

ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

II *. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON MOLYBDÄN(0)- UND MOLYBDÄN(II)-CARBONYL-KOMPLEXEN MIT ORGANOSCHWEFEL-LIGANDEN

DIETER SELLMANN * und JÖRG SCHWARZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstrasse 1, 8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. Juli 1982)

Summary

Syntheses and reactions of molybdenum(0)- and molybdenum(II)-carbonyl complexes with polydentate thiolato, thioether-thiolato as well as thioether ligands are reported. Reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ with *o*-methylthiobenzenethiol, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$, and 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane (dttd- H_2) give $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ and $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$, respectively, which possess labile Mo–CO bonds. At room temperature $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dttd}]$ is obtained from $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ and phosphines; $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{dttd}]$ or $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) however, cannot be obtained. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ yield $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$; further CO substitution is not possible. Even the reductive carbonylation of $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ with CO/Na yields $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ only, but no $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -complex. Depending on the reaction conditions, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and *o*-benzenedithiolate, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$, yield either $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ or $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ or a mixture of two of them, respectively. The thioether $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ and 3,4,9,10-dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecane, dttd, yield on reaction with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $[\text{Mo}(\text{CO})_n(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3)]$, ($n = 3, 4$), and $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$, respectively; in these complexes partially one thioether group is not ligating. The same must be true for $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dapte})]$ with the thioether-amine ligand 1,2-bis(*o*-aminophenylthio)ethane, dapte. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ as well as $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ are incomplete and reversibly solvolysed on dissolving especially in strongly solvating solvents like DMSO or CH_3CN . UV irradiation of all complexes leads mainly to decomposition and formation of insoluble products, which could not be characterized.

* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Es werden Synthesen und Reaktionen von Molybdän(0)- und Molybdän(II)-Carbonyl-Komplexen mit mehrzähligen Thiolato-, Thioether-thiolato- bzw. Thioether-Liganden beschrieben. Reaktionen von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit *o*-Methylthio-benzolthiol, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ bzw. 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttd- H_2) führen zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$, die labile Mo-CO-Bindungen aufweisen. Aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ erhält man mit Phosphinen bei RT $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dttd}]$, nicht jedoch $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{dttd}]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$, ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$). $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ ergeben $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$; eine weitergehende CO-Substitution ist nicht möglich. Auch die reduktive Carbonylierung von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ mit CO/Natrium liefert nur $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$, aber keinen $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplex. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und *o*-Benzoldithiolat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$, liefern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^2$ oder $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ bzw. ein Gemisch beider Komplexe. Die Thioether $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ bzw. 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan (dtddd) ergeben mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $[\text{Mo}(\text{CO})_n(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3)]$, $n = 3, 4$, sowie $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtddd}]$, in denen teilweise eine Thioetherfunktion nicht koordiniert ist. Gleiches gilt für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ mit dem Thioether-Amin-Liganden 1,2-Di(*o*-aminophenylthio)ethan $\hat{=}$ dapte. Sowohl $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ wie $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ werden beim Auflösen, vor allem in stark solvatisierenden Lösungsmitteln wie DMSO oder CH_3CN , partiell und reversibel solvolysiert. UV-Strahlung aller Komplexe führt hauptsächlich zu Zersetzung und Bildung unlöslicher, nicht charakterisierbarer Produkte. Die Komplexe wurden elementaranalytisch, IR- und $^1\text{H-NMR}$ - und - soweit möglich - massenspektroskopisch identifiziert.

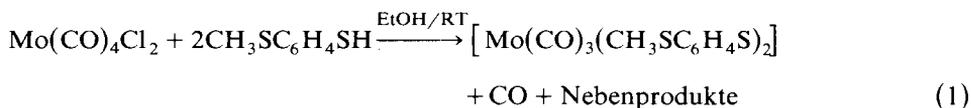
Einleitung

Eine Reihe von Befunden weist darauf hin, dass schwefelkoordinierte Molybdän- und Eisen-Zentren die aktiven Zentren von Nitrogenasen bilden, an denen das N_2 -Molekül für die Reduktion aktiviert wird [2]. Trotz vieler Versuche ist bislang jedoch kein schwefelkoordinierter Mo-Komplex gefunden worden, der N_2 aus der Gasphase koordinieren kann. Das sehr labile $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{PhSC}_2\text{H}_4\text{SPh})]$ enthält als wesentliche Kolidanden Phosphine and wird aus $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ dargestellt [3]. Ungeklärt ist bislang auch, in welchen Oxidationsstufen die Molybdän-Eisen-Zentren in Nitrogenasen vorliegen [2c]. Die Hemmung der N_2 -Fixierung durch CO und H_2 deutet unseres Erachtens jedoch darauf hin, dass die Metallzentren von Nitrogenasen relativ niedrige Oxidationsstufen aufweisen müssen. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir Molybdän(0)- und Molybdän(II)-Carbonyl-Komplexe mit verschiedenen Organoschwefelliganden synthetisiert. Unser Ziel war, den Einfluss der Schwefelliganden auf die Metall-CO-Bindung zu untersuchen sowie zu prüfen, ob die CO-Komplexe als Ausgangsverbindungen für die Synthese analoger N_2 -Komplexe einzusetzen sind.

Ergebnisse und Diskussion

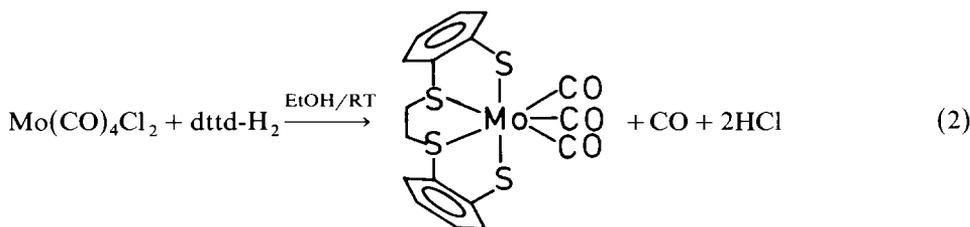
Bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit Dithiocarbamaten lässt sich in glatten Reaktionen eine grosse Zahl von $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Dithiocarbamat-Komplexen erhalten [4]. Nicht bekannt hingegen waren bislang Molybdän(II)-Carbonylkomplexe, in denen Liganden mit Thiolat- oder Thioether-Funktionen koordiniert sind.

Setzt man als zweizähligen Schwefelliganden *o*-Methylthiobenzolthiol, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$, ein, so wird gemäss Gl. 1 ebenfalls die Bildung eines $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -



Komplexes beobachtet. Er fällt als olivgrüner bis blauer Feststoff aus EtOH aus, weist im IR-Spektrum in THF drei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2020, 1965 und 1940 cm^{-1} und in KBr eine scharfe Bande bei 2020 sowie eine breite Bande bei 1960 cm^{-1} auf. Alle Versuche, diesen Komplex durch Variation der Reaktionsbedingungen oder anschliessende Reinigungsoperationen in reiner Form zu erhalten, schlugen jedoch fehl. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ ist so labil, dass bei dem Versuch, es z.B. aus THF/ Et_2O umzukristallisieren, unter Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nur CO-freie, schwerlösliche und wahrscheinlich mehrkernige $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_x]$ -Verbindungen entstehen.

Setzt man $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ hingegen mit dem kürzlich von uns beschriebenen vierzähligen Liganden dtttd-H_2 ($\text{dtttd-H}_2 = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiade-



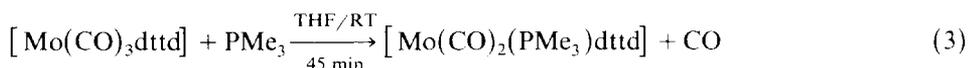
can) [1] gemäss Gl. 2 um, so erhält man in glatter Reaktion $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$. Es fällt aus der EtOH-Lösung in Form blaugrüner, feiner Kristalle aus, die nach Waschen mit EtOH und Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$, das wie andere Molybdän(II)-CO-Komplexe wahrscheinlich die in Gl. 2 angedeutete Struktur mit 7-fach koordiniertem Molybdän besitzt, weist in THF im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 2030 und 1950 cm^{-1} auf, die das für $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente mit lokaler C_{3v} -Symmetrie typische Intensitätsmuster aufweisen (vergl. Fig. 1). Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 beobachtet man die C_2H_4 - und C_6H_4 -Protonen als Multipletts bei 3.1 bzw. 7.3 ppm. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ ist löslich in THF, CH_2Cl_2 , Aceton und unlöslich in Pentan, MeOH bzw. EtOH.

Die bereits früher beobachtete Schwierigkeit, von Übergangsmetall-Komplexen mit Thiolato-Thioether-Liganden Massenspektren zu erhalten [1], wurde auch im Fall der Mo-Komplexe beobachtet. Verantwortlich dafür ist zum einen die Schwer-

bzw. Unflüchtigkeit der meisten Verbindungen, zum anderen die unter bestimmten Reaktionsbedingungen leicht erfolgende Spaltung der S-(Alkyl-C)-Bindungen des Liganden. So lässt sich weder im Elektronenstossionisierung (EI)-noch im Felddesorptions-(FD)-Massenspektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ ein Molekülion bei $m/e = 488$ (^{98}Mo) beobachten, sondern nur Fragmentionen, z.B. bei $m/e = 430$ $[(\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}))]$ oder $m/e = 402$ $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})]$.

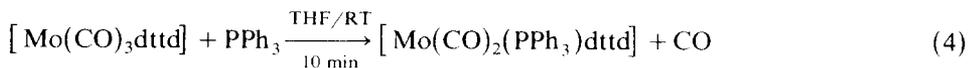
Obwohl $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ deutlich stabiler als $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ ist, sind auch in $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ die CO-Liganden noch so labil gebunden, dass in Lösung bereits bei RT langsam CO-Abspaltung eintritt. IR-spektroskopisch beobachtet man das Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2030 cm^{-1} bzw. eine Intensitätsabnahme der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1950 cm^{-1} ; gleichzeitig erscheint eine neue, schwache $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1900 cm^{-1} . Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von blaugrün nach schwarzblau. Beim Einleiten von CO in die Lösung findet keine Rückbildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ statt. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, ist nach etwa 30 min keine $\nu(\text{CO})$ -Bande mehr zu beobachten. Aus der Lösung fällt dabei ein blauschwarzer Feststoff aus, der im IR-Spektrum nur noch eine äusserst schwache $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1960 cm^{-1} aufweist.

In Gegenwart von Phosphinen lässt sich die erste Stufe der CO-Abspaltung abfangen. Gemäss Gl. 3 erhält man $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$, das beim Überschichten



der Reaktionslösung mit Et_2O in schwarzgrünen Kristallen ausfällt. Sein IR-Spektrum in KBr weist zwei intensive, gleichstarke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1940 und 1850 cm^{-1} auf; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist zusätzlich zu den dttd-Resonanz-Signalen ein Dublett der PMe_3 -Protonen bei 1.9 ppm zu beobachten.

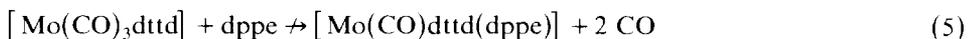
Die Substitution von CO durch PMe_3 erleichtert die Ionisierbarkeit der Komplexe in vielen Fällen beträchtlich. Von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ lassen sich problemlos sowohl EI- wie FD-Massenspektren erhalten, die das Molekülion bei $m/e = 538$ (^{98}Mo) sowie u.a. die durch sukzessive Abspaltung von 2 CH_2 -Gruppen des dttd-Liganden, 2 CO und PMe_3 gebildeten Fragmente bei $m/e = 524, 510, 482, 454, 378$ aufweisen. Der blaugrüne PPh_3 -Komplex lässt sich analog gemäss Gl. 4 erhalten:



Seine beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen treten im KBr-Spektrum bei 1940 und 1870 cm^{-1} auf. Im EI-Massenspektrum lassen sich das Molekülion bei $m/e = 725$ (^{98}Mo) sowie das durch die Abspaltung von PPh_3 gebildete Fragment bei $m/e = 463$ beobachten.

Die übrigen charakteristischen spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Die leichte Entcarbonylierung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ bzw. bequemen Synthesen von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dttd}]$, ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) liessen erwarten, dass die Reaktion mit zweizähligen Phosphinen wie $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$, (dppe), glatt zu Monocarbonylkomplexen führen würde. Wider Erwarten lieferte die Reaktion gemäss Gl. 5 jedoch



nicht den gewünschten Monocarbonylkomplex. Weder in THF oder CH_2Cl_2 bei RT, noch unter Rückflusskochen, noch bei RT mit UV-Bestrahlung liess sich

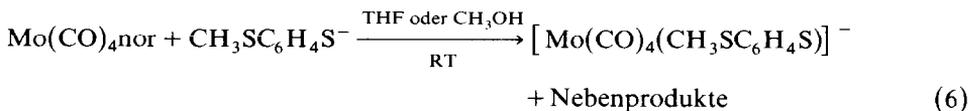
[Mo(CO)(dppe)dttdd] erhalten. Stattdessen bildeten sich schwarzrote schwerlösliche CO-freie Produkte, deren Elementaranalysen mit der Bruttoformel [Mo(dttdd)(dppe)] übereinstimmten. In einigen Fällen liessen sich geringe Mengen eines schwarzblauen Komplexes mit einer $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1900 cm^{-1} isolieren; diese Verbindung stellt möglicherweise [Mo(CO)(dppe)(dttdd)] dar, war jedoch so schwer löslich bzw. flüchtig, dass sie nicht näher durch $^1\text{H-NMR}$ - oder Massenspektren charakterisiert werden konnte.

Auch bei der Umsetzung von dttdd- H_2 mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, in dem der dppe-Ligand bereits an das Mo-Zentrum koordiniert ist, lässt sich kein [Mo(CO)(dppe)dttdd] isolieren.

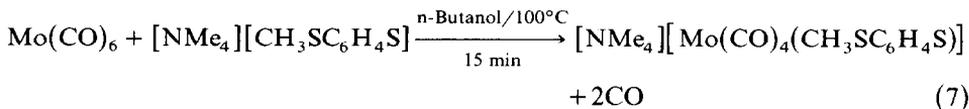
Die Labilität der Mo–CO-Bindungen in den *o*-Methylthiobenzolthiolato- bzw. dttdd-Komplexen liess sie als Ausgangsverbindungen für die Synthese von N_2 -Komplexen ungeeignet erscheinen. Bei eventueller CO-Substitution durch N_2 konnten nur N_2 -Komplexe erwartet werden, die noch labiler als die entsprechenden CO-Komplexe waren.

Es wurde deshalb versucht, Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit Thioether-Thiolato-Liganden zu erhalten; die erwarteten Komplex-Ionen sollten wegen ihrer negativen Ladung eine grössere Elektronendichte am Metallzentrum bzw. stabilere Mo–CO-Bindungen besitzen.

Setzt man gemäss Gl. 6 die Na^+ - oder NMe_4^+ -Salze von $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ mit



$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}$ (nor = Norbornadien), in THF oder CH_3OH um, lässt sich in niedriger Ausbeute $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ isolieren [5]. Störend bei diesem Verfahren ist die Bildung grosser Mengen von Nebenprodukten, unter anderem Polymerisationsprodukten von Norbornadien, die sich nur schwierig abtrennen lassen. Auch die Photolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF in Gegenwart von $[\text{NMe}_4][\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ lieferte keine befriedigenden Resultate, sondern führte unter Abscheidung schwarzer, unlöslicher Zersetzungsprodukte zu einer Vielzahl von Mo–CO-Verbindungen, die sich nicht auftrennen liessen. Viel besser und verblüffend einfach erhält man $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ nach Gl. 7:



Bereits bei 100°C beginnt $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ in gelblichen Kristallen aus der Lösung auszufallen; die Abscheidung lässt sich durch Kühlung auf 25°C vervollständigen. Nach dem Waschen mit Et_2O /Hexan und Trocknen im Hochvakuum ist die Verbindung analysenrein. Sie löst sich gut in THF und Aceton. Im KBr-IR-Spektrum beobachtet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein für $\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexe typisches Bandenmuster mit Absorptionen bei 2010, 1880, 1860 sowie 1820 cm^{-1} ; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ treten im korrekten Intensitätsverhältnis die NMe_4^- , SCH_3^- sowie C_6H_4 -Protonen als Singulets bei 3.3 bzw. 2.6 ppm sowie als Multipllett bei 6.9 ppm auf. Massenspektren liessen sich wegen der Schwerflüchtigkeit der Verbindung nicht erhalten.

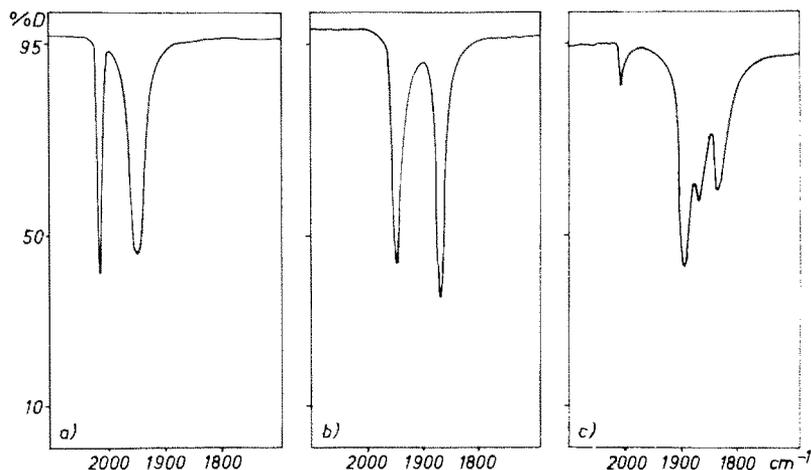
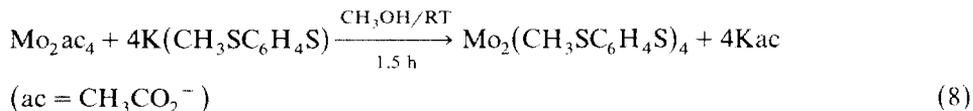


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Spektren in THF von (a) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtd}]$, (b) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PMe}_3(\text{dtd})]$ und (c) $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$.

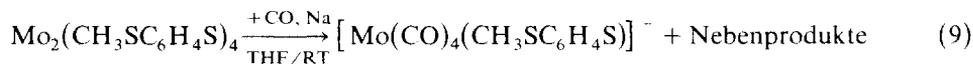
Im festen Zustand ist $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ relativ luftstabil; in Lösung wird es unter CO-Abspaltung und Zersetzung rasch oxidiert.

Versuche, in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ vier CO-Gruppen durch zwei $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ -Liganden zu substituieren, gelangen nicht. Auch bei längerem Kochen unter Rückfluss in höhersiedenden Lösungsmitteln wie Diglyme liess sich keine Bildung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ beobachten. Es wurde deswegen versucht, einen solchen Komplex auf dem Umweg über Molybdän(II)-Verbindungen und anschließende reduktive Carbonylierung zu erhalten. Bei der Umsetzung nach Gl. 8 färbt



sich die gelbe MeOH-Suspension von $[\text{Mo}_2\text{ac}_4]$ sofort rotbraun. Nach etwa 1.5 h ist schwarzes, mikrokristallines $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4$ ausgefallen, das sich aufgrund seiner extremen Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur durch Festkörper-IR-Spektren und Elementaranalysen charakterisieren liess.

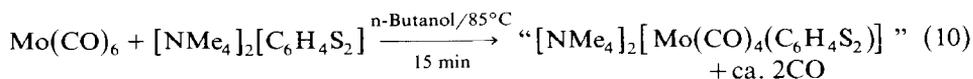
Wenn man $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4$ in THF suspendiert, Natriumstaub hinzufügt und gleichzeitig CO in die Reaktionsmischung einleitet, lässt sich gemäss Gl. 9 IR-



spektroskopisch nur die Bildung des $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ions beobachten; die Stufe des Dicarboxylkomplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ kann nicht nachgewiesen werden. Auch bei der reduktiven Carbonylierung bildet sich also nur wieder das $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Komplexion.

Die bequeme Synthese von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ veranlasste uns, mit *o*-Benzoldithiolat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$, analoge Reaktionen zu versuchen, um in Komplexen wie $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2]^{2-}$ den Einfluss der grösseren Ionenladung auf die Mo-CO-Bindung prüfen zu können.

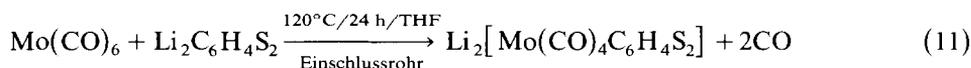
Bei der Umsetzung nach Gl. 10 findet eine rasche CO-Abspaltung statt:



gleichzeitig fallen orangefarbene Kristalle aus der Lösung aus. Lässt man auf RT abkühlen, so vervollständigt sich die Abscheidung und die überstehende Lösung weist nur noch geringe Mengen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ auf. Abfiltrieren und Waschen mit Et_2O /Hexan liefern Kristalle, deren Elementaranalyse nach den Trocknen im Hochvakuum mit $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ übereinstimmt; sie sind nur mässig löslich in DMSO oder DMF und unlöslich in Aceton, CH_3OH und CH_2Cl_2 . Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ weist im erwarteten Intensitätsverhältnis die Signalgruppen für die NMe_4 -sowie für die $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ -Protonen als Singulett bei 3.0 ppm und Multiplett bei 6.9 ppm auf, und liess ebenfalls auf eine Verbindung der Formel $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ schliessen.

Nicht zu vereinbaren mit einer $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Spezies war jedoch das IR-Spektrum. Im KBr-IR-Spektrum weisen die Kristalle fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1980, 1870, 1810, 1780 und 1750 cm^{-1} auf; in DMSO-Lösung beobachtet man ebenfalls fünf Banden, die jedoch eine andere relative Intensität aufweisen und bei 1985, 1880, 1860, 1820 und 1760 cm^{-1} auftreten (s. Fig. 2(a), 2(b)). Nicht nur die Zahl, sondern auch die Intensität der Banden und die Intensitätsveränderung beim Wechsel vom festen zum gelösten Zustand wiesen darauf hin, dass in den isolierten Kristallen kein reiner $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex, sondern vielmehr ein Gemisch von $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen vorlag. Es wurde deswegen untersucht, ob Variation der Reaktionsbedingungen zu abweichenden Ergebnissen führte, bei Einsatz der doppelten Menge Benzoldithiol $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexe zu erhalten waren und sich mit anderen Fällungskationen besser lösliche Salze bildeten.

In der Tat beobachtet man bei der Durchführung der Reaktionen im Einschlussrohr nach Gl. 11, nach dem Ende der Reaktion ein Lösungsspektrum, das sich



deutlich von dem der Kristalle aus Reaktion 10 unterscheidet (Fig. 2(c)); die Zahl der Banden bei 1995, 1860, 1830 sowie 1795 cm^{-1} und ihre Intensitäten lassen sich viel besser mit einer $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Spezies vereinbaren (Fig. 2(c)).

Überschichten der stark oxidationsempfindlichen Reaktionslösung mit einer $\text{PPh}_4\text{Br}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung liefert rote Kristalle, die durch ihre Elementaranalyse sowie vier intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1975, 1845, 1810 und 1760 cm^{-1} im KBr-IR-Spektrum als $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ identifiziert werden. Dieses Salz ist jedoch so schwer löslich, dass keine $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden konnten.

Besser lösliche Kristalle erhält man beim Überschichten der Einschlussrohrlösung mit einer $\text{NEt}_4\text{Cl}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung; bei -20°C kristallisieren luftempfindliche gelbe Kristalle aus, die nach dem Waschen mit CH_3OH und Trocknen im Hochvakuum elementaranalytisch als $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ charakterisiert werden und ausser in DMSO oder DMF auch in CH_3OH löslich sind. Sie weisen im KBr-IR-Spektrum vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1980, 1860, 1810 und 1765 cm^{-1} auf, die in CH_3OH nach 1995, 1880, 1835 und 1780 cm^{-1} verschoben sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -

1775 bzw. 1740 cm^{-1} verschoben. Aus den Intensitäten der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist wieder auf ein $\text{NEt}_4/\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ -Verhältnis von 2/1 zu schliessen. Um Edelgaskonfiguration für das Mo-Zentrum zu gewährleisten, muss der Komplex zweikernig vorliegen, wahrscheinlich in der in Gl. 12 angedeuteten Form.

Ein Vergleich der in Fig. 3 gegenübergestellten IR-Spektren von "[NMe_4] $_2$ [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$]" aus Gl. 10, [NEt_4] $_2$ [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$] und [NEt_4] $_4$ [$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$] zeigt, dass sich das IR-Spektrum von "[NMe_4] $_2$ [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$]" am besten als Überlagerung der Spektren der beiden letzten Verbindungen interpretieren lässt.

Während also mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nur zwei CO-Liganden substituiert werden können, führt die Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ unter gleichen Bedingungen überraschenderweise teilweise zur Substitution von drei CO-Gruppen. Die $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Stufe lässt sich mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ nur abfangen, wenn das abgespaltene CO, z.B. im Einschlussrohr, nicht aus dem System entweichen kann. Auf welche Gründe die bevorzugte Bildung von [$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$] $^{4-}$ zurückzuführen ist, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden; die im Vergleich zu [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$] $^-$ deutlich niedrigeren $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$] $^{2-}$ (vergl. Tab. 1) hätten eigentlich die Substitution eines dritten CO-Liganden als schwieriger erwarten lassen.

Mehr als drei CO-Liganden in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ konnten bislang mit den von uns untersuchten Schwefelliganden nicht substituiert werden. Auch mit einem grossen Überschuss von z.B. $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ und drastischen Reaktionsbedingungen, z.B. Temperaturen bis zu 200°C , hat sich keine weitergehende Substitution erzwingen lassen, um z.B. nach Gl. 13 die Bildung eines $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexes zu erreichen. Auch

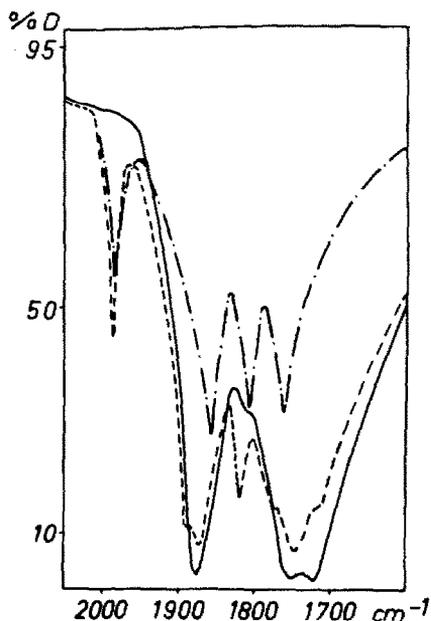
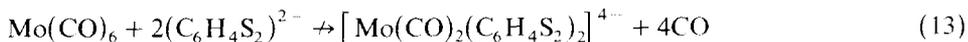


Fig. 3. $\nu(\text{CO})$ -Spektren in KBr von "[NMe_4] $_2$ [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$]" (-----) aus Gl. 10, [NEt_4] $_2$ [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$] (- · - · -) und [NEt_4] $_4$ [$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$] (—————).

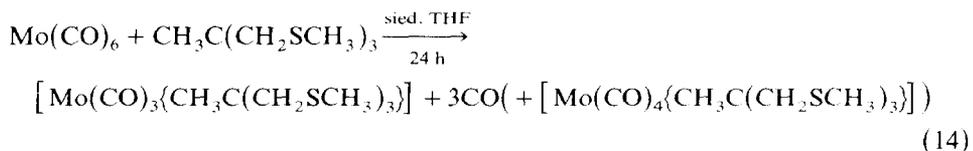


photolytisch war ein solcher Komplex nicht zu synthetisieren. Versuche, in den erhaltenen Komplexen, sowohl $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dttd})]$ und seinen Derivaten wie auch $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ oder $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$, photolytisch CO durch andere Liganden wie N_2 oder N_2H_4 zu substituieren, führten bislang stets zu praktisch unlöslichen, in der Regel tieffarbigen Produkten, die sich nicht näher charakterisieren liessen. Wahrscheinlich ist die Unlöslichkeit häufig durch die Bildung vielkerniger Komplexe bedingt, in denen die Metallzentren über die Thiolatofunktionen der S-Liganden verbrückt sind.

Wir haben deswegen in unsere Untersuchungen auch Mo(CO)-Komplexe einbezogen, deren Schwefelliganden nur Thioether- bzw. Thioether- und Amin-Funktionen aufweisen. Zumindest die Verbrückungstendenz über die S-Donoratome sollte bei Thioether-Liganden weniger stark als bei Thiolat-Liganden ausgeprägt sein.

Molybdän(0)-Carbonyl-Komplexe mit Thioetherliganden sind schon relativ lange bekannt, wie z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SR}_2)_3]$, ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) [6]. Auch mit zwei- und mehrzähligen Thioethern wurde eine Reihe von Komplexen beschrieben, z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)_3]$ [7], $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)_3]$ [8], $[\text{Mo}(\text{CO})_5(1,3,5\text{-trithian})]$ [9] oder $[\text{Mo}(\text{CO})_3(1,4,8,11\text{-tetrathiacyclotetradecan})]$ [10], wobei die mehrzähligen Liganden nicht unbedingt über alle Donor-Atome koordiniert sind. Stabilität und Löslichkeit dieser Komplexe sind extrem verschieden; z.B. ist $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)_3]$ in organischen Lösungsmitteln gut löslich, aber sehr labil. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(1,4,8,11\text{-tetrathiacyclotetradecan})]$ hingegen völlig unlöslich.

Wenn man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem dreizähligen Thioetherliganden 1,1,1-Tris(methylthio)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ [11,12] nach Gl. 14 umsetzt, fällt beim anschlies-



senden Köhlen auf -20°C der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex in gelben Mikrokristallen aus, die in THF und Aceton gut löslich sind.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ wird IR-spektroskopisch durch eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1920 cm^{-1} und eine breite Bande mit zwei Minima bei 1800 und 1780 cm^{-1} in KBr charakterisiert; in CH_2Cl_2 erscheinen die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1930 und 1815 cm^{-1} . Das Massenspektrum (EI wie FD) weist den Molpeak bei m/e 392 auf; das EI-Spektrum zeigt zusätzlich zum Molekülion die durch CO-Abspaltung gebildeten Fragment-Ionen bei m/e 364 ($M - 1\text{CO}$)⁺, 336 ($M - 2\text{CO}$)⁺ und 308 ($M - 3\text{CO}$)⁺. In dem sehr übersichtlichen ¹H-NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ werden die Methylgruppe als Singulett bei 1.2 ppm und die S-CH₃- und S-CH₂-Protonen als Singuletts bei 2.6 bzw. 2.75 ppm beobachtet. Diese Daten sowie die Elementaranalyse legen für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ den Strukturvorschlag der Fig. 4 nahe.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ als weiteren Komplex in Form gelber Kristallnadeln. Sie weisen im IR-Spektrum das Bandenmuster eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexes auf; in KBr wie in CHCl_3 beobachtet man jeweils vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2020 , 1925 , 1880 und 1850 cm^{-1} bzw. bei 2020 ,

1915, 1890 und 1860 cm^{-1} . Die Bandenlage entspricht den Absorptionen, die für $[\text{Mo}(\text{CO})_4(2,5\text{-Dithiahexan})]$ ($\nu(\text{CO})$: 2030, 1919, 1905, 1868 cm^{-1}) beobachtet

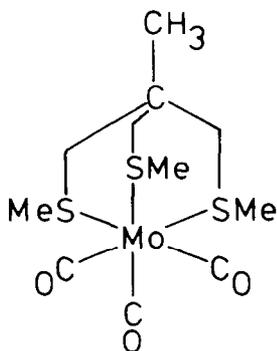


Fig. 4. Strukturvorschlag für $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2)]$.

werden [7]. Das EI-Massenspektrum weist bei m/e 420 (^{98}Mo) das Molekülion sowie durch vier CO-Abspaltungen entstehende Fragmente bei m/e 392, 364, 336 und 308 auf. Dies legt bereits nahe, dass der Trithioether in diesem Komplex wie in dem folgenden Strukturvorschlag für $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)]$ angedeutet nur als zweizähliger Ligand fungiert.

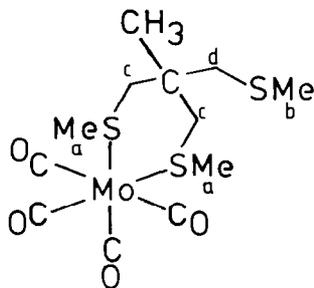


Fig. 5. Strukturvorschlag für $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SMe})_2)]$.

Dieser Vorschlag wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 gestützt. Die Methylgruppe erscheint weiterhin als Singulett bei 1.2 ppm; für die unterschiedlichen Methylgruppen a und b beobachtet man jedoch zwei Singulettts bei 2.45 bzw. 2.15 ppm wie für die CH_2 -Gruppen c bzw. d bei 2.75 bzw. 2.6 ppm im Verhältnis von 2/1.

Bestrahlt man $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2)]$ in THF unter N_2 mit UV-Licht, wird zunächst $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2)]$ gebildet. Die weitere Bestrahlung führt nicht zur Substitution von CO durch N_2 , sondern zur Zersetzung des Liganden und der Bildung nicht näher charakterisierter braunschwarzer Zersetzungsprodukte.

Nachdem durch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit aliphatischen mehrzähligen Thioethern stabile Molybdän(0)-Komplexe synthetisiert werden konnten, wurde $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in analoger Weise auch mit dem offenkettigen, potentiell vierzähligen, aromatischen Thioether 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan (dtddd) umge-

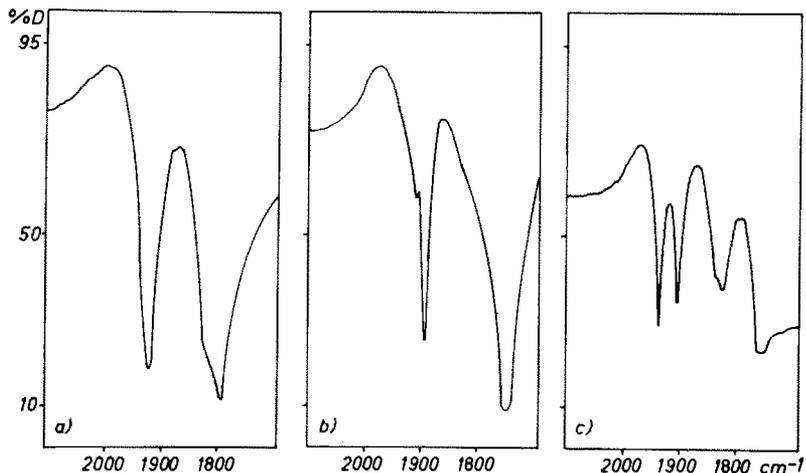
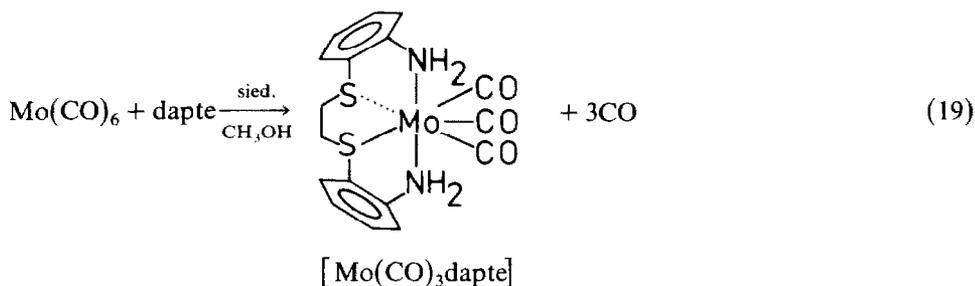


Fig. 6. $\nu(\text{CO})$ -Spektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtddd}]$ in (a) KBr, (b) in DMSO und (c) in DMF.

die in Gl. 16 angegebenen Struktur nahe; eine Oszillation der beiden brückenständigen Thioether-Funktionen um eine Koordinationsstelle am Mo-Zentrum ist dabei nicht auszuschließen.

Die Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen wird auch bei der Reaktion von potentiell vierzähligen Liganden mit Thioether- und Amin-Donorfunktionen beobachtet. Wenn man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem vierzähligen Liganden, 1,2-Di(*o*-aminophenylthio)-ethan



fallen aus der gelben, heißen Reaktionslösung feine hellgelbe Kristalle von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ aus, die nach dem Abdekantieren und Waschen mit CH_3OH analysenrein sind. Sie lösen sich gut in THF, Aceton, DMF, DMSO und Acetonitril. Ihr IR-Spektrum in KBr weist zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1920 und 1800 mit einer Schulter bei 1785 cm^{-1} mit dem für $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe typischen Intensitätsmuster auf; in THF treten sie als scharfe Bande bei 1930 sowie als relative scharfe Doppelbande bei $1820/1810 \text{ cm}^{-1}$ auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{THF-}d_8$ beobachtet man die C_2H_4 -, NH_2 -sowie C_6H_4 -Protonen des *dapte*-Liganden als Multipllett bei 2.75, als breites Signal bei 5.05 sowie als Multipllett bei 7.2 ppm. Im freien Liganden treten diese Resonanzen in THF als Singulett bei 2.85, breites Signal bei

TABELLE 1

¹H-NMR UND $\nu(\text{CO})$ -DATEN DER Mo-SCHWEFELCARBONYLKOMPLEXE

Komplex	¹ H-NMR (ppm)	$\nu(\text{CO})$ ^f (cm ⁻¹)		
[Mo(CO) ₃ (CH ₃ SC ₆ H ₄ S) ₂]	–	2020s ^f 1960ss	2020s ^g 1965s 1940s	
[Mo(CO) ₃ dttd]	7.3(8,m) ^{a,b} 3.1(4,m)	2020s ^f 1940ss 1880sh	2030s ^g 1950ss	
[Mo(CO) ₂ (PMe ₃)dttd]	7.3(8,m) ^{a,c} 3.0(4,m) 1.9(9,d) ^s	1940s ^f 1850s	1950s ^g 1870s	
[Mo(CO) ₂ (PPh ₃)dttd]	7.35(23,m) ^{a,b} 3.0(4,m)	1940s ^f 1870s	1950s ^g 1880s	
[NMe ₄][Mo(CO) ₄ (CH ₃ SC ₆ H ₄ S)]	6.9(4,m) ^{a,e} 3.3(12,s) 2.6(3,s)	2010s ^f 1880ss 1860s 1820s	2010s ^g 1890s 1865s 1820s	
[NEt ₄] ₂ [Mo(CO) ₄ (C ₆ H ₄ S ₂)]	6.9(4,m) ^{a,p} 3.1(16,m) 1.25(24,m)	1980s ^f 1860ss 1810s 1765s	1995s ^g 1880s 1835s 1780ss	
[NEt ₄] ₄ [Mo ₂ (CO) ₆ (C ₆ H ₄ S ₂) ₂]	6.9(8,m) ^{a,c} 3.2(32,m) 1.2(48,m)	1875ss ^f 1750ss 1725sh	1895ss ^g 1775ss 1740sh	
[Mo(CO) ₃ (CH ₃ C(CH ₂ SCH ₃) ₃)]	1.2(3,s) ^{a,e} 2.6(9,s) 2.75(6,s)	1920s ^f 1800ss 1780sh	1930s ^f 1815ss	
[Mo(CO) ₄ (CH ₃ C(CH ₂ SCH ₃) ₃)]	2.45(6,s) ^{a,h} 2.15(3,s) 2.75(4,d) 2.6(2,s) 1.2(3,s)	2020s ^f 1925s 1880s 1850sh	2020s ^k 1914ss 1890s 1860s	
[Mo(CO) ₃ dtddd]	7.2(8,m) ^{a,c,d} 3.1(4,s) 2.45(6,s)	1920s ^f 1795ss 1820sh	1895s ^f 1745ss 1825s 1755s	1935ss ^a 1905ss
[Mo(CO) ₃ dapte]	6.4(8,m) ^{a,t,d} 4.6(4,s) 2.8(4,s) 7.2(8,m) ^{a,m} 5.05(4,s) 2.75(4,m)	1920s ^f 1800ss 1785sh 1920ss ⁿ 1900ss 1805s 1790sh 1760s	1895s ^f 1750ss 1930ss ^k 1820s 1810s	1920ss ^r 1795s

^a Zahlen in Klammern rel. Intensität, s = Singulett, m = Multipllett, d = Dublett. ^b In CD₂Cl₂. ^c (CD₃)₂SO. ^d Solvolyse. ^e (CD₃)₂CO. ^f In KBr. ^g In THF. ^h CDCl₃. ⁱ CD₃CN. ^j CH₂Cl₂. ^k CHCl₃. ^l DMSO. ^m THF-d₈. ⁿ DMF. ^o CH₃OH. ^p CD₃OD. ^q CH₃CN. ^r J(P-CH₃) 10 Hz. ^f ss = sehr stark, s = stark, sh = Schulter.

4.95 sowie Multipllett bei 6.85 ppm auf. Insbesondere das C_2H_4 -Multipllett bei 2.75 ppm beweist, dass dapte in THF an das Mo-Zentrum koordiniert bleibt. In Übereinstimmung damit beobachtet man im FD-Massenspektrum einer THF-Lösung von $[Mo(CO)_3dapte]$ das Molekülion bei $m/e = 458$ (^{98}Mo). Die spektroskopischen Daten legen die in Gl. 19 angedeutete Struktur nahe, lassen aber nicht entscheiden, ob beide NH_2 -Gruppen und eine Thioether-Schwefel- oder beide Thioetherfunktionen und eine NH_2 -Gruppe koordiniert werden.

In den stärker solvatisierenden Lösungsmitteln variieren die Zahl und Lage der $\nu(CO)$ -Banden stark, woraus ähnlich wie bei $[Mo(CO)_3dtddd]$ auf partielle Solvolyse geschlossen wird. Zum Beispiel beobachtet man in DMSO ebenfalls zwei $\nu(CO)$ -Banden, aber bei 1895 und 1750 cm^{-1} , in DMF hingegen fünf $\nu(CO)$ -Banden bei 1920, 1900, 1805, 1790 und 1760 cm^{-1} . Die Lage der $\nu(CO)$ -Banden in DMSO deutet wie bei $[Mo(CO)_3dtddd]$ in DMSO auf die Bildung von $[Mo(CO)_3(DMSO)_3]$ hin; die Banden in DMF lassen sich durch die partielle Bildung von $[Mo(CO)_3(DMF)(dapte)]$ mit $\nu(CO)$ -Banden bei 1900 und 1760 cm^{-1} deuten, die zusammen mit den $\nu(CO)$ -Banden bei 1920 und 1805 sowie der Schulter bei 1790 cm^{-1} des nicht solvolysierten $[Mo(CO)_3(dapte)]$ das beobachtete Spektrum ergeben. Im ersteren Fall fungiert dapte als zweizähniger, im zweiten Fall als dreizähniger Ligand.

In CH_3CN beobachtet man ein typisches $M(CO)_3$ -Spektrum mit $\nu(CO)$ -Banden bei 1920 und 1795, woraus man schliessen könnte, dass $[Mo(CO)_3dapte]$ in CH_3CN nicht solvolysiert wird. $[Mo(CO)_3(CH_3CN)_3]$ weist jedoch in Nujol $\nu(CO)$ -Banden bei 1915 und 1783 cm^{-1} auf [15]; ausserdem stimmt das 1H -NMR-Spektrum von $[Mo(CO)_3(dapte)]$ in CD_3CN exakt mit dem des freien Liganden überein; die C_2H_4 -Protonen erscheinen als scharfes Singulett (Tab. 1). Folglich muss man auch in Acetonitril die vollständige Solvolyse der Ligand-Mo-Bindungen annehmen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten; PE-577 der Firma Perkin-Elmer (CaF₂-Küvetten oder KBr-Presslinge), EM 360A der Firma Varian, MAT 311 A der Firma Varian. Soweit möglich wurden die Reaktionen IR-Spektroskopisch verfolgt.

2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, dttd-H₂ [1], 1,2-Di(*o*-aminophenylthio)ethan, dapte [14], *o*-Methylthiobenzolthiol [16], *o*-Benzoldithiol [17], $Mo(CO)_4Cl_2$ [18,19], Mo_2ac_4 [20], $[Mo(CO)_4norbordien]$ [21], $[Mo(CO)_4dppe]$ [22] und $Mo(CO)_3dppeI_2 \cdot CH_2Cl_2$ [23] wurden nach der zitierten Literatur dargestellt.

1. Umsetzung von $Mo(CO)_4Cl_2$ mit *o*-Methylthiobenzolthiol zu $[Mo(CO)_3(CH_3SC_6H_4S)_2]$

2.4 g (8.6 mmol) $Mo(CO)_4Cl_2$ in 15 ml EtOH werden bei RT zu 3.1 g (19.9 mmol) *o*-Methylthiobenzolthiol in 30 ml EtOH getropft, wobei nach starker Gasentwicklung ein olivgrüner Feststoff ausfällt; nach dem Filtrieren, Waschen mit EtOH und Trocknen (6 h) im Hochvakuum ist er schwarzblau. Ausbeute: 1.8 g, 43% d.Th. bezogen auf $Mo(CO)_4Cl_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 38.2; H, 3.17; $C_{17}H_{14}O_3S_4Mo(490.55)$ ber.: C, 41.62; H, 2.88%.

2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$

Zu einer Lösung von 1.1 g (3.6 mmol) dtttd-H_2 in 50 ml EtOH wird bei RT über eine Fritte 1 g (3.6 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 20 ml EtOH innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 15 min Rühren werden die abgeschiedenen blaugrünen Kristalle abfiltriert, mit EtOH gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers. ab 50°C. Ausbeute: 1.2 g, 69% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.05; H, 2.74; $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_4\text{Mo}$ (488.53) ber.: C, 41.80; H, 2.48%.

3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$

488 mg (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ in 30 ml THF werden bei RT mit einer Lösung von 80 mg (1.05 mmol) PMe_3 in THF versetzt und 45 min gerührt. Beim Überschichten der Reaktionslösung mit Et_2O fallen innerhalb von 8 h schwarzgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet werden.

Smp.: Zers. ab 50°C. Ausbeute: 120 mg, 22% bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.77; H, 3.64%. Molmasse: 538 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch). $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (536.64) ber.: C, 42.52; H, 3.95%.

4. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{dtttd}]$

230 mg (0.47 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ in 15 ml THF werden zu einer Lösung von 120 mg (0.46 mmol) PPh_3 in 4 ml THF getropft. Nach 10 min Rühren bei RT wird wenig braunschwarzer Niederschlag (geringe $\nu(\text{CO})$ -Bandenintensität) abfiltriert. Das Filtrat wird 8 h auf -20°C gekühlt, die ausgefallenen schwarzgrünen Kristalle werden abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers. ab 80°C. Ausbeute 110 mg, 32% d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.94; H, 3.91%; Molmasse: 725 (^{98}Mo) (EI-massenspektrometrisch). $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (722.85) ber.: C, 56.35; H, 3.73%.

5. Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ mit *dppe*

123 mg (0.25 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$ in 15 ml THF werden mit 110 mg (0.27 mmol) *dppe* in 10 ml THF versetzt. Nach 90 min Erhitzen am Rückfluss wird wenig violettblaues Pulver abfiltriert, das nach dem Waschen mit THF und Trocknen im Hochvakuum im IR-Spektrum eine intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1900 cm^{-1} zeigt. Das braune Filtrat wird 1 h unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Nach 48 h sind schwarzrote, carbonylfreie Kristalle ausgefallen, die abfiltriert, mit THF gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 920 mg, 45% d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtttd}]$. Elementaranalyse für $[\text{Mo}(\text{dppe})\text{dtttd}]$: Gef.: C, 60.33; H, 4.39%; Molmasse: (massenspektrometrisch EI und FD) $M^+ - 28$ (775) $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (803) ber.: C, 59.83; H, 4.53%.

6. Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}$

1 g (3.3 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}$ in 30 ml CH_3OH werden zu 760 mg (3.3 mmol) $[\text{NMe}_4][\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ in 20 ml CH_3OH getropft. Die anfangs gelbe, dann braune Lösung wird filtriert, zur Trockne abgezogen, der Rückstand in THF aufgenommen und abermals filtriert. Nach Überschichten der THF-Lösung mit Et_2O fallen an der Phasengrenzfläche $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ wenig hellgelbe Kristallnadeln aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 50 mg, 3.5% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_4$ nor. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.66; H, 4.51; N, 3.32; $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Mo}$ (437.47) ber.: C, 41.19; H, 4.39; N, 3.20%.

7. *Synthese von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$*

590 mg (3.7 mmol) *o*-Methylthiobenzolthiol werden mit 1.73 g (3.7 mmol) NMe_4OH (20%ig in CH_3OH) versetzt und bei 100°C zu 1 g (3.79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 100 ml *n*-Butanol zugegeben. Innerhalb 15 min sind 200 ml (8.9 mmol) CO entwickelt. Beim Abkühlen auf RT fallen gelbbraune Nadeln aus, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum 6 h getrocknet werden.

Ausbeute: 1.42 g, 85% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 40.96; H, 4.26; N, 3.48%. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Mo}$ (437.47) ber.: C, 41.19; H, 4.39; N, 3.20%.

8. *Synthese von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4$*

125 mg (3.2 mmol) Kalium werden in 10 ml CH_3OH gelöst und mit 500 mg (3.2 mmol) *o*-Methylthiobenzolthiol sowie 340 mg (0.8 mmol) Mo_2ac_4 in 20 ml CH_3OH versetzt. Von der anfangs gelben, dann rotbraunen Suspension wird der ausgefallene schwarze, mikrokristalline Komplex nach 1.5 h abfiltriert, mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Et}_2\text{O}$ gewaschen und im Hochvakuum 6 h getrocknet. Ausbeute: 320 mg, 49% d. Th. bezogen auf Mo_2ac_4 . Elementaranalyse: Gef.: C, 41.37; H, 3.59. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_8\text{Mo}_2$ (813.04) ber.: C, 41.36; H, 3.48%.

9. *Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ zu " $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ "*

540 mg (3.79 mmol) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ werden mit 3.54 g (3.8 mmol) NMe_4OH versetzt und bei 85°C in eine Lösung von 1 g (3.79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 100 ml *n*-Butanol getropft. Die nach 15 min ausgefallenen orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g, 82% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 43.43; H, 5.83; N, 5.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Mo}$ (496.60) ber.: C, 43.53; H, 5.70; N, 5.64%.

10. *Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ im Einschlussrohr zu $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$*

500 mg (3.52 mmol) *o*-Benzoldithiol in 20 ml THF werden bei -78°C mit 7 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt, auf RT erwärmt und in einem Einschlussrohr mit 1 g (3.79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml THF 24 h auf 120°C erhitzt. Die erhaltene Li-Salz-Lösung ist die Ausgangslösung für die Darstellung der PPh_4 - und NEt_4 -Komplexe.

11. *Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$*

10 ml der Reaktionslösung von Versuch 10. werden mit einer Lösung von 450 mg (1.07 mmol) PPh_4Br in 20 ml CH_3OH überschichtet und 12 h auf -20°C gekühlt. Die ausgefallenen roten Kristalle werden abfiltriert, mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Hexan}$ gewaschen und im Hochvakuum 6 h getrocknet.

Ausbeute: 330 mg, 68% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.05; H, 4.00. $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{S}_2\text{P}_2\text{Mo}$ (1027.14) ber.: C, 67.82; H, 4.33%.

12. *Synthese von $[NEt_4]_2[Mo(CO)_4(C_6H_4S)_2]$*

40 ml einer nach Versuch 10. dargestellten Lösung werden mit 1.2 g (6.5 mmol) NEt_4Cl in 20 ml CH_3OH überschichtet und 48 h auf $-20^\circ C$ gekühlt. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.04 g, 45% d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 51.76; H, 7.50; N, 4.47. $C_{26}H_{44}N_2O_4S_2Mo$ (608.84) ber.: C, 51.29; H, 7.30; N, 4.41%.

13. *Darstellung von $[NEt_4]_4[Mo_2(CO)_6(C_6H_4S_2)_2]$*

465 mg (1.76 mmol) $Mo(CO)_6$ in 20 ml CH_3OH werden mit 578 mg (3.52 mmol) $K_2[C_6H_4S_2]$ in 20 ml CH_3OH versetzt. Die klare Lösung wird unter Rückfluss erhitzt, bis ca. 150 ml CO entwickelt sind und anschliessend bei RT mit einer NEt_4Cl -Lösung (1 g/20 ml CH_3OH) überschichtet. Die bei $-78^\circ C$ ausgefallenen gelbbraunen Kristalle werden aus CH_3OH umkristallisiert. Ausbeute: 820 mg, 80% d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 51.77; H, 7.63; N, 4.70. $C_{50}H_{88}N_4O_6S_4Mo_2$ (1161.66) ber.: C, 51.70; H, 7.65; N, 4.82%.

14. *Synthese von $[Mo(CO)_3\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$ und $[Mo(CO)_4\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$*

1.18 g (4.47 mmol) $Mo(CO)_6$ in 70 ml THF werden mit 0.94 g (4.47 mmol) $CH_3C(CH_2SCH_3)_3$ versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die bei $-20^\circ C$ nach 24 h ausgefallenen gelben Kristalle von $[Mo(CO)_3\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$ werden abfiltriert, mit THF/Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Smp.: Zers. $106^\circ C$. Ausbeute: 420 mg, 24% d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 33.25; H, 4.59%. Molmasse: 392 (^{98}Mo) (EI- und FD-massenspektrometrisch); $C_{11}H_{18}O_3S_3Mo$ (390.47) ber.: C, 33.83; H, 4.66%. Die Mutterlauge wird anschliessend zur Trockne abgezogen, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die klare Lösung mit Hexan überschichtet. Die bei $-20^\circ C$ ausgefallenen Kristallnadeln von $[Mo(CO)_4\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$ werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Smp.: $102^\circ C$. Ausbeute: 820 mg, 44% d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 34.68; H, 4.49%. Molmasse: 420 (^{98}Mo) (EI- und FD-massenspektrometrisch); $C_{12}H_{18}O_4S_3Mo$ (418.48) ber.: C, 34.44; H, 4.34%.

15. *Synthese von $[Mo(CO)_3dtdd]$*

214 mg (0.81 mmol) $Mo(CO)_6$ in 10 ml THF werden mit 0.275 g (0.81 mmol) dtdd in 10 ml CH_3OH versetzt und 15 min zum Sieden erhitzt. Die dabei ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit THF gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers.: ab $165^\circ C$. Ausbeute: 310 mg, 74% d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 44.33; H, 3.69%. Molmasse: 521 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch). $C_{19}H_{18}O_3S_4Mo$ (518.61) ber.: C, 44.06; H, 3.50%.

16. *Synthese von $[Mo(CO)_3dapte]$*

500 mg (1.89 mmol) $Mo(CO)_6$ in 20 ml CH_3OH werden mit 530 mg (1.89 mmol) dapte in 20 ml CH_3OH versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die schon aus der heissen Reaktionslösung ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und im Hochvakuum 6 h getrocknet.

Smp.: Zers. ab 143°C. Ausbeute: 550 mg, 64% d. Th. bezogen auf Mo(CO)₆.
Elementaranalyse: Gef.: C, 44.74; H, 3.42; N, 5.86%; Molmasse: 458.5 (⁹⁸Mo)
(FD-massenspektrometrisch). C₁₇H₁₆N₂O₃S₂Mo (456.47) ber.: C, 44.73; H, 3.54; N,
6.14%.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung grosszügig unterstützt, wofür wir herzlich danken.

Literatur

- 1 D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch. B, 37, (1982) 1026.
- 2 Vergl. dazu (a) R.W.F. Hardy, F. Bottomley and R.C. Burns (Eds.), A Treatise on Dinitrogen Fixation, Wiley, New York 1979; (b) T.E. Wolff, J.M. Berg, C. Warrick, K. Hodgson, R.H. Holm und R.R. Frankel, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4630 und dort zit. Lit; (c) G. Christou, C.D. Garner und F.E. Mabbs, Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) L189.
- 3 M. Aresta und A. Sacco, Gazz. Chim. Ital., 102 (1972) 755.
- 4 (a) R. Colton, G.R. Scollary und J.B. Tomkins, Austr. J. Chem., 21 (1968) 15; vergl. dazu (b) C.D. Garner, Coord. Chem. Rev., 37 (1981) 117.
- 5 D. Sellmann und H.R. Pfeil, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 F.A. Cotton und F. Zingales, Inorg. Chem., 1 (1962) 145.
- 7 (a) H.C.E. Mannerskantz und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1962) 4454, vergl. dazu (b) S.G. Murray und F.R. Hartley, Chem. Rev., 81 (1981) 365.
- 8 F. Zingales and R. Ugo, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, A96 (1962) 488.
- 9 W.A. Schenk und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 416 (1975) 311.
- 10 J.A. Broomhead, persönliche Mitteilung.
- 11 K. Brodersen, W. Rölz, G. Jordan, R. Gerbeth und J. Ellermann, Chem. Ber., 111 (1978) 132.
- 12 W.v.E. Doering und L.K. Levy, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 509.
- 13 W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, Z. Anorg. Allg. Chem., 300 (1959) 288.
- 14 R.D. Cannon, B. Chiswell und L. Venanzi, J. Chem. Soc., (1967) 1277.
- 15 B.L. Ross, J.G. Grazzelli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, Inorg. Chem., 2 (1963) 1023.
- 16 D. Sellmann, P. Kreuzer und E. Unger, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 190.
- 17 J. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 471.
- 18 W.E. Newton, J.L. Corbin und J.W. McDonald, Inorg. Synth., 18 (1978) 53.
- 19 M.W. Anker, R. Colton und J.B. Tomkins, Rev. Pure Appl. Chem., 18 (1968) 23.
- 20 Z. Dori und G. Wilkinson, Inorg. Synth., 13 (1972) 87.
- 21 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 22 J. Chatt und H.R. Watson, J. Chem. Soc., (1961) 4980.
- 23 J. Lewis und R. Whyman, J. Chem. Soc. IV, (1965) 5486.