

METALLO-CEN-DITHIOLEN-CHELATE. STRUKTURAUFKLÄRUNG UND SYNTHESE VON BENZOL-1,2-DITHIOLATO DI(π -CYCLOPENTADIENYL)-MOLYBDÄN(IV)

A. KUTOGLU

Mineralogisches Institut der Universität, 355 Marburg (Deutschland)

H. KÖPF

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 87 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. Juni 1970)

SUMMARY

The chelate complex, $(C_5H_5)_2MoS_2C_6H_4$, isolated from a reaction mixture of $(C_5H_5)_2MoCl_2$, benzene-1,2-dithiol, and triethylamine in aqueous benzene, exists in two conformations statistically distributed in the crystal and differing from each other by the staggered or eclipsed arrangement of the two cyclopentadienyl rings. In both cases, the molecule possesses a mirror plane bisecting the two cyclopentadienyl rings as well as the chelate and benzene ring. The coordination polyhedron, defined by the cyclopentadienyl ring centroids and the sulfur atoms, around the molybdenum atom is a distorted tetrahedron of nearly C_{2v} symmetry. The $S_2C_6H_4$ plane is folded out of the MoS_2 plane by an angle of 9° .

ZUSAMMENFASSUNG

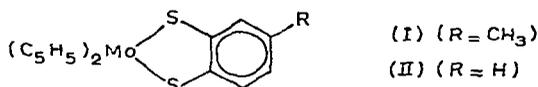
Der aus einer wässrig-benzolischen Reaktionsmischung von $(C_5H_5)_2MoCl_2$, Benzol-1,2-dithiol und Triäthylamin isolierte Chelatkomplex $(C_5H_5)_2MoS_2C_6H_4$ kommt im Kristall in zwei statistisch verteilten Konformationen vor, die sich in der relativen Lage der Cyclopentadienylringe zueinander—auf Lücke bzw. auf Deckung—unterscheiden. In beiden Fällen besitzt das Molekül eine Spiegelebene, die beide Cyclopentadienylringe sowie den Chelat- und den Benzolring halbiert. Der durch die Schwerpunkte der Cyclopentadienylringe und der Schwefelatome beschriebene Koordinationspolyeder am Molybdänatom ist ein deformierter Tetraeder mit annähernd C_{2v} -Symmetrie. Die $S_2C_6H_4$ -Ebene ist um 9° aus der MoS_2 -Ebene herausgefaltet.

EINFÜHRUNG

Innerhalb der "Dithiolen-Chelate"¹ nehmen solche Komplexe eine Sonderstellung ein, die einen En-1,2-dithiolat-Liganden und zusätzlich zwei π -Cyclopentadienyl-Liganden an das zentrale Metallatom gebunden enthalten. Obwohl bereits

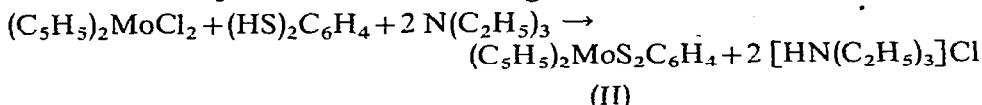
eine Anzahl derartiger Metallocen-Dithiolen-Chelate bekannt ist²⁻⁸, war man hinsichtlich struktureller Überlegungen in dieser Verbindungsreihe bislang auf die Ergebnisse einer einzigen Strukturbestimmung⁹ an (I), dem Toluol-3,4-dithiolatodi-(π -cyclopentadienyl)molybdän(IV)⁵, angewiesen. Dabei stellte sich das Problem, inwieweit die von Knox und Prout⁹ bei (I) gefundenen Verzerrungen des Koordinationspolyeders am Molybdänatom von C_{2v} - in Richtung C_1 -Symmetrie für das $(C_5H_5)_2MoS_2$ -Bauelement generell gültig oder im besonderen Falle von (I) einer sterischen Wirksamkeit der unsymmetrisch angeordneten Methylgruppe an der Molekülperipherie zuzuschreiben waren.

Als Modellverbindung zur Klärung der Strukturverhältnisse bei Metallocen-Dithiolen-Chelaten erschien uns daher das mit den meisten dieser Verbindungen (Maleonitrildithiolate, *cis*-Äthen-1,2-dithiolate) symmetrieverwandte, am Benzolring unsubstituierte Benzol-1,2-dithiolat (II) besser geeignet.



DARSTELLUNG

Im Gegensatz zur analogen Titanverbindung² reagiert Dichlorodi(cyclopentadienyl)molybdän(IV)¹⁰ in organischen Lösungsmitteln wie Benzol nicht merklich mit Benzol-1,2-dithiol (Dithiobrenzkatechin)¹¹ und Triäthylamin. Bei Zugabe von etwas Wasser tritt jedoch sofort Umsetzung nach



ein, wobei das gebildete (II) mit roter Farbe in die organische Phase wandert. Das nach chromatographischer Reinigung erhaltene (II) kristallisiert aus Äthanol in luftstabilen, dunkelroten Kriställchen, die sich ohne zu schmelzen oberhalb 200° unter Dunkelfärbung zunehmend zersetzen.

Über weitere Eigenschaften von (II) soll demnächst im Zusammenhang mit analogen Metallocen-benzol-1,2-dithiolaten berichtet werden¹².

Benzol-1,2-dithiolatodi(π -cyclopentadienyl)molybdän(IV) (II)

Da (II) in Lösung weit weniger luftstabil ist als im kristallinen Zustand, empfiehlt sich bei den folgenden Operationen die Anwendung von Stickstoffschutz. Zu einer Suspension von 2 mMol (594 mg) Dichlorodi(cyclopentadienyl)molybdän(IV) in 50 ml Benzol werden nacheinander 2 mMol (284 mg) Benzol-1,2-dithiol und 4 mMol (405 mg, 0.55 ml) Triäthylamin und sodann unter kräftigem Rühren 10 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wird bei weiterem Rühren 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die dunkelrote benzolische Schicht abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und in einer Säule an Florisil (Fluka) mit Benzol als Eluens chromatographiert. Auffangen der violettrot wandernden Zone, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol ergeben 340 mg (46%) reines (II). (Gef.: C, 52.80; H, 3.93; S, 17.23; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 375. $C_{16}H_{14}MoS_2$ ber.: C, 52.46; H, 3.85; S, 17.50%; Mol.-Gew., 366.)

MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR

Der Chelatkomplex (II) kristallisiert in Form von kleinen Prismen mit orthorhombischer Symmetrie. Die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten betragen $a_0 = 15.985 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.170 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.800 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Die gemessene Dichte ist $D_o = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, die für vier Formeleinheiten in der Einheitszelle berechnete $D_c = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$. Nach den beobachteten Auslöschungsregeln kommen die beiden Raumgruppen $C_{2v}^7-Pn2/1a$ oder $D_{2h}^{16}-Pnma$ infrage. Von einem Einkristall von ca. $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}$ Grösse wurden mit Hilfe eines automatischen Zweikreisdiffraktometers nach dem Weissenberg-Prinzip 1084 (davon 107 unterhalb der Messgrenze) unabhängige Röntgenintensitäten mit Ni-gefilterter Cu- K_α -Strahlung bestimmt. Es wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen jedoch keine Absorptionskorrektur vorgenommen.

Die interatomaren Vektoren zwischen den Schweratomen Molybdän und Schwefel konnten in der berechneten dreidimensionalen Patterson-Synthese mühelos lokalisiert werden. Das genaue Studium dieser Synthese gestattete die Auswahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe als die richtige. Die Koordinaten aller Kohlenstoffatome wurden einwandfrei über die phasenbestimmenden Parameter von Molybdän und Schwefel gerechneten Fourier-Synthese entnommen.

Die Verfeinerung der gefundenen Atomparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Atomformfaktor-Werte des Molybdäns wurden einer Korrektur für anomale Dispersion unterworfen ($\Delta f' = -0.5$, $\Delta f'' = 3.0$). Nach einigen Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren für die einzelnen Atome (ohne Wasserstoffatome) sank der Zuverlässigkeitsindex auf 8.8% für alle Reflexe. Von diesem Zeitpunkt an wurden individuelle anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Parameterverfeinerung wurde abgebrochen, als die Verschiebungsbeiträge kleiner als die Standardabweichungen waren. Der endgültige R-Wert beträgt 6%.

Das Molekül wird durch die Spiegelebene der Raumgruppe senkrecht zur (010)-Richtung in zwei Hälften geteilt; das Zentralatom Molybdän und je ein Kohlenstoffatom eines jeden Cyclopentadienylringes liegen genau auf dieser entlang der Molekülachse verlaufenden Ebene und sowohl der Chelat- und der Benzolring als auch die Cyclopentadienylringe werden durch sie halbiert (Fig. 1a und 1b).

Für die Anordnung der Cyclopentadienylliganden und der Schwefelatome um das Molybdänatom resultiert ein deformiertes Tetraeder von annähernd C_{2v} -Symmetrie, wobei die Tetraederrichtungen zu den Schwerpunkten der beiden Cyclopentadienylringe und der beiden Schwefelatome hin orientiert sind (Fig. 1c).

Der Mo-S-Abstand von 2.437 Å bestätigt den schon bei (I) gefundenen⁹ Wert und weicht von der Slater'schen Radiensumme¹³ um nur 0.013 Å ab. Der Winkel S-Mo-S beträgt nur 81.9° und macht damit die Annahme einer bei Mo^{IV} mit zwei Elektronen besetzten Hybridbahn um die Winkelhalbierende in der von Ballhausen¹⁴ postulierten Form für (II) unwahrscheinlich. Er stimmt jedoch sehr gut mit dem von Alcock¹⁵ vorgeschlagenen modifizierten Ballhausen-Schema überein.

Die Cyclopentadienylringebenen sind derart zueinander geneigt, dass zwischen den im Ringzentrum auf ihnen errichteten Loten, die sich im Molybdänatom treffen, ein Winkel von 138° entsteht (Fig. 1c). Dieser Wert liegt zwischen den entsprechenden Grössen der analogen Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ ¹⁶ und (I)⁹, und zwar noch in

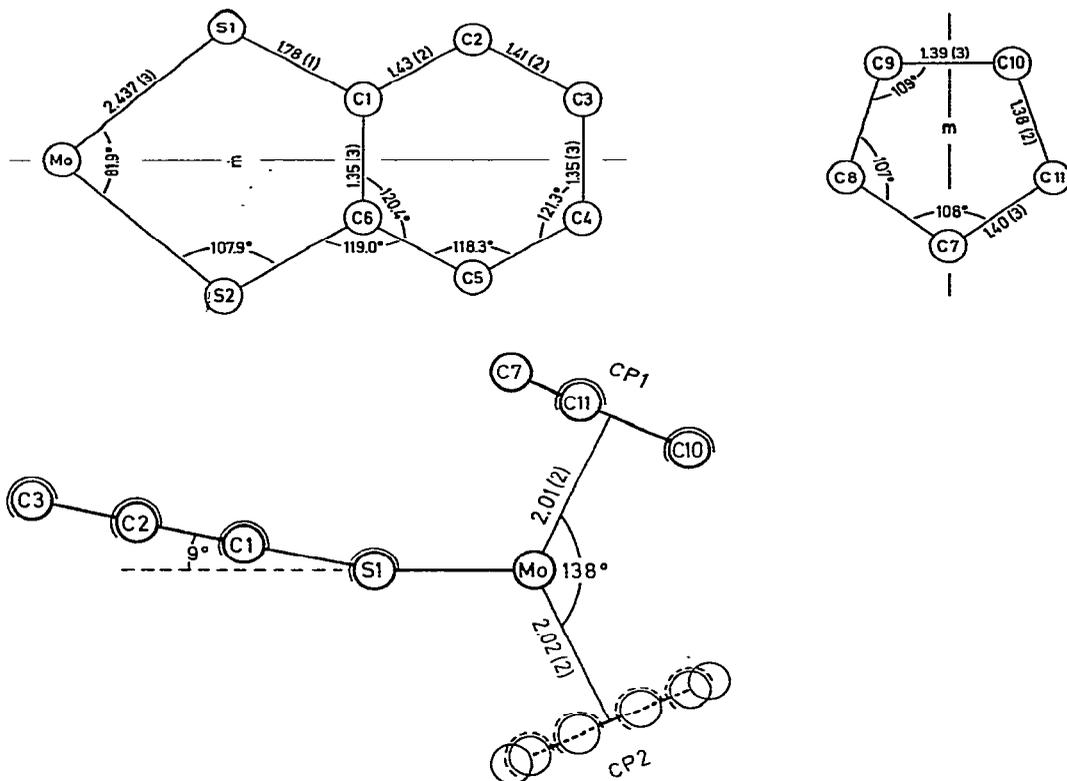


Fig. 1. Teil-Projektionen des Moleküls (II): a) Chelatteil (Aufsicht), b) geordneter Cyclopentadienylring CPI (Aufsicht), c) Gesamt-molekül (Seitenansicht). Angegeben sind Abstände in Å und deren Standardabweichungen (in Klammern). Die mittleren Standardabweichungen der angegebenen Winkel sind 0.1° für S–Mo–S, 0.3° für Mo–S–C, 0.9° im Benzolring, 1.5° im Cyclopentadienylring und 1° für CP1–Mo–CP2. *m* ist die Spur der kristallographischen Spiegelebene.

dem von Ballhausen vorausgesagten Bereich¹⁴. Da die Mo–C(C₅H₅)-Abstände innerhalb der Standardabweichungen untereinander gleich sind und die vorhandene Spiegelebene eine Symmetrie niedriger als C₅ ausschliesst, treffen die am Koordinationspolyeder von (I) beobachteten Verzerrungen⁹ für (II) grossenteils nicht zu. Die experimentellen Befunde bei (II) zeigen lediglich eine geringfügige Deformation in Richtung C₅ an.

Im Chelatring liegt der S–C-Abstand mit 1.78 Å zwischen den Werten für C–S-Einfachbindungen (1.83 Å) und der verkürzten Bindungslänge heterocyclischer Systeme (1.73 Å)¹⁷. Im Vergleich zu anderen Dithiolen-Chelaten (1.69–1.75 Å)¹ liegt der Wert jedoch relativ hoch und ist damit in Einklang mit Vorstellungen, wonach die Endithiolat–Dithio- α -diketon-Mesomerie im Falle der Di(cyclopentadienyl)-molybdän(IV)-endithiolate blockiert sein sollte⁷.

Wie in Fig. 1a dargestellt, erscheint der Benzolring leicht verzerrt mit vier längeren und zwei kürzeren Kanten. Diese Tatsache lässt sich jedoch durch die spezielle Lage der Ringatome bezüglich der kristallographischen Spiegelebene erklären; die Standardabweichungen der C–C-Abstände sind in diesem Fall um 70% grösser als diejenigen der nicht symmetriefixierten interatomaren Abstände.

Überraschenderweise ist der Chelatring nicht eben, sondern längs der S-S-Achse gefaltet (Fig. 1c). Der Winkel zwischen den Ebenen MoS_2 und $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ beträgt 9° . Durch dieses Herausklappen des Molybdänatoms aus der Ebene des Chelatliganden werden die beiden Cyclopentadienylringe eines Moleküls unterscheidbar: der Abstand von C3 und C4, den beiden endständigen Kohlenstoffatomen des Benzolringes, zu C7, dem nächstliegenden Kohlenstoffatom des "näheren" Cyclopentadienylringes CP1, beträgt nur 3.33 Å. Wegen der verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten der Cyclopentadienylringe zueinander und zum Chelatring kann das Molekül unter Berücksichtigung der vorhandenen Spiegelebene im Prinzip somit die in Fig. 2 schematisch dargestellten vier Konformationen einnehmen.

Tatsächlich weist im Kristall einer der beiden Cyclopentadienylringe (CP2) eine Fehlordnung derart auf, dass in statistischer Abfolge innerhalb der einzelnen Moleküle der eine Ring (CP2) bezüglich seiner Orientierung zum anderen (CP1) sowohl auf Lücke als auch auf Deckung zu liegen kommt. Dementsprechend können C-C-Abstände nur für den geordneten Cyclopentadienylring (CP1) angegeben werden, der sich als innerhalb der Fehlergrenzen symmetrischer Fünfring und damit als echter pentahapto- π -Ligand erweist (Fig. 1b). Da der dem Benzolring näherliegende geordnete Ring CP1 mit der "Spitze" in Richtung Chelatring fixiert ist, sind somit im Kristall als ekliptische die in Fig. 2 unter a) dargestellte und als gestaffelte die unter c) dargestellte Konformation vertreten.

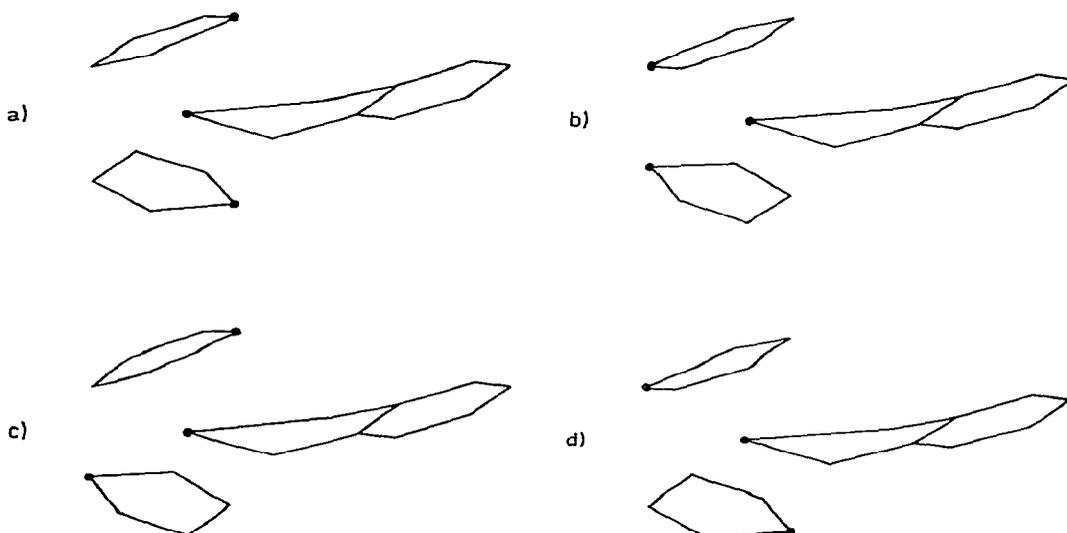


Fig. 2. Mögliche Konformationen des Moleküls (II) in schematischer Darstellung: a) und b) ekliptisch, c) und d) gestaffelt. Auf der kristallographischen Spiegelebene liegende Atome sind durch einen Punkt gekennzeichnet.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Hellner, Marburg, und Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, Würzburg, sind wir für die Förderung unserer Arbeit mit Institutsmitteln und für wertvolle Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet. Weiterhin danken wir Herrn

A. Wirl für experimentelle Mithilfe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 J. A. MCCLEVERTY, *Progr. Inorg. Chem.*, 10 (1968) 49.
 - 2 H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 426.
 - 3 J. LOCKE UND J. A. MCCLEVERTY, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1157.
 - 4 M. A. CHAUDHARI UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 838.
 - 5 M. L. H. GREEN UND W. E. LINDSELL, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1455.
 - 6 R. B. KING UND C. A. EGGERS, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 340.
 - 7 H. KÖPF, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1531.
 - 8 H. KÖPF, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 353.
 - 9 J. R. KNOX UND C. K. PROUT, *Chem. Commun.* (1967) 1277; *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 2013.
 - 10 R. L. COOPER UND M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1155.
 - 11 W. R. H. HURTLEY UND S. SMILES, *J. Chem. Soc.*, (1926) 1821.
 - 12 H. KÖPF UND A. WIRL, in Vorbereitung.
 - 13 J. C. SLATER, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3199.
 - 14 C. J. BALLHAUSEN UND J. P. DAHL, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1333.
 - 15 N. W. ALCOCK, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2001.
 - 16 M. GERLOCH UND R. MASON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 296.
 - 17 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, Vol. 3, 1962.
- J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 455–460