

Preliminary communication

---

**BILDUNG VON TETRAMESITYLMOLYBDÄN(V); EIN HOMOLEPTISCHES  
 $\sigma$ -ARYLÜBERGANGSMETALLKATION**

W. SEIDEL\* und I. BÜRGER

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-69 Jena, Aug.-Bebel-Str. 6  
 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 19. Juni 1979)

**Summary**

Tetramesitylmolybdenum reacts with iodine or bromine yielding  $\text{MoMes}_4\text{X}_3$  compounds. These compounds are salt-like complexes with the homoleptic cation  $\text{MoMes}_4^+$ .

---

Elementare Halogene spalten gewöhnlich die M—C-Bindung in Organoübergangsmetallverbindungen. Diese Reaktion sollte zur analytischen wie chemischen Charakterisierung von Tetramesitylmolybdän [1] dienen, das nach einem für Tetramesitylmetalle allgemein anwendbaren Verfahren zugänglich ist [2]. Die Verbindung erwies sich als chemisch recht inert. Beim Versuch, die Metall-Ligand-Bindung durch Reaktion mit Halogen zu spalten, wurden sowohl mit Iod als auch mit Brom unter Normalbedingungen Additionsprodukte gemäss Gl. 1 erhalten.

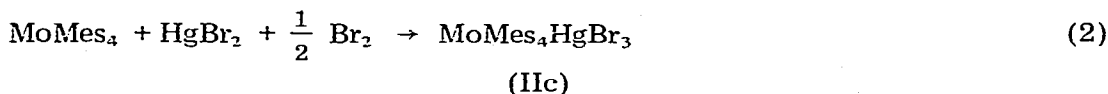


(I)                      (IIa: X = I;  
                               IIb: X = Br)

(Mes = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)

Als bemerkenswert fiel auf, dass die neuen Verbindungen bei ihrer Behandlung mit alkalisch-wässrigen Lösungen I unverändert zurückbildeten. Somit war weder die Metall-Ligand-Bindung gespalten noch die Organogruppe halogeniert worden. IIa—IIc besitzen bei Raumtemperatur magnetische Momente von 1.7—1.8 BM, während I ein Moment von 2.82 BM aufweist.

Auf Grund dieser Tatsachen war bei der Reaktion nach Gl. 1 eine Oxydation des Zentralatoms unter Bildung von Salzen der Art  $[\text{MoMes}_4]^+[\text{X}_3]^-$  anzunehmen. Eine dritte Verbindung dieses Typs wurde entsprechend Gl. 2 dargestellt.



Die Komplexe bilden in isolierter Form violett-schwarze Kristallpulver und lösen sich in polaren Solventien mit purpurner Farbe. In Dichlormethan-Lösungen konnten für IIa–IIc übereinstimmende Absorptionsspektren erhalten werden. Die für das Kation charakteristischen Banden im Bereich von 13000 bis 30000  $\text{cm}^{-1}$  liegen bei 15100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon$  11000  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), 19400 (17000) und 23350 (9500). IIa zeigt eine weitere Absorption bei 27350  $\text{cm}^{-1}$  (29000), die dem Anion zukommt. Banden, die  $d-d$ -Übergängen zuzuordnen wären, konnten nicht identifiziert werden. In Donor-Lösungsmitteln wie DMF oder Aceton werden IIa und IIb sehr rasch zersetzt. IIc ist in Aceton stabil, zerfällt aber in DMF ebenfalls allmählich. Dabei bildet sich I zurück.

Für IIa–IIc konnte die Elektrolytnatur durch Leitfähigkeitsmessungen belegt werden. Lösungen von IIc in Aceton zeigen eine molare Leitfähigkeit von  $\Lambda$  108  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.92 \times 10^{-3} M$ , 24°C) entsprechend eines 1,1-Elektrolyten (vgl.  $[\text{F}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+ [\text{HgJ}_3]^-$ : 117  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ;  $2.41 \times 10^{-3} M$ , 23°C). IIa–IIc sind sowohl im Festzustand als auch in Lösung luftstabil. Ihre thermische Beständigkeit ist geringer als die von I. IIa zeigt exotherme Veränderungen bei 120, 155 und 220°C (DTA). Als Zersetzungsprodukte wurden Iod, Mesitylen und Iodmesitylen aufgefunden. Der Rückstand stellt noch eine Organomolybdäniod-Verbindung dar. IIc zeigt ein ähnliches Verhalten (DTA: 134, 172 und 260°C).

Kationische  $\sigma$ -Organübergangsmetallverbindungen, besonders der  $d$ -elektronen-armen Elemente, sind nicht häufig. Überwiegend stellen sie Gemischtligandenkomplexe mit N-, P- bzw.  $\pi$ -Organoliganden dar. Heteroleptisch sind auch die kürzlich beschriebenen Verbindungen mit  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{R}_2^+$  ([3] u. zit. Lit.) oder solche mit Chelatliganden [4]. Homoleptische Kationen scheinen bisher nur in den Komplexen  $[\text{M}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)_2]\text{X}$  bekannt zu sein [5].

Das Tetramesitylmolybdän(V)-Kation ist somit unseres Wissens das erste homoleptische Übergangsmetallkation, das nur  $\sigma$ -Organyliganden enthält, und stellt zugleich die erste homoleptische Organomolybdän(V)-Verbindung dar. Mit seiner Synthese ist die MoMes<sub>4</sub>-Einheit in nunmehr drei Ladungsstufen chemisch realisiert.

## Experimentelles

**Darstellung von Tetramesitylmolybdäntriiodid (IIa).** 1.5 g (2.6 mmol) I werden in 40 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren 1.1 g (4.3 mmol) Iod, gelöst in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam zugetropft. Sofort fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der noch 2 h gerührt wird. Anschliessend wird dieser abfiltriert, mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2.2 g (88%). Gef.: C, 46.28; H, 4.78; I, 39.76; Mo, 10.17.  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{I}_3\text{Mo}$  (953.40) ber.: C, 45.35; H, 4.65; I, 39.93; Mo, 10.06%.  $\chi_g$   $1.03 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  (19.4°C).

**Darstellung von Tetramesitylmolybdäntribromomercurat (IIc).** 1.5 g (2.6 mmol) I werden mit 0.95 g (2.6 mmol)  $\text{HgBr}_2$  in 80 ml THF gelöst. Unter Rühren werden 0.21 g (1.3 mmol) Brom in 10 ml  $\text{CCl}_4$  zugetropft. Die Lösung

schlägt von Grün nach Purpur um, und bald beginnt die Abscheidung des Niederschlages. Dieser wird mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.2 g (83%). Gef.: C, 43.16; H, 4.63; Br, 23.73; Mo, 9.14.  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Br}_3\text{HgMo}$  (1013.0) ber.: C, 42.69; H, 4.38; Br, 23.66; Mo, 9.47%.  $\chi_g 0.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ).

### Dank

Herrn Dr. W. Ludwig und Frau R. Dolzmann danken wir für die Durchführung der DTA-Messungen.

### Literatur

- 1 W. Seidel und I. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) C45.
- 2 W. Seidel und I. Bürger, *Z. Chem.*, 17 (1977) 185.
- 3 M.F. Lappert und C.R.C. Milne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 925.
- 4 H. Drevs, *Z. Chem.*, 19 (1979) 31.
- 5 H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3697.