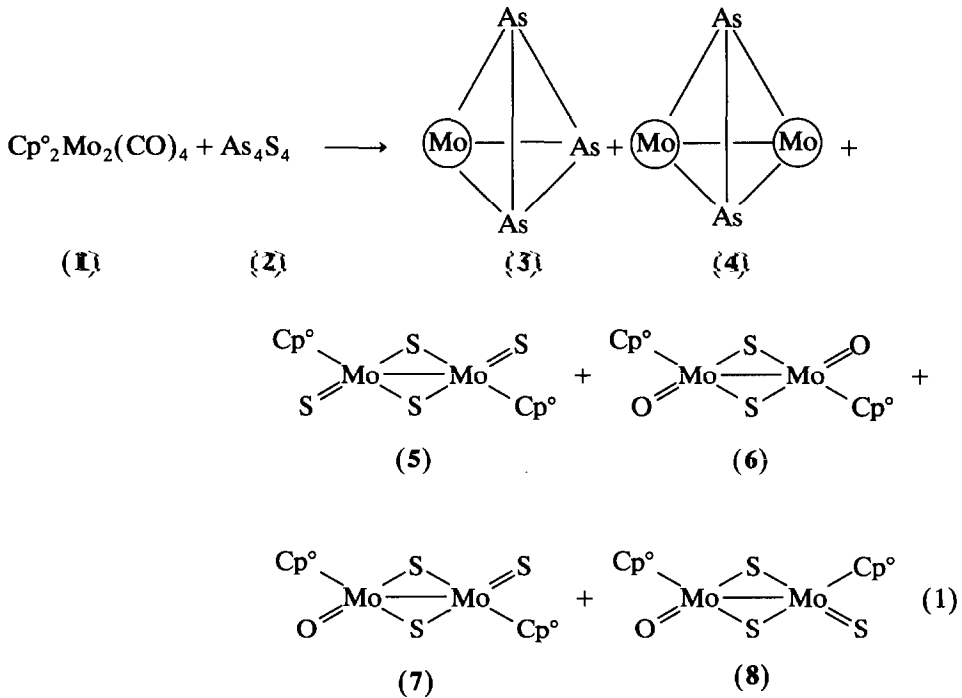
Die Umsetzung von $Cp^{\circ}Mo_2(CO)_4$ (1) ($Cp^{\circ} = C_5EtMe_4$) mit As_4S_4 (2) führt bei erhöhter Temperatur zur Bildung der Tetrahedrane $As_3Cp^{\circ}Mo(CO)_2$ (3) und $As_2Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ (4), neben den Molybdän–Schwefel-Komplexen *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2S_4$ (5), *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2O_2S_2$ (6), *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (7) und *cis*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (8). Von 4, 5, 6, 7 und 8 wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Einleitung

Die Chemie der Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und Schwefel wurde schon seit längerem intensiv erforscht und in zahlreichen Übersichtsartikeln referiert [1]. Das System Arsen/Schwefel hat sich als Reaktionspartner in der Übergangsmetallchemie hervorragend bewährt. Aus As_4S_4 und As_4S_3 konnte eine große Anzahl neuer Verbindungen, die sowohl Arsenid- als auch Sulfid-Liganden enthalten, synthetisiert werden [2]. Über die Reaktion von $Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ ($Cp^{\circ} = C_5Me_5$) mit Realgar unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde

Correspondence to: Professor Dr. Gottfried Huttner, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg, Deutschland.

† Verstorben am 30. April 1991.



Schema 1.

erstmals 1984 berichtet [2c]. Bei der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit Realgar konnten außer den erwarteten Tetrahedranen $\text{As}_3\text{CpMo}(\text{CO})_2$, $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ und $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ zusätzlich noch die beiden Verbindungen *cis*- und *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden [3].

Wir berichten nun über die Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (1) ($\text{Cp}^\circ = \text{C}_5\text{EtMe}_4$) mit As_4S_4 (2). Der sterisch anspruchsvollere und stark elektronenliefernde Cp° -Liganden vermag durch eine bevorzugte Ausrichtung im Raum die Bildung von Kristallisationsisomeren zu unterdrücken und somit die Kristallisation zu fördern [4].

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (1) ($\text{Cp}^\circ = \text{C}_5\text{EtMe}_4$) reagiert mit Realgar bei erhöhter Temperatur unter Bildung der Tetrahedrane 3 und 4 sowie der Molybdän-Schwefel-Komplexe 5–8 (Schema 1). Der sterische Anspruch des Cp° -Liganden läßt, wie auch schon bei der entsprechenden Reaktion von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (1) mit Realgar beobachtet wurde, die Bildung eines Mo_2As -Tetraedrans nicht zu, während die entsprechende Cp-substituierte Verbindung $\text{As}_3\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$, ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ und As_4S_4 (2) zugänglich ist. Jedoch werden, wie auch bei den Umsetzungen von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ und $\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit As_4S_4 (2), die Metallatetrahedrane 3 und 4 erhalten.

Die Anwesenheit von Oxoliganden in 6–8 ist sicherlich auf partielle Hydrolyse der primär gebildeten Produkte zurückzuführen. Die Entstehung von stärker schwefelhaltigen Produkten beim Einsatz von 1 statt $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ in dieser Reaktion läßt sich anhand der HSAB-Theorie von Pearson [5] erklären. Der Austausch des Cp-Liganden gegen den Cp° -Liganden erhöht die Elektronendichte am Molybdänatom und führt somit zu "größerer Weichheit" der Lewis-Säure Molybdän. Das weichere Cp°Mo -Fragment reagiert bevorzugt mit der weicheren Lewis-Base Sulfid statt dem härteren Oxid.

Die Verbindungen 3–8 wurden IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert (Tab. 1); von 4–8 wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

So zeigt 3 im IR-Spektrum zwei Banden für die terminalen Carbonylgruppen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten ein Quartett und ein Triplett für die Protonen der Ethylgruppe des Cp° -Liganden sowie ein Singulett für die Protonen der vier Methylgruppen auf. Das EI-Massenspektrum zeigt sowohl den Molekülpeak von 3 bei m/e 526 mit seiner charakteristischen Isotopenverteilung, als auch ein einfaches Fragmentierungsmuster. Die IR-spektroskopischen Daten von 3 entsprechen weitgehend denen der röntgenstrukturanalytisch untersuchten analogen Tetrahedrane $\text{As}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ [2c] und $\text{As}_3\text{CpMo}(\text{CO})_2$ [6].

Das Metallatetrahedran $\text{As}_2\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (4) ist dunkelrot, während die entsprechende Cp- und Cp^* -substituierte Verbindung orange gefärbt ist. Die IR-Banden der Carbonylgruppen in 4 sind gegenüber denen der analogen Cp- [7] bzw. Cp^* -substituierten Verbindung [2c] zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine erhöhte Elektronendichte am Molybdänatom des Tetrahedrans 4 hinweist. An 4 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 1). Die Atomkoordinaten von 4 sind in Tab. 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengefaßt. Die spektroskopischen Daten von 4 sind in Tab. 1 enthalten. 4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrischer Einheit, zwischen denen keine intermolekularen Wechselwirkungen herrschen. Da die Bindungslängen und -winkel beider Moleküle angenähert gleich sind, bezieht sich die nachfolgende Diskussion nur auf ein Molekül, dessen Moleküldarstellung in Fig. 1 gezeigt ist. 4 besitzt Tetrahedranstruktur, wobei das Grundgerüst aus zwei Mo- und zwei As-Atomen gebildet wird. Jedes Mo-Atom ist zusätzlich von einem Cp° -Ring und zwei terminalen CO-Gruppen umgeben. Die Abstände $\text{Mo}-\text{C}(\text{Cp}^\circ)$ betragen im Mittel 234.6(2) pm. Wie von der 18-Elektronenregel gefordert, liegt eine Mo–Mo-Einfachbindung vor, die mit 313.1(2) pm etwas länger ist als die Mo–Mo-Bindung in $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (303.9(2) pm) [8]. Hingegen entspricht der As(1)–As(2)-Bindungsabstand mit 230.5(3) pm dem in $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ beobachteten Wert (231.1(3) pm) [8].

Die Mo-Zentren in 4 weisen eine höhere Elektronendichte auf, als in $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ und ziehen somit weniger Elektronendichte aus der Arsen–Arsen-Bindung ab. Durch die stärkere Rückbindung der elektronenreicheren Molybdänfragmente in antibindende Orbitale des As_2 -Fragments erfolgt jedoch keine Verkürzung der As–As-Bindungslänge gegenüber $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$.

Neben den Metallatetrahedranen 3 und 4 können die Molybdän–Schwefel-Komplexe 5–8 isoliert werden. In der Reihe der cyclopentadienyl-substituierten Molybdän–Oxid-Sulfide, $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_{4-n}\text{O}_n$, wurden bisher Komplexe mit $n = 0, 2, 3$

Tabelle 1

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3 bis 8

Verbindung Summenformel (M)	Analysen (Gef. ber. X%)		Fp. (°C)	IR-Spektrum (cm ⁻¹) KBr	¹ H-NMR-Spektrum ^a	Massenspektrum m/e
	C	H				
As ₃ Cp ^o Mo(CO) ₂ (3)	30.71 (29.65)	3.95 (3.23)	108	1948vst, 1894vst (CO)	2.37 (q, 2H, J(HH) 10.5) 2.04 (s, 12H) 1.05 (t, 3H, J(HH) 10.5)	526 M ⁺ 498 M ⁺ -CO 470 M ⁺ -2CO
C ₁₃ H ₁₇ As ₃ MoO ₂ (525.82)						
As ₂ Cp ^o Mo ₂ (CO) ₄ (4)	41.94 (41.48)	4.89 (4.52)	160	1953vst, 1885vst, 1879st, 1815st, 1803st (CO)	2.34 (q, 4H, J(HH) 7.5) 1.98 (s, 12H), 1.97 (s, 12H) 1.03 (t, 6H, J(HH) 7.5)	752 M ⁺
C ₂₆ H ₃₄ As ₂ Mo ₂ O ₄ (751.97)						
<i>trans</i> -Cp ^o Mo ₂ S ₄ (5)	42.92 (42.72)	5.73 (5.50)	214 (Zers.)	500vst (Mo=O), 464m, 440m (Mo-S-Mo)	2.60 (q, 4H, J(HH) 7.5) 2.07 (s, 12H), 2.00 (s, 12H) 1.08 (t, 6H, J(HH) 7.5)	618 M ⁺ 586 M ⁺ -S
C ₂₂ H ₃₄ Mo ₂ S ₄ (618.36)						
<i>trans</i> -Cp ^o Mo ₂ O ₂ S ₂ (6)	45.53 (45.05)	6.02 (5.80)	205 (Zers.)	899vst (Mo=O), 445w (Mo-S-Mo)	2.35 (q, 4H, J(HH) 11.5) 2.02 (s, 12H), 1.99 (s, 12H) 1.12 (t, 6H, J(HH) 11.5)	586 M ⁺ 570 M ⁺ -O 554 M ⁺ -S
C ₂₂ H ₃₄ Mo ₂ O ₂ S ₂ (586.22)						
<i>trans</i> -Cp ^o Mo ₂ OS ₃ (7)	43.67 (43.87)	5.89 (5.68)	206 (Zers.)	897vst (Mo=O) 498m (Mo=S) 465w, 447w (Mo-S-Mo)	2.57 (q, 2H, J(HH) 11.3) 2.39 (q, 2H, J(HH) 11.3) 2.08, 1.97, 1.96, 1.91 (je s, 6H) 1.07 (t, 3H, J(HH) 11.3) 1.01 (t, 3H, J(HH) 11.3)	602 M ⁺ 586 M ⁺ -O 570 M ⁺ -S
C ₂₂ H ₃₄ Mo ₂ OS ₃ (602.29)						
<i>cis</i> -Cp ^o Mo ₂ OS ₃ (8)	44.39 (43.87)	5.80 (5.68)	126 (Zers.)	905vst (Mo=O) 488m (Mo=S) 454w (Mo-S-Mo)	2.42 (q, 2H, J(HH) 11.3) 2.30 (q, 2H, J(HH) 11.3) 2.08, 1.97, 1.94, 1.93 (je s, 6H) 1.12 (t, 3H, J(HH) 11.3) 1.10 (t, 3H, J(HH) 11.3)	602 M ⁺ 586 M ⁺ -O 570 M ⁺ -S
C ₂₂ H ₃₄ Mo ₂ OS ₃ (602.29)						

^a δ-Werte in ppm; J in Hz, 300 MHz, CDCl₃, 23°C.

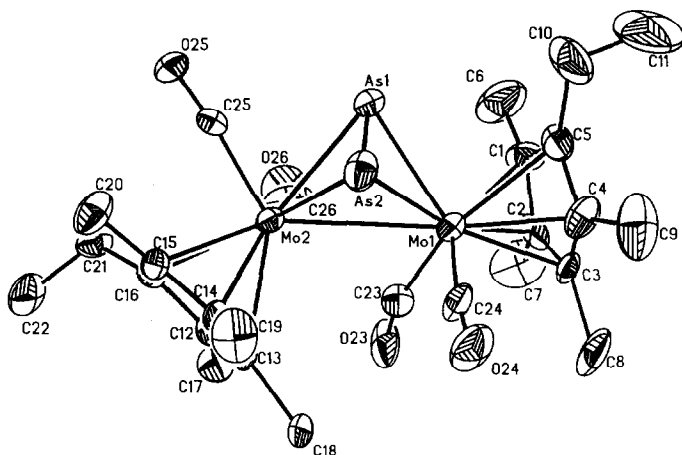


Fig. 1. Moleküldarstellung von 4. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

und 4 [1d,3,9–14] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. In diesen Verbindungen ist jedes Mo-Atom verzerrt oktaedrisch von einem Cyclopentadienylliganden (Cp-Ligand besetzt 3 Koordinationsstellen) und einem Chalkogenliganden umgeben. Die Bildung von dimeren Einheiten kann durch Kantenverknüpfung zweier Oktaeder unter Ausbildung von Chalkogenidbrücken erfolgen. Je nach Art der Verknüpfung können so zwei verschiedene Isomere mit *cis*- oder *trans*-ständigen Cyclopentadienylliganden gebildet werden. Durch Ausbildung einer Mo–Mo-Einfachbindung weist jedes Mo-Atom in diesen Komplexen formal 18 Elektronen auf.

Hier wollen wir über die erstmals gelungene röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Verbindungen *trans*-Cp₂Mo₂OS₃ (7) und *cis*-Cp₂Mo₂OS₃ (8) berichten. Damit wurde die Lücke ($n = 1$) in der oben aufgeführten Reihe geschlossen. Bei den Komplexen 5 bis 8 treten im IR-Spektrum Banden zwischen 440 und 461 cm⁻¹ auf, die durch verbrückende Sulfidliganden hervorgerufen werden. Terminale Sulfidliganden erkennt man in 5, 7 und 8 an Absorptionen zwischen 488 und 500 cm⁻¹. Zusätzlich weisen die Verbindungen 6–8 im IR-Spektrum Banden um 900 cm⁻¹ auf, die terminalen Oxoliganden am Molybdän zuzuordnen sind.

Theoretisch sollte eine Unterscheidung der beiden möglichen Isomere von 5 und 6 (*cis* und *trans*) schwingungsspektroskopisch möglich sein. So wäre für das *trans*-Isomere (lokale Symmetrie C_{2h}) nur eine IR-aktive Schwingung für die terminalen Chalkogenidliganden zu erwarten, während die *cis*-Form (lokale Symmetrie C_{2v}) zwei IR-aktive Schwingungen zeigen sollte. Es hat sich jedoch gezeigt [vgl. 9, 15], daß für beide isomeren Formen oft nur eine Bande für die terminalen Liganden sichtbar ist, so daß letztlich eine eindeutige Zuordnung nur röntgenstrukturanalytisch möglich ist.

Wie die Moleküldarstellung von 5 (Fig. 2) zeigt, liegt die Verbindung in *trans*-Konfiguration vor. Cp₂Mo₂S₄ (5) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Atomkoordinaten sind

Tabelle 2

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von 4

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	3823(2)	7898(1)	1986(1)	49(1)
As(2)	6070(2)	8726(1)	2031(1)	49(1)
Mo(1)	6044(2)	7280(1)	1666(1)	38(1)
Mo(2)	5905(1)	7260(1)	2365(1)	31(1)
C(23)	6837(17)	6164(10)	1855(4)	46(4)
O(23)	7270(15)	5419(7)	1893(3)	85(6)
C(24)	8124(18)	7875(11)	1673(4)	46(6)
O(24)	9252(13)	8184(9)	1639(3)	76(6)
C(25)	4186(16)	7788(10)	2591(3)	41(6)
O(25)	3236(12)	8072(8)	2748(3)	64(5)
C(26)	4509(17)	6193(10)	2295(4)	56(8)
O(26)	3721(14)	5578(8)	2310(3)	87(6)
C(1)	4003(20)	6804(13)	1339(4)	59(8)
C(2)	5282(20)	6230(11)	1292(3)	48(6)
C(3)	6515(17)	6756(11)	1194(3)	38(6)
C(4)	6084(21)	7628(12)	1175(4)	56(7)
C(5)	4493(23)	7695(13)	1255(4)	62(8)
C(6)	2399(19)	6495(15)	1413(5)	122(12)
C(7)	5211(20)	5195(11)	1317(5)	107(12)
C(8)	8072(18)	6352(11)	1092(4)	81(9)
C(9)	6913(23)	8384(11)	1022(4)	101(10)
C(10)	3396(26)	8477(14)	1226(5)	114(12)
C(11)	2736(31)	8488(18)	919(6)	269(23)
C(12)	7577(16)	6245(9)	2607(3)	32(5)
C(13)	8570(15)	6863(11)	2450(3)	35(5)
C(14)	8356(15)	7774(10)	2559(3)	33(5)
C(15)	7231(16)	7695(10)	2789(3)	37(5)
C(16)	6753(15)	6771(9)	2827(3)	31(5)
C(17)	7618(17)	5206(9)	2589(4)	54(7)
C(18)	9886(16)	6564(11)	2242(3)	56(7)
C(19)	9322(17)	8588(10)	2480(4)	66(8)
C(20)	6805(18)	8489(9)	3000(3)	59(7)
C(21)	5739(17)	6384(10)	3070(4)	49(7)
C(22)	6691(19)	6074(11)	3340(4)	72(8)
As(3)	11705(2)	8932(1)	4336(1)	48(1)
As(4)	13907(2)	8092(1)	4408(1)	47(1)
Mo(3)	11798(1)	7365(1)	4050(1)	33(1)
Mo(4)	11644(2)	7604(1)	4744(1)	36(1)
C(53)	13083(20)	6291(10)	4144(4)	53(7)
O(53)	13841(14)	5652(8)	4175(3)	82(6)
C(54)	13585(19)	7759(11)	3809(4)	52(7)
O(54)	14580(12)	7960(8)	3651(3)	67(5)
C(55)	9612(20)	8188(12)	4709(4)	59(7)
O(55)	8410(14)	8523(9)	4735(3)	89(7)
C(56)	10807(17)	6487(11)	4580(4)	51(5)
O(56)	10376(14)	5715(7)	4548(3)	76(5)
C(31)	10522(16)	7782(12)	3616(4)	45(6)
C(32)	9403(17)	7868(11)	3846(3)	43(6)
C(33)	9121(16)	7003(10)	3968(3)	35(6)
C(34)	10086(17)	6354(10)	3813(3)	40(6)
C(35)	10925(17)	6850(12)	3605(4)	50(7)
C(36)	10967(18)	8527(12)	3403(4)	77(9)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

C(37)	8452(16)	8736(10)	3904(4)	65(8)
C(38)	7855(16)	6745(10)	4194(3)	57(7)
C(39)	10014(18)	5325(10)	3850(4)	68(8)
C(40)	11890(17)	6424(11)	3357(3)	54(7)
C(41)	11006(19)	6081(12)	3089(4)	81(9)
C(42)	11599(23)	8066(12)	5235(4)	62(8)
C(43)	11173(20)	7135(12)	5231(4)	53(7)
C(44)	12473(21)	6610(11)	5129(4)	54(7)
C(45)	13697(18)	7248(14)	5076(4)	53(7)
C(46)	13152(23)	8126(13)	5147(4)	64(8)
C(47)	10653(23)	8809(11)	5371(4)	110(11)
C(48)	9675(18)	6679(12)	5343(4)	79(9)
C(49)	12632(19)	5565(9)	5117(4)	74(9)
C(50)	15352(18)	6980(13)	5023(5)	102(11)
C(51)	14109(23)	8987(12)	5167(4)	91(10)
C(52)	14898(28)	9051(14)	5465(5)	197(18)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 4^a

As(1)–As(2)	230.5(3)	Mo(1)–C(24)	200.6(16)	As(4)–Mo(4)	257.6(2)
As(1)–Mo(1)	256.9(2)	Mo(2)–C(25)	196.2(15)	Mo(3)–Mo(4)	313.0(2)
As(1)–Mo(2)	264.8(2)	Mo(2)–C(26)	199.7(15)	Mo(3)–C(53)	197.0(16)
As(2)–Mo(1)	266.8(2)	As(3)–As(4)	229.6(3)	Mo(3)–C(54)	197.6(16)
As(2)–Mo(2)	261.0(2)	As(3)–Mo(3)	262.0(2)	Mo(4)–C(55)	196.7(17)
Mo(1)–Mo(2)	313.1(2)	As(3)–Mo(4)	266.1(2)	Mo(4)–C(56)	193.0(16)
Mo(1)–C(23)	196.0(15)	As(4)–Mo(3)	265.8(2)	Mo(1)–C(1–5)	233.2(17)
Mo(2)–C(12–16)	236.0(14)	Mo(3)–C(31–35)	234.4(15)	Mo(4)–C(42–46)	234.5(17)
As(2)–As(1)–Mo(1)	66.1(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(25)	122.7(5)	Mo(4)–Mo(3)–C(53)	84.2(5)
As(2)–As(1)–Mo(2)	63.1(1)	As(1)–Mo(2)–C(26)	76.0(5)	As(3)–Mo(3)–C(54)	92.2(5)
Mo(1)–As(1)–Mo(2)	73.8(1)	As(2)–Mo(2)–C(26)	125.5(5)	As(4)–Mo(3)–C(54)	70.8(5)
As(1)–As(2)–Mo(1)	61.7(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(26)	82.7(6)	Mo(4)–Mo(3)–C(54)	122.9(5)
As(1)–As(2)–Mo(2)	64.8(1)	C(25)–Mo(2)–C(26)	85.6(6)	C(53)–Mo(3)–C(54)	84.4(7)
Mo(1)–As(2)–Mo(2)	72.8(1)	Mo(1)–C(23)–O(23)	162.5(14)	As(3)–Mo(4)–As(4)	52.0(1)
As(1)–Mo(1)–As(2)	52.2(1)	Mo(1)–C(24)–O(24)	170.8(15)	As(3)–Mo(4)–Mo(3)	53.0(1)
As(1)–Mo(1)–Mo(2)	54.3(1)	Mo(2)–C(25)–O(25)	173.8(13)	As(4)–Mo(4)–Mo(3)	54.5(1)
As(2)–Mo(1)–Mo(2)	52.7(1)	Mo(2)–C(26)–O(26)	167.5(17)	As(3)–Mo(4)–C(55)	69.4(5)
As(1)–Mo(1)–C(23)	108.3(5)	As(4)–As(3)–Mo(3)	65.1(1)	As(4)–Mo(4)–C(55)	121.4(5)
As(2)–Mo(1)–C(23)	112.8(5)	As(4)–As(3)–Mo(4)	62.1(1)	Mo(3)–Mo(4)–C(55)	90.4(5)
Mo(2)–Mo(1)–C(23)	64.8(5)	Mo(3)–As(3)–Mo(4)	72.7(1)	As(3)–Mo(4)–C(56)	111.1(5)
As(1)–Mo(1)–C(24)	121.1(5)	As(3)–As(4)–Mo(3)	63.4(1)	As(4)–Mo(4)–C(56)	107.4(5)
As(2)–Mo(1)–C(24)	68.9(5)	As(3)–As(4)–Mo(4)	65.9(1)	Mo(3)–Mo(4)–C(56)	62.8(5)
Mo(2)–Mo(1)–C(24)	91.3(5)	Mo(3)–As(4)–Mo(4)	73.4(1)	C(55)–Mo(4)–C(56)	89.7(7)
C(23)–Mo(1)–C(24)	91.9(6)	As(3)–Mo(3)–As(4)	51.6(1)	Mo(3)–C(53)–O(53)	174.3(15)
As(1)–Mo(2)–As(2)	52.0(1)	As(3)–Mo(3)–Mo(4)	54.3(1)	Mo(3)–C(54)–O(54)	175.3(14)
As(1)–Mo(2)–Mo(1)	52.0(1)	As(4)–Mo(3)–Mo(4)	52.1(1)	Mo(4)–C(55)–O(55)	169.7(16)
As(2)–Mo(2)–Mo(1)	54.5(1)	As(3)–Mo(3)–C(53)	127.2(5)	Mo(4)–C(56)–O(56)	163.5(14)
As(1)–Mo(2)–C(25)	70.8(5)	As(4)–Mo(3)–C(53)	78.2(5)		
As(2)–Mo(2)–C(25)	90.9(4)				

^a Zweites unabhängiges Molekül: Mo(3), Mo(4), As(3), As(4), C(31–35, 42–46, 53–56), O(53–56).

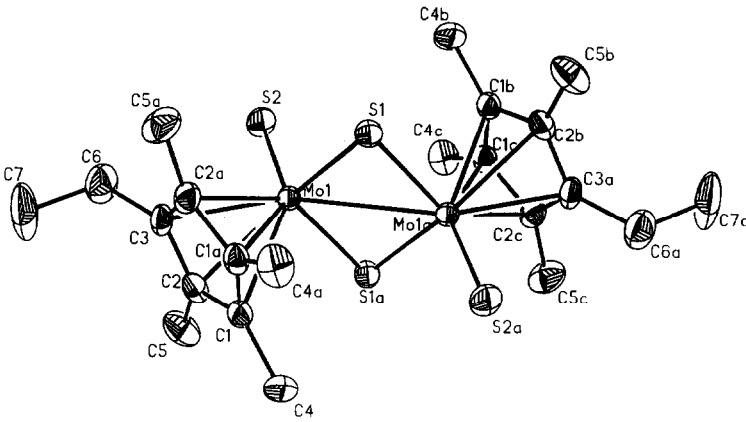


Fig. 2. Molekularstellung von 5. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 4

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	1291(1)	0	440(1)	25(1)
S(1)	0	-1446(1)	0	33(1)
S(2)	1843(1)	0	-1528(1)	42(1)
C(1)	2005(3)	561(3)	3197(3)	33(1)
C(2)	2809(3)	919(3)	2487(3)	37(1)
C(3)	3327(4)	0	2109(5)	37(2)
C(4)	1343(3)	1266(3)	3917(4)	50(1)
C(5)	3136(3)	2081(3)	2354(4)	58(2)
C(6)	4389(4)	0	1645(6)	61(3)
C(7)	5572(5)	0	3057(7)	108(4)

in Tab. 4, ausgesuchte Bindungslängen und -winkel in Tab. 5 zusammengefaßt. Das Mo-Atom, der terminale Sulfidoligand S(2) und das Cp^o-Kohlenstoffatom C(3) und die Kohlenstoffatome der Ethylgruppe (C(6), C(7)) liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene, der verbrückende Sulfidoligand S(1) auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse. Somit ist der zentrale Mo₂S₂-Ring planar. Jedes Mo-Atom weist einen Cp^o-Liganden sowie zwei verbrückende und einen

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 5

Mo(1)–S(1)	231.1(1)	Mo(1)–Mo(1A)	290.3(1)	S(1)–Mo(1A)	231.1(1)
Mo(1)–S(2)	214.4(2)	Mo(1)–S(1A)	231.1(1)	Mo(1)–C(Ring)	238.3(3)
S(1)–Mo(1)–S(2)	105.0(1)	S(2)–Mo(1)–C(2)	105.7(1)	S(1)–Mo(1)–Mo(1A)	51.1(1)
S(1)–Mo(1)–C(1)	110.6(1)	S(1)–Mo(1)–C(3)	125.6(1)	S(2)–Mo(1)–Mo(1A)	114.4(1)
S(2)–Mo(1)–C(1)	140.2(1)	S(2)–Mo(1)–C(3)	87.8(1)	S(1)–Mo(1)–S(1A)	102.2(1)
S(1)–Mo(1)–C(2)	141.6(1)	C(2)–Mo(1)–C(3)	34.9(1)	S(2)–Mo(1)–S(1A)	105.0(1)
Mo(1A)–Mo(1)–S(1A)	51.1(1)				

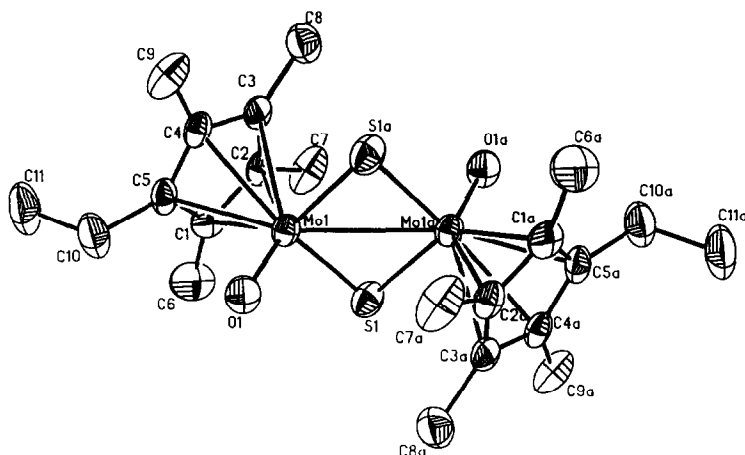


Fig. 3. Moleküldarstellung von 6. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

terminalen Sulfidoliganden auf. Werden die endständigen Schwefelliganden als Zweielektronendonatoren, die überbrückenden Schwefelliganden als Vierelektronendonatoren gezählt, so ist zur Erfüllung der 18-Elektronenregel die Ausbildung einer Mo–Mo-Einfachbindung nötig. Die Mo–Mo-Bindungslänge liegt mit 290.3(1) pm im Einfachbindungsbereich [vgl. 3]. Bei der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ beträgt der entsprechende Abstand 291.2(3) pm [11], bei $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ 290.5(1) pm [10]. Der Abstand Mo(1)–C(Cp^o) liegt mit 238.3(3) pm im Erwartungsbereich [vgl. 3]. Der Abstand Mo(1)–S(2) (214.4(2) pm) entspricht einer Doppelbindung [vgl. 3], der Abstand Mo(1)–S(1) (231.1(1) pm) einer Einfachbindung.

Die Verbindung *trans*- $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (6) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Figur 3 zeigt die Moleküldarstellung von 6, die Atomkoordinaten sind in Tab. 6, ausgesuchte Bindungslängen und -winkel in Tab. 7 zusammengefaßt. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die jeweils so um das Symmetriezentrum (000) und (1/2, 1/2, 1/2) liegen, daß die entsprechenden Mo-Atome ein I-Gitter bilden. Ihre Bindungslängen und Bindungswinkel sind nahezu identisch. Daher wird eines der beiden Moleküle diskutiert, dessen Moleküldarstellung Fig. 3 entspricht. Moleküle vom $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ -Typ wurden bereits kristallographisch untersucht; es liegen Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen mit den Cp- [12], Cp'- [13] und Cp*- [10] Liganden vor. Alle diese Moleküle liegen, wie auch 6, in *trans*-Konfiguration vor. Nur die Cp'-substituierte Verbindung konnte auch in *cis*-Konfiguration erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden [13]. Die Bindungsabstände und -winkel sind denen der bereits bekannten Verbindungen recht ähnlich. Auch hier erfordert die Erfüllung der 18-Elektronenregel eine Mo–Mo-Bindung, was im Einklang mit einem Mo–Mo-Abstand von 287.7(2) pm steht. Bei der Verbindung *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ beträgt der entsprechende Abstand 289.4(7) pm [12], bei *trans*- $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 288.5(1) pm [13] und bei *trans*- $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 290.4(1) pm [10]. Die Abstände der Molybdänatome zu den terminalen Sauerstoffatomen (6 170.5(3) pm, *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 167.9(8) [12], *trans*- $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 170.0(2) [13], *trans*- $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 168.5(4) pm [10]) sind

Tabelle 6

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von 6

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	1340(1)	831(1)	-134(1)	38(1)
S(1)	-1064(2)	1164(1)	239(1)	54(1)
O(1)	2904(4)	1235(3)	1037(3)	53(2)
C(1)	1256(7)	2453(5)	-1221(4)	48(2)
C(2)	79(6)	1586(5)	-1928(4)	42(2)
C(3)	907(7)	698(5)	-2098(4)	43(2)
C(4)	2659(6)	998(5)	-1504(4)	41(2)
C(5)	2882(7)	2098(5)	-1012(4)	45(2)
C(6)	880(8)	3598(5)	-908(5)	82(4)
C(7)	-1752(6)	1646(5)	-2422(4)	74(3)
C(8)	145(7)	-365(5)	-2812(4)	67(3)
C(9)	4015(7)	299(5)	-1525(4)	67(3)
C(10)	4528(7)	2799(5)	-361(5)	72(3)
C(11)	5307(7)	3581(5)	-1049(5)	91(3)
Mo(2)	6361(1)	5814(1)	4867(1)	42(1)
S(2)	6467(2)	4061(1)	5679(1)	61(1)
O(2)	6837(5)	5585(3)	3685(3)	68(2)
C(12)	8685(6)	7303(4)	5329(4)	43(2)
C(13)	7242(6)	7813(4)	5197(4)	45(2)
C(14)	6588(6)	7488(4)	6070(4)	42(2)
C(15)	7569(6)	6737(4)	6684(4)	40(2)
C(16)	8851(6)	6570(4)	6210(4)	39(2)
C(17)	9820(7)	7475(5)	4623(5)	68(3)
C(18)	6600(7)	8702(5)	4382(4)	73(3)
C(19)	5165(7)	7954(5)	6297(5)	69(3)
C(20)	7360(7)	6196(5)	7692(4)	64(3)
C(21)	10281(6)	5881(5)	6658(4)	56(2)
C(22)	11692(6)	6554(5)	7571(5)	74(3)

als Doppelbindungsabstände einzustufen. Der mittlere Abstand Mo-C(Cp^o) beträgt 240.6(5) pm. Die Bindungslängen Mo(1)-S(1) und Mo(1)-S(1A) sind mit 230.7(2) und 231.1(2) pm angenähert identisch und liegen im Einfachbindungsbereich.

Verbindungen vom Cp₂Mo₂OS₃-Typ wurden zwar schon mehrfach in der Literatur beschrieben [2b,13,15], es gelang jedoch noch nicht, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Durch die kristallisationsfördernden

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 6

Mo(1)-S(1)	230.7(2)	S(1)-Mo(1A)	231.1(2)	Mo(2)-S(2A)	230.5(2)
Mo(1)-O(1)	170.5(3)	Mo(2)-S(2)	230.6(2)	S(2)-Mo(2A)	230.5(2)
Mo(1)-Mo(1A)	287.7(2)	Mo(2)-O(2)	173.1(4)	Mo(1)-C(1-5)	240.6(5)
Mo(1)-S(1A)	231.1(2)	Mo(2)-Mo(2A)	287.9(2)	Mo(2)-C(12-16)	239.5(5)
S(1)-Mo(1)-O(1)	104.2(1)	Mo(1A)-Mo(1)-S(1A)	51.4(1)	S(2)-Mo(2)-S(2A)	102.7(1)
S(1)-Mo(1)-Mo(1A)	51.5(1)	Mo(1)-S(1)-Mo(1A)	77.1(1)	O(2)-Mo(2)-S(2A)	104.9(1)
O(1)-Mo(1)-Mo(1A)	113.7(1)	S(2)-Mo(2)-O(2)	104.7(1)	Mo(2A)-Mo(2)-S(2A)	51.4(1)
S(1)-Mo(1)-S(1A)	102.9(1)	S(2)-Mo(2)-Mo(2A)	51.3(1)	Mo(2)-S(2)-Mo(2A)	77.3(1)
O(1)-Mo(1)-S(1A)	104.8(1)	O(2)-Mo(2)-Mo(2A)	114.1(1)		

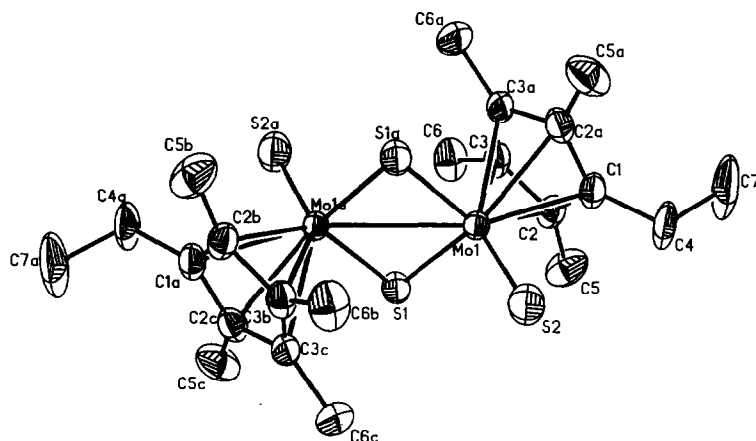


Fig. 4. Moleküldarstellung von 7. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 8

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von 7

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	3692(1)	0	4551(1)	35(1)
S(1)	1/2	1465(1)	1/2	45(1)
S(2)	3148(3)	0	6383(4)	66(1)
C(1)	1647(6)	0	2907(9)	51(3)
C(2)	2191(5)	953(5)	2529(6)	50(2)
C(3)	3011(4)	573(5)	1801(5)	47(2)
C(4)	617(7)	0	3487(11)	84(5)
C(5)	1865(7)	2112(5)	2659(8)	76(3)
C(6)	3692(5)	1305(6)	1108(7)	69(3)
C(7)	-569(8)	0	2070(14)	146(9)

Eigenschaften des Cp^o-Liganden gelingt es, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von der *trans*-Verbindung 7 und der *cis*-Verbindung 8 zu erhalten.

7 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse von 7 zeigt, daß die *trans*-Konfiguration vorliegt (Fig. 4). Tabelle 8 gibt die Atomkoordinaten von 7 wieder,

Tabelle 9

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von 7

Mo(1)–S(1)	231.9(1)	Mo(1)–S(1A)	231.9(1)	S(1)–Mo(1A)	231.9(1)
Mo(1)–S(2)	202.1(5)	Mo(1)–C(2A)	235.7(5)	Mo(1)–C(1–3a)	239.3(5)
Mo(1)–Mo(1A)	290.2(1)	Mo(1)–C(3A)	245.8(5)		
S(1)–Mo(1)–S(2)	104.7(1)	S(1)–Mo(1)–S(1A)	102.5(1)	Mo(1A)–Mo(1)–S(1A)	51.3(1)
S(1)–Mo(1)–Mo(1A)	51.3(1)	S(2)–Mo(1)–S(1A)	104.7(1)	Mo(1)–S(1)–Mo(1A)	77.5(1)
S(2)–Mo(1)–Mo(1A)	113.9(1)				

Tabelle 10

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **8**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	1378(1)	1002(1)	3835(1)	29(1)
Mo(2)	-746(1)	1691(1)	2221(1)	30(1)
S(1)	838(4)	988(1)	5770(4)	54(1)
S(2)	-1085(3)	927(1)	2038(3)	39(1)
S(3)	2014(3)	1734(1)	3541(3)	35(1)
O(1)	-1834(9)	1892(3)	3322(7)	37(3)
C(1)	2088(13)	296(4)	3068(12)	33(5)
C(2)	2753(13)	283(4)	4546(13)	36(5)
C(3)	3984(14)	619(4)	4981(14)	45(6)
C(4)	4084(13)	837(4)	3718(15)	45(6)
C(5)	2903(14)	625(4)	2527(13)	39(5)
C(6)	918(13)	-33(4)	2158(12)	52(6)
C(7)	2409(14)	-24(4)	5553(13)	51(6)
C(8)	5030(15)	706(5)	6481(14)	77(7)
C(9)	5341(14)	1188(5)	3630(16)	77(8)
C(10)	2684(16)	714(5)	1010(13)	58(6)
C(11)	3806(17)	437(5)	468(15)	87(8)
C(12)	-2289(14)	2249(4)	641(13)	39(5)
C(13)	-631(13)	2349(4)	907(13)	41(5)
C(14)	8(13)	2005(4)	247(12)	40(5)
C(15)	-1144(12)	1683(4)	-317(12)	36(5)
C(16)	-2607(12)	1838(4)	-31(12)	35(5)
C(17)	-3486(14)	2540(4)	1095(15)	63(7)
C(18)	189(16)	2777(4)	1523(13)	60(6)
C(19)	1749(12)	2027(5)	171(13)	58(6)
C(20)	-1076(13)	1294(4)	-1192(12)	49(5)
C(21)	-4300(12)	1591(4)	-556(12)	46(5)
C(22)	-5386(13)	1780(4)	-1947(13)	58(6)

in Tab. 9 sind ausgesuchte Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt. Wie in **5** liegen das Mo-Atom, die terminalen Chalkogenidliganden (S(1), O(1)) und die Kohlenstoffatome C(1) (zentraler C₅-Ring) und C(4), C(7) (Ethylgruppe) auf einer kristallographischen Spiegelebene, der verbrückende Sulfidoligand S(1) auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse. Dadurch sind die Positionen des terminalen Sauerstoff- und Schwefelliganden statistisch besetzt. Der Abstand Mo(1)–S(2) (202.1(5) pm) liegt zwischen dem Mo(1)–S(1)-Doppelbindungsabstand (213.3(5) pm) und dem Mo(1)–O(1)-Doppelbindungsabstand (176.1(9) pm) in **8** und vergleichbaren Verbindungen. Der Abstand Mo(1)–S(1) (231.9(1) pm) liegt im Einfachbindungsbereich und ist dem Mo–S(Brücke)-Abstand in **5** und **6** nahezu identisch. Ebenso im Erwartungsbereich liegt der Mo–Mo-Einfachbindungsabstand (290.2(1) pm) [3,10,11]. **7** erfüllt somit, wie alle hier diskutierten Verbindungen, die 18-Elektronenregel. Die Cp^o-Liganden sind transständig angeordnet und stehen parallel zueinander. Der mittlere Abstand Mo–C(Cp^o) beträgt 239.3(5) pm.

Die *cis*-Verbindung **8** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 10, ausgesuchte Bindungslängen und -winkel in Tab. 11 aufgeführt.

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Verbindungen **5**–**7** ist das Mo₂S₂-Fragment nicht planar (Fig. 5). Der Winkel zwischen den Ebenen Mo(1)–Mo(2)–S(2)

Tabelle 11

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **8**

Mo(1)–Mo(2)	289.5(3)	Mo(1)–S(3)	231.0(4)	Mo(2)–O(1)	176.1(9)
Mo(1)–S(1)	213.3(5)	Mo(2)–S(2)	232.0(4)	Mo(1)–C(1–5)	242.8(12)
Mo(1)–S(2)	231.6(3)	Mo(2)–S(3)	232.4(3)	Mo(2)–C(12–16)	241.6(12)
Mo(2)–Mo(1)–S(1)	104.2(1)	S(2)–Mo(1)–S(3)	100.9(1)	S(2)–Mo(2)–O(1)	108.2(3)
Mo(2)–Mo(1)–S(2)	51.4(1)	Mo(1)–Mo(2)–S(2)	51.3(1)	S(3)–Mo(2)–O(1)	105.6(2)
S(1)–Mo(1)–S(2)	107.5(1)	Mo(1)–Mo(2)–S(3)	51.1(1)	Mo(1)–S(2)–Mo(2)	77.3(1)
Mo(2)–Mo(1)–S(3)	51.5(1)	S(2)–Mo(2)–S(3)	100.4(1)	Mo(1)–S(3)–Mo(2)	77.3(1)
S(1)–Mo(1)–S(3)	105.2(1)	Mo(1)–Mo(2)–O(1)	105.1(2)		

und Mo(1)–Mo(2)–S(3) beträgt $19.6(1)^{\circ}$. Der lange Abstand S(2)–S(3) (356.7(3) pm) spricht gegen eine Bindung zwischen den verbrückenden Schwefelatomen. Die Mo(1)–Mo(2)-Bindungslänge (289.5(3) pm) liegt im Einfachbindungsbereich. Die Winkel Mo(1)–S(2)–Mo(2) und Mo(1)–S(3)–Mo(2) sind identisch ($77.3(1)^{\circ}$) und nach Dahl [16] ebenfalls ein Indiz für eine Mo–Mo-Einfachbindung. Die Abstände Mo(1)–S(1) (213.3(5) pm) und Mo(2)–O(1) (176.1(9) pm) liegen im Doppelbindungsbereich [vgl. 3].

Experimenteller Teil

Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Normaldrucksäule 400/100 mm und Mitteldrucksäule 460/32 mm der Firma Büchi, stationäre Phase: Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) der Firma Merck). Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin–Elmer 983 registriert (vst sehr stark, st stark, m mittel, w schwach). Die Proben für $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden unter Argon abgefüllt; das Lösungsmit-

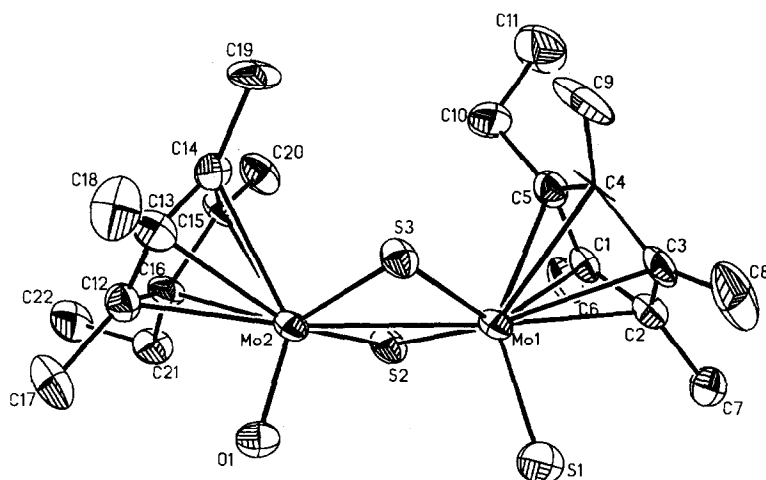


Fig. 5. Molekularstruktur von **8**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 12

Kristallographische Daten der Spezies 4-8

	4	5	6	7	8
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$C2/m$ (Nr. 12)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$C2/m$ (Nr. 12)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Farbe	rotbraun	dunkelrot	braun	schwarz	schwarz
Gitterkonstanten (pm, °)	869.5(3), 1457.4(4) 4475.2(9); 90.00(2)	1206.5(6), 1243.4(7) 914.1(5); 112.52(4)	844.9(5), 1168.4(7) 1300.5(7); 90.09(5), 107.46(4), 97.97(5)	1188.6(4), 1235.2(4) 921.4(3); 111.96(3)	857.3(7), 3010(2) 1003.1(6); 108.32(6)
Z, V (pm ³), $F(000)$	8, 5671 × 10 ⁶ , 2976	2, 1267 × 10 ⁶ , 628	2, 1122 × 10 ⁶ , 596	2, 1255 × 10 ⁶ , 612	4, 2457 × 10 ⁶ , 1220
d_{100} (g cm ⁻³), μ (cm ⁻¹)	1.76, 32.0	1.62, 12.9	1.61, 11.9	1.61, 12.3	1.63, 12.5
Kristallabmessungen (mm ³)	0.08 × 0.40 × 0.75	0.22 × 0.38 × 0.38	0.24 × 0.49 × 0.76	0.3 × 0.3 × 0.5	0.15 × 0.38 × 0.68
Mo-K α -Strahlung (pm)	71.073	71.073	71.073	71.073	71.073
Meßbereich: θ (°)	3 < 2θ < 60 0/13, 0/21, -63/63	3 < 2θ < 60 0/17, 0/17, -13/13	3 < 2θ < 60 -11/11, -16/16, 0/18	3 < 2θ < 61 0/17, 0/18, -14/14	3 < 2θ < 50 0/10, 0/36, -12/12
h, k, l	ω	θ/ω	θ/ω	θ	θ/ω
Scan	6280	1742	3772	2092	3212
beobachtete Reflexe	5559	1718	3503	1877	2830
unabhängige verm. Reflexe	8 Reflexe	7 Reflexe	7 Reflexe	7 Reflexe	6 Reflexe
Absorptionskorrektur (μ -scans, Z. d. Refl., θ -Bereich) (°)	9 < 2θ < 54	9 < 2θ < 46	9 < 2θ < 41	10 < 2θ < 52	5 < 2θ < 39
Gerät (Graphitmonochromator, Microvax II)	Syntax R3	AED-II, Siemens Stoe-Diffraktion	AED-II, Siemens Stoe-Diffraktion	Syntax R3	AED-II, Siemens- Stoe-Diffraktion
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop
Wasserstoffatome	HFIX [17]	HFIX [17]	HFIX [17]	HFIX [17]	HFIX [17]
shift/esd (max)	0.1	0.006	0.005	0.009	0.008
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.17/-1.33	0.55/-0.64	0.5/-0.5	0.96/-1.71	0.9/-1.24
$R, R_w = [\sum \omega(F_o - F_c)^2 /$ $(\sum \omega F_o^2)]^{1/2}, R_{merge}$	0.080, 0.059, 0.037	0.017, 0.027, 0.017	0.034, 0.030	0.050, 0.052	0.055, 0.051
$GOOF = [\sum w(F_o - F_c)^2 /$ $(NO - NV)]$	2.13	3.73	2.45	6.34	2.89
Strukturmittlung	Patternson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, Programmsystem SHELXTL [17]; Atomformfaktoren aus der Literatur [18]				

tel diene als Bezug (Bruker WH 300, 300 MHz). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts Heidelberg ausgeführt.

Thermische Umsetzung von $Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ (1) mit As_4S_4 (2)

2.00 g (3.32 mmol) $Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ (1) werden mit 3.00 g (7.01 mmol) As_4S_4 (2) in 100 ml Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach einem Tag wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel abgezogen. Das Reaktionsgemisch wird über eine Normaldrucksäule getrennt. Die verwendeten Lösungsmittel werden nicht absolutiert. Hexan/Toluol (4/1) eluiert gelbes $As_3Cp^{\circ}Mo(CO)_2$ (3), dann rotes $As_2Cp^{\circ}_2Mo_2(CO)_4$ (4). Hexan/Toluol (1/1) eluiert braunes $Cp^{\circ}_2Mo_2S_4$ (5). THF eluiert eine braune Fraktion, die auf einer MPLC-Säule nachgetrennt wird. Die Nachtrennung der THF-Fraktion ergibt mit CH_2Cl_2 als Laufmittel zuerst braunes $Cp^{\circ}_2Mo_2O_2S_2$ (6), dann ebenfalls braunes *trans*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (7) und schließlich grünes *cis*- $Cp^{\circ}_2Mo_2OS_3$ (8).

Spektroskopische und analytische Daten von 3–8 sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Ausbeute 3: 50 mg (3% bez. 1); Ausbeute 4: 300 mg (12% bez. 1); Ausbeute 5: 60 mg (3% bez. 1); Ausbeute 6: 20 mg (1% bez. 1); Ausbeute 7: 40 mg (2% bez. 1); Ausbeute 8: 100 mg (5% bez. 1).

Röntgenstrukturanalysen

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55795, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Frau Priv. Doz. Dr. E. Hey-Hawkins danken wir für die Hilfe bei der Erarbeitung des Manuskripts.

Literatur

- 1 (a) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 365; (b) A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245; M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; (d) J. Wachter, *J. Coord. Chem.*, 15 (1987) 219; (e) J. Wachter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1645.
- 2 (a) G.A. Zank, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7621; (b) H. Brunner, H. Kauer mann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 122; (c) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 428; (d) M. di Vaira, F. Mani, S. Monetti, M. Perruzini, L. Sacconi und P. Stoppioni, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2230; (e) H. Brunner, H. Kauer mann, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 551.
- 3 M. Gorzelli, H. Bock, G. Liu, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 95.
- 4 W.A. Herrmann und O.J. Scherer, *Königstein-Konferenz 2, Königstein/Taunus*, 1987.
- 5 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 6 M. Gorzelli, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.

- 7 P.J. Sullivan und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1547.
- 8 M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber und T. Zahn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 159.
- 9 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 10 M. Rakowski Du Bois, D.L. Du Bois, M.C. Van Der Veer und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3064.
- 11 W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Liu, G. Thiel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1682.
- 12 D.L. Stevenson und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3721.
- 13 L.D. Tanner, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski Du Bois, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1741.
- 14 (a) C. Couldwell und K. Prout, *Acta Cryst.*, 34 (1978) 933; (b) H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot und J.-F. Petrignani, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 327.
- 15 H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, J.H. Enemark und C.G. Young, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 45.
- 16 L.F. Dahl, E.R. de Gil und R.D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1653.
- 17 W. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- 18 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.