

REAKTION DER SCHWEFELREICHEN KOMPLEXE $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ UND $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ MIT DER M–M-DREIFACHBINDUNG DER KOMPLEXE $[\eta^5-C_5R_5(CO)_2M']_2$ ($R = H, CH_3$; $M' = Cr, Mo, W$) ZU DREI- UND VIERKERNCLUSTERN MIT M_3S_4 - BZW. M_4S_4 -GERÜST

HENRI BRUNNER, HEIKE KAUERMANN und JOACHIM WACHTER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. November 1983)

Summary

The cuban-like diamagnetic clusters $(C_5Me_5)_2M_2(C_5H_5)_2M'_2S_4$ ($M, M' = Cr, Mo$) and $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ can be synthesized by photolysing $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ or $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ together with $[C_5H_5(CO)_2M']_2$ ($M' = Cr, Mo$) or $[C_5Me_5(CO)_2Cr]_2$. Under the same reaction conditions, $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ and $[C_5Me_5(CO)_2M']_2$ ($M' = Cr, Mo, W$) give the paramagnetic clusters $(C_5Me_5)_3Mo_2M'S_4$. In boiling toluene, the complexes $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ and $(C_5Me_5)_3Mo_3S_4$ are obtained in high yields.

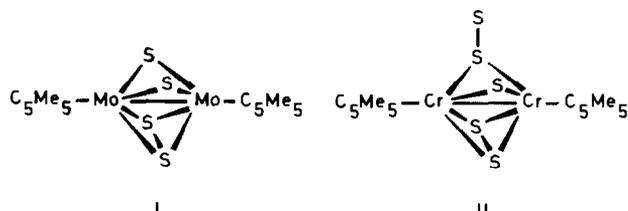
Zusammenfassung

Die cubanartigen, diamagnetischen Cluster $(C_5Me_5)_2M_2(C_5H_5)_2M'_2S_4$ ($M, M' = Cr, Mo$) und $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ lassen sich durch gemeinsame Photolyse von $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ bzw. $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ mit $[C_5H_5(CO)_2M']_2$ ($M' = Cr, Mo$) bzw. $[C_5Me_5(CO)_2Cr]_2$ in Tetrahydrofuran darstellen. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ und $[C_5Me_5(CO)_2M']_2$ ($M' = Cr, Mo, W$) die paramagnetischen Cluster $(C_5Me_5)_3Mo_2M'S_4$. In siedendem Toluol sind nur die Komplexe $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ und $(C_5Me_5)_3Mo_3S_4$ in hohen Ausbeuten erhältlich.

Die Synthese von Clustern der Zusammensetzung $[CpMS]_4$ ($Cp =$ beliebig substituiertes η^5 -Cyclopentadienylrest) ist vor allem durch strukturelle Gesichtspunkte stimuliert worden [1]. Während die Strukturen von $[C_5H_5FeS]_4$ [2] und $[C_5H_5CoS]_4$ [3] schon vor über zehn Jahren untersucht worden sind, gelangen Röntgenstrukturanalysen von $[MeC_5H_4CrS]_4$ [4] und $[i\text{-prop}C_5H_4MoS]_4$ [5] erst kürzlich. An weiteren Vertretern aus der VI. Nebengruppe sind $[C_5H_5CrS]_4$ [6], $[C_5H_5MoS]_4$ [7] und $(MeC_5H_4)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ [8] beschrieben worden. Trotz dieser zahlreichen Beispiele fehlt bisher ein systematischer Zugang zu dieser Verbin-

dungsklasse, auch ist oftmals die Charakterisierung der Produkte und die Angabe ihrer Ausbeuten lückenhaft.

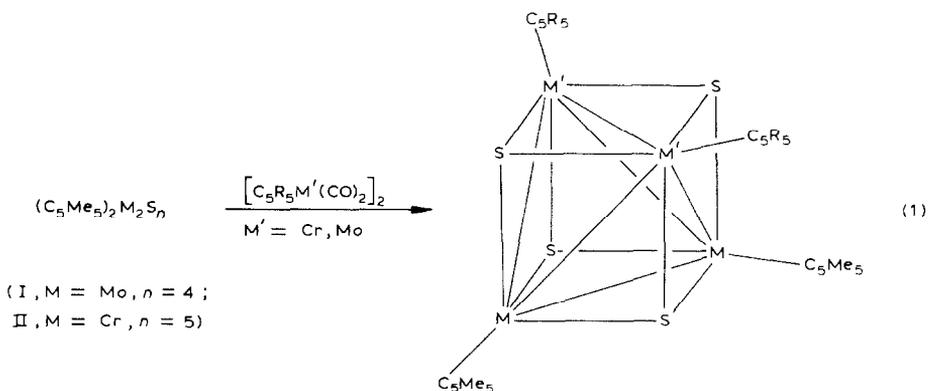
Wir berichten nunmehr über eine Versuchsreihe, in der die schwefelreichen Komplexe $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ (I) [9] und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ (II) [10] mit der Metall-Metall-Dreifachbindung der Komplexe $[C_5H_5(CO)_2M]_2$ bzw. $[C_5Me_5(CO)_2M]_2$ ($M = Cr, Mo$) [11] zur Reaktion gebracht werden. I und II sind bereits erfolgreich beim Aufbau von Heterometallclustern mit einem $M_2M'_2S_4$ -Kern ($M = Mo, Cr$; $M' = Fe, Co$) eingesetzt worden [12]. Die Eignung der Derivate $C_5H_5(CO)_2M \equiv M(CO)_2C_5H_5$ ($M = Cr, Mo$) zum Aufbau schwefelhaltiger Vier-



kerncluster unter teilweiser [13] oder vollständiger Substitution [8] der Carbonylgruppen ist ebenfalls schon demonstriert worden.

Komplexe des Typs $(C_5Me_5)_2M_2(C_5H_5)_2M'_2S_4$ ($M, M' = Cr, Mo$) und $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$

Die Bestrahlung der schwefelreichen Komplexe I bzw. II in Gegenwart einer äquimolaren Menge an $[C_5H_5(CO)_2M']_2$ bzw. $[C_5Me_5(CO)_2M']_2$ ($M' = Cr, Mo$) in Tetrahydrofuran (125 Watt Hg-Hochdrucklampe) liefert unter stets konstanten Bedingungen von den aus Gl. 1 ersichtlichen sieben denkbaren Kombinationen der Grundstöchiometrie $Cp_4M_4S_4$ die Komplexe $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ (III, rotviolett), $(C_5Me_5)_2Mo_2(C_5H_5)_2Cr_2S_4$ (IV, dunkelbraun), $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Cr_4S_4$ (V,



- (III, $M = M' = Mo, R = H$,
 IV, $M = Mo, M' = Cr, R = H$,
 V, $M = M' = Cr; R = H$,
 VI, $M = M' = Cr, R = CH_3$,
 VII, $M = Cr, M' = Mo, R = H$)

dunkelgrün), $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ (VI, dunkelgrün) sowie $(C_5Me_5)_2Cr_2(C_5H_5)_2Mo_2S_4$ (VII, dunkelbraun) in 30 bis 49% Ausbeute. Die Zusammensetzung der diamagnetischen Cluster ist durch Massenspektroskopie und mit Ausnahme von VI und VII durch Elementaranalysen gesichert.

Im Gegensatz zur photolytischen Methode lässt sich in siedendem Toluol nur $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ (III) darstellen, die Ausbeute ist mit 67% jedoch wesentlich besser. In allen anderen Fällen erhält man Produktgemische, die wegen ihrer geringen Menge nicht charakterisiert werden können oder, ausgehend von I, weitere Strukturisomere der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ [9] ohne jegliche Weiterreaktion. Bei thermischen Versuchen mit $Cp'_2Cr_2S_5$ besteht zudem die Möglichkeit, dass eine Clusterbildung unter Verlust des leicht abspaltbaren Schwefels der μ, η^1-S_2 -Brücke über noch unbekannte Nebenreaktionen umgangen wird.

Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der Komplexe III bis VI zeigen ausser den C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen nur im Bereich unter 500 cm^{-1} einige schwache Absorptionen bei 338vw, br (III), 462vw, 370w, 340vw (IV), 410vw, 325w (V) und 395m, br cm^{-1} (VI), die evtl. einer μ_3-S-M -Schwingung zugeordnet werden können. Für VII lassen sich wegen der geringen Reinheit keine Angaben für diesen Bereich machen. Ein Vergleich der Spektren der Komplexe V–VII mit dem des Edukts $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ zeigt, dass dessen Banden bei 598, 495 und 445 cm^{-1} , die dem μ, η^2-S_2 - bzw. dem μ, η^1-S_2 -Liganden zugeschrieben werden [10], nicht mehr auftauchen. Die $\nu(M-S)$ -Frequenzen des Mo-Edukts I sind dagegen zu schwach, um schlüssige Vergleiche zu ermöglichen.

Die 1H -NMR-Daten der Komplexe III–V sind zusammen mit denen der Ausgangsverbindungen in Tabelle 1 enthalten. Auffallend sind die grossen Tiefelfverschiebungen der Cyclopentadienylprotonen in den Produkten III und V um 0.92 bzw. 1.60 ppm bezogen auf die Ausgangsverbindungen $[C_5H_5(CO)_2Mo]_2$ und $[C_5H_5(CO)_2Cr]_2$. Die Methylprotonen der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden der Komplexe III–V sind dagegen, verglichen mit den schwefelhaltigen Vorstufen I und II, um 0.43 ppm zu tieferem bzw. um 0.31 und 0.40 ppm zu höherem Feld verschoben. Somit erfahren in III, in dem sowohl die C_5H_5 - als auch die C_5Me_5 -

TABELLE 1

1H -NMR-PARAMETER (δ -Werte (ppm), i-TMS in $CDCl_3$ -Lösung) DER KOMPLEXE III–VI IM VERGLEICH ZU DEN EDUKTEN $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ (I), $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ (II) UND $[C_5H_5(CO)_2M]_2$ (M = Cr, Mo)

Verbindung		Lit.	C_5H_5	CH_3
$(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$	(I)	9	–	$^{\circ}2.21$
$(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$	(II)	10	–	$^{\circ}2.13$
$[C_5H_5(CO)_2Cr]_2$		19	$^{\circ}4.82$	–
$[C_5H_5(CO)_2Mo]_2$		20	$^{\circ}5.33$	–
$(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$	(III)		$^{\circ}6.25$	$^{\circ}2.64$
$(C_5Me_5)_2Mo_2(C_5H_5)_2Cr_2S_4$	(IV)		$^{\circ}4.72$	$^{\circ}1.90$
$(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Cr_4S_4$	(V)		$^{\circ}6.42$	$^{\circ}1.73$
$(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$	(VI)		–	^a

^a Kein Signal registrierbar.

Liganden am Molybdän sitzen, die beiden Gruppen eine Entschirmung. In IV tritt bei den C_5Me_5 -Liganden, die ebenfalls an Molybdän gebunden sind, der entgegengesetzte Effekt auf, die Protonen sind besser abgeschirmt. Die C_5H_5 -Liganden sitzen an Chromatomen, die zugehörigen ursprünglichen Signale sind kaum beeinflusst worden. In Komplex V, in dem alle C_5Me_5 - und C_5H_5 -Liganden an Chromatomen sitzen, ergibt sich für die Methylprotonen eine bessere Abschirmung, während die C_5H_5 -Protonen eine Entschirmung erfahren. Es fällt auf, dass die grössten Abweichungen in den homonuklearen Clustern III und V beobachtet werden, was auf einen enormen Platzbedarf und eine daraus resultierende Wechselwirkung der Cp-Ringe untereinander schliessen lässt. Eventuell ist die unterschiedliche Grösse der Homologen Chrom und Molybdän und eine dadurch bedingte, spezifische Verzerrung in IV für ein Ausbleiben dieses Effekts verantwortlich.

Von den Komplexen VI und VII konnten keine 1H -NMR-Signale erhalten werden, was wohl auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist. Beide Verbindungen konnten trotz intensiver Bemühungen nicht analysenrein erhalten werden.

Von besonderem Interesse sind die Elektronenionisations-Massenspektren (70 eV) der Komplexe mit gemischt substituierten Cp-Resten, III und V. Von den übrigen Clustern V, VI und VII sind nur Felddesorptionsspektren erhältlich*.

$(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ (III) enthält neben dem Molekülpeak M^+ bei m/e 896 (bezogen auf ^{92}Mo) noch die Bruchstücke $[M - 2C_5H_5]^+$, $[M - 2C_5H_5]^{2+}$ sowie M^{2+} . Ein Vergleich der relativen Ionenhäufigkeit ergibt, dass M^+ und M^{2+} mit 100 bzw. 61% am häufigsten auftreten, was damit erklärt werden kann, dass der Cluster selbst bei einer Einlasstemperatur von 250°C noch äusserst stabil ist. Bereits bei den schon früher dargestellten Komplexen $[C_5H_5FeS]_4$ [2], $[C_5H_5CrS]_4$ [6], $[C_5H_5MoS]_4$ [7] und $(MeC_5H_4)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ [8] wurde im 70-eV-Spektrum zuerst die Abspaltung der C_5H_5 - bzw. MeC_5H_4 -Liganden beobachtet. Dies deutet auf ein sehr stabiles M_4S_4 -Gerüst mit starken Metall-Metall- und Metall-Schwefel-Wechselwirkungen hin.

Das Spektrum von $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Cr_4S_4$ (V) enthält neben dem Molekülpeak M^+ bei m/e 736 hauptsächlich noch Bruchstücke der vermutlichen Zusammensetzung $[C_5Me_5CrS_2]_2^+$, $[C_5Me_5CrS]_2^+$, $[C_5Me_5Cr_2S_2]^+$, $[C_5Me_5CrS_2]_2^{2+}$ und $(S_2)^+$. Das Auftreten eines metastabilen Peaks bei m/e 382.16 beweist, dass das Bruchstück $[C_5Me_5CrS]_2^+$ durch einen einstufigen Zerfallsprozess aus dem Fragment $[C_5Me_5CrS_2]_2^+$ entstanden ist. Ein Vergleich der relativen Ionenhäufigkeiten spricht für die besondere Stabilität von $[C_5Me_5CrS]_2^+$. Im Gegensatz zu $[C_5H_5CrS]_4$ [6b], bei dem die Cp-Liganden sukzessive vom Cr_4S_4 -Gerüst abgespalten werden, werden hier die Metall-Metall-Bindungen fragmentiert. Ein ähnlicher Effekt, wenn auch erst bei 90 eV deutlich einsetzend, wird auch für $[C_5H_5MoS]_4$ [7] beobachtet.

Die *Cyclovoltammetrie*** von $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$ (III) beweist die leichte Oxidierbarkeit (+0.11 V) bzw. Reduzierbarkeit (-0.63 V) des Clusters in reversiblen Einelektronenübergängen. Das sehr günstige Oxidationspotential dieser

* Auch von VI konnte ein 70-eV-Massenspektrum erhalten werden, das jedoch aufgrund der Vielzahl der im Molekül vorhandenen Wasserstoffe ein sehr kompliziertes Fragmentierungsmuster liefert.

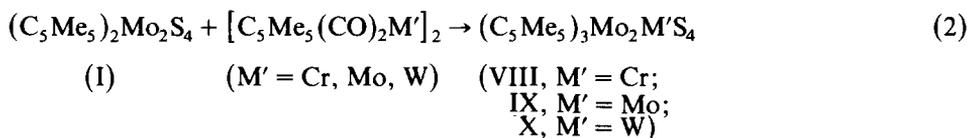
** Gerät Electrochemical System MOD 170, Princeton Applied Research; Referenzelektrode gesättigte Kalomelektrode; Solvens 0.1 M $Bu_4N^+ ClO_4^-$ in absol. CH_3CN .

Verbindungsklasse ist bereits zur ein- und zweifachen Oxidation von [i-propC₅H₄MoS]₄ ausgenutzt worden, die Strukturen der resultierenden Kationen sind durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [5]. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen ist eine zweite reversible Oxidation von III nicht mehr zu beobachten.

Komplexe des Typs (C₅Me₅)₃Mo₂MS₄ (M = Cr, Mo, W)

Durch gemeinsames Bestrahlen von (C₅Me₅)₂Mo₂(μ-S₂)(μ-S)₂ (I) mit den Pentamethylcyclopentadienylderivaten [C₅Me₅(CO)₂M']₂ (M' = Cr, Mo, W) in THF bilden sich nach Gl. 2 die Dreikerncluster (C₅Me₅)₃Mo₃S₄ (IX, grün), (C₅Me₅)₃-Mo₂CrS₄ (VIII, dunkelbraun) und (C₅Me₅)₃Mo₂WS₄ (X, dunkelgrün). Die Zusammensetzung ist für alle drei Komplexe massenspektrometrisch, für VIII auch elementaranalytisch gesichert.

Während bei der Darstellung von VIII und X kaum Nebenprodukte nachzuweisen sind, beobachtet man im Fall von IX bei der chromatographischen Aufarbeitung eine carbonylhaltige Beimengung mit IR-Absorptionen bei 1924, 1883, 1809 und 1760 cm⁻¹. Auch grössere Mengen an [C₅Me₅(CO)₃Mo]₂ treten auf. Nicht charakterisiert werden kann ein zusätzliches grünes Produkt, da noch keine zur weiteren Reinigung geeignete chromatographische Methode gefunden werden konnte. Komplex IX lässt sich auch in siedendem Toluol darstellen, wobei er als kaum löslicher Rückstand anfällt.



Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der Komplexe VIII und X enthalten neben den charakteristischen C-H-Absorptionen der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nur noch schwache Schwingungen im Bereich unter 500 cm⁻¹, was auf das Fehlen terminaler Mo=S-Bindungen deutet [14]. Keine Angaben werden für diesen Bereich von IX gemacht, da carbonylhaltige Verunreinigungen das Ergebnis fälschen könnten.

Wegen der geringen Aussagekraft der IR-Spektren und der Unmöglichkeit, ¹H-NMR-Spektren zu erhalten, stützen sich die Erkenntnisse über Zusammensetzung und Struktur der Cluster VIII–X hauptsächlich auf die Massenspektren. Die Molekülonen von VIII und IX finden sich in den Felddesorptionsspektren aus Toluol- (VIII) bzw. Aceton-Lösung (IX). Ein Vergleich der computersimulierten [15] Molekülonen [(C₅Me₅)₂Mo₂S₄]⁺, [(C₅Me₅)₃Mo₃S₄]⁺ und [(C₅Me₅)₄Mo₄S₄]⁺ (Fig. 1) zeigt deutlich, dass unabhängig von der Massenzahl das Überlagerungsmuster der Molybdänisotope eine Unterscheidung in drei- bzw. vierkernige Cluster ermöglicht. Das experimentell bestimmte Muster des Molekülonen von Komplex IX spricht somit eindeutig für einen Mo₃-Cluster.

Das Molekülon M⁺ von VIII konnte auch im 70-eV-Spektrum nachgewiesen werden. Neben M⁺ und M²⁺ lässt sich ein weiterer Massenpeak bei m/e 957 beobachten, was auf eine Zusammensetzung [(C₅Me₅)₄Mo₂Cr₂S₄]⁺ deutet. Dieser Peak fehlt jedoch im FD-Spektrum derselben Substanz gänzlich. Somit könnte das 70-eV-Spektrum die Existenz eines vierkernigen, aus Bruchstücken hervorge-

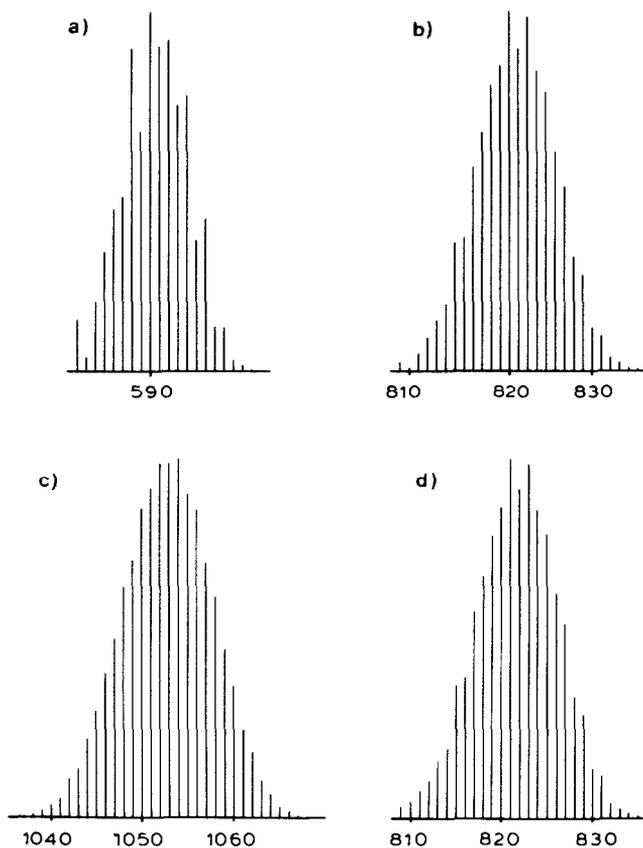


Fig. 1. Computersimulierte m/e -Verteilung [15] für die Molekülionen der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ (a), $(C_5Me_5)_3Mo_3S_4$ (b) und $(C_5Me_5)_4Mo_4S_4$ (c) sowie das im 70-eV-Massenspektrum von IX beobachtete Molekülion $(C_5H_5)_3Mo_3S_4$ (d).

gangenen Clusters vortäuschen. Für diese Annahme sprechen auch die relativen Ionenintensitäten, da neben dem base peak bei m/e 769 (M^+) am häufigsten das zweifachgeladene Kation $[(C_5Me_5)_3Mo_2CrS_4]^{2+}$ (32% relative Intensität) vorkommt und dann erst $[(C_5Me_5)_4Mo_2Cr_2S_4]^+$ (5%).

Bemerkenswerterweise enthält auch das 70-eV-Spektrum des Mo_2W -Clusters X neben dem Molekülpeak M^+ nur noch das zweifach geladene Ion M^{2+} . Somit scheinen die hier dargestellten Komplexe besonders stabil zu sein. Eine Abspaltung der C_5Me_5 -Liganden analog zu $(C_5H_5)_3Mo_3S_4$ [7,16] lässt sich nicht beobachten.

Zur weiteren Strukturabsicherung wurde von Komplex VIII ein *ESR-Spektrum* (X-Band, Gerät Bruker ER 220 D) aufgenommen. Dieses zeigt bei Raumtemperatur in Toluollösung ein Singulett, überlagert von einem Quartett mit A 18.99 G, beide mit einem gemeinsamen g -Wert von 1.991 ± 0.002 . Das Quartett entspricht einer Kopplung des freien Elektrons mit dem in ca. 10% natürlicher Häufigkeit auftretenden ^{53}Cr ($I = 3/2$). Beiden Signalgruppen gemein sind ^{13}C -Satelliten, die durch Kopplung mit den benachbarten Cyclopentadienylresten hervorgerufen werden. Wechselwirkungen mit den ebenfalls benachbarten Mo-Kernen können nicht beobachtet werden.

Diskussion

Die photolytische Reaktion der schwefelreichen Komplexe I und II mit der Metall–Metall-Dreifachbindung der Cyclopentadienylkomplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}']_2$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}$) liefert unter Substitution aller CO-Gruppen einen bequemen Zugang zu den Vierkernclustern III–V und VII. Carbonylhaltige Zwischenprodukte können zwar zum Teil IR-spektroskopisch beobachtet, aber nicht in Substanz isoliert werden. Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung des Konzepts zum Aufbau des M_4S_4 -Gerüsts cubanartiger Cluster durch Ergänzung einer Vorstufe aus zwei Pentamethylcyclopentadienyl-VIA-Übergangsmetallgruppen und vier Schwefelatomen durch je zwei der isoelektronischen Baugruppen MC_5H_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), $\text{Mn}(\text{CO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO})$ oder $\text{Co}(\text{CO})$ [12]. Die Strukturen der hier dargestellten Substanzklasse lassen sich in Anlehnung an die bereits bestimmte Kristallstruktur von $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ [4] als aus einem Metalltetraeder bestehend beschreiben, über dessen Dreiecksflächen vier μ_3 -Schwefelbrücken zentriert sind. An jedes Metallatom ist ein η^5 -Cp-Ring gebunden.

Wie die Reaktion von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ mit den Pentamethylcyclopentadienylkomplexen $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zeigt, tendieren die Mo und W enthaltenden Derivate zur Bildung von Dreikernclustern des Typs $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Mo}_2\text{MS}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ liefert dagegen entweder $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CrS}]_4$ (VI) oder nicht näher charakterisierbare Produkte.

In Anlehnung an die für den diamagnetischen Cluster $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\}^+$ [17] röntgenographisch ermittelte Struktur und in Übereinstimmung mit den an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4$ getroffenen Überlegungen [7,16] lässt sich für die Komplexe VIII–X eine Struktur vorhersagen, in der der Schwefel als Vier- bzw. Zweielektronendonator auftritt. Von den durch Metall–Metall-Bindungen zu einem Dreieck verknüpften Metallatomen erhalten formal zwei 16 und eines 17 Aussenelektronen. Der hieraus resultierende Paramagnetismus äussert sich in einem ESR-Signal, wie an dem Mo_2Cr -Cluster VIII gezeigt werden konnte. Demnach lässt sich das ungepaarte Elektron am Cr-Atom lokalisieren. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag in Fig. 2 enthalten die IR-Spektren von VIII, IX und X keine $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Absorptionen endständiger Schwefelatome. Wie bereits beim Aufbau der Vierkerncluster III–VII, wird entweder je ein μ_2 -S- oder der μ_2, η^2 -S₂-Ligand des Schwefelkomplexsubstrats I in eine μ_3 -S-Brücke umfunktioniert. Solche Umwandlungen wurden

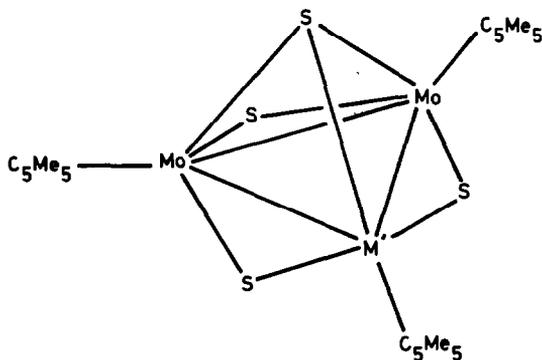


Fig. 2. Strukturvorschlag für $\text{Cp}_3\text{M}_3\text{S}_4$.

schon mehrfach nachgewiesen [13,18]. Ausserdem ist eine gleichmässige Verteilung der vier Schwefelatome auf die drei Metalle am wahrscheinlichsten, da die Metall-Schwefel-Komplexe immer dazu tendieren, möglichst nahe an Sulfid-Strukturen zu kommen [1].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Luftausschluss und unter Verwendung von trockenen und N₂-gesättigten Lösungsmitteln. Bei den säulenchromatographischen Trennungen diente als stationäre Phase Aluminiumoxid 90 (0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III) der Firma Merck. Dieses ist nur kurzzeitig am Ölpumpenvakuum entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen worden. Die Elementaranalysen sind mit den Ausbeuten und weiteren Eigenschaften in Tab. 2 zusammengefasst.

Darstellung von (C₅Me₅)₂(C₅H₅)₂Mo₄S₄ (III) (thermisches Verfahren)

Eine Lösung von 256 mg (0.43 mmol) (C₅Me₅)₂Mo₂(μ-S₂)(μ-S)₂ (I) und 202 mg (0.46 mmol) [C₅H₅(CO)₂Mo]₂ in 50 ml Toluol wird bis zum Verschwinden der CO-Banden im IR-Spektrum (ca. 60 min) auf 110°C erhitzt. Nach dem Einengen wird über Al₂O₃ (Säule 10 × 3.5 cm) filtriert, wobei mit Toluol bis zur Farblosigkeit des Eluats nachgewaschen wird. Die Ausbeute an violetterm Produkt beträgt 251 mg (65%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photosynthese der Cluster III–X

Eine Lösung von je 0.4 mmol der in Tab. 3 angegebenen Reaktionspartner in 230 ml Tetrahydrofuran wird 16–17 h in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 Watt als Lichtquelle bestrahlt. Die dabei freiwerdenden CO-Gasmengen werden mit einer Gasbürette bestimmt und auf vier Moläquivalente CO bezogen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und an Al₂O₃ (Säule 10 × 2.5 cm) nach dem in Tab. 3 aufgeführten Schema chromatographiert. Die Umkristallisation erfolgt bei –18°C mit den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittelgemischen.

TABELLE 2

AUSBEUTEN, FARBEN UND ELEMENTARANALYSEN DER KOMPLEXE III–VI UND VIII

Ver- bindung	Summenformel	Farbe	Ausbeute (%)	Molgewicht (Gef. ^a (ber.))	Analysenwerte (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	S
III	C ₃₀ H ₄₀ Mo ₄ S ₄	violett	40	896 ^b (912.7)	39.46 (39.48)	4.34 (4.42)	14.19 (14.02)
IV	C ₃₀ H ₄₀ Cr ₂ Mo ₂ S ₄	braun	41	816 ^b (824.8)	43.52 (43.69)	4.62 (4.89)	15.25 (15.55)
V	C ₃₀ H ₄₀ Cr ₄ S ₄	dunkelgrün	47	736 ^c (736.9)	47.32 (48.90)	5.18 (5.47)	
VI	C ₄₀ H ₆₀ Cr ₄ S ₄	dunkelgrün	49	876 ^b (877.2)			
VIII	C ₃₀ H ₄₅ CrMo ₂ S ₄	dunkelbraun	40	769 ^b (777.8)	46.33 (46.33)	5.83 (5.83)	15.08 (16.49)

^a Massenspektroskopisch. Die Mo-Verbindungen sind auf ⁹²Mo bezogen. ^b Felddesorption (Gerät Varian 311 A) aus Toluollösung. ^c 70 eV (Gerät Varian 311 A).

TABELLE 3

ANGABEN ZUR ENTWICKELTEN CO-GASMENGE, ZUR CHROMATOGRAPHIE UND ZUR UMKRISTALLISATION DER KOMPLEXE III-X

Reaktionspartner	Produkt	% CO ^a	Chromatographie	Umkristallisation
I + [C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mo] ₂	III	79	Toluol: violett	Toluol/Pentan (3/7)
I + [C ₅ H ₅ (CO) ₂ Cr] ₂	IV	86	Toluol: braungrün	Toluol/Ether (1/3)
II + [C ₅ H ₅ (CO) ₂ Cr] ₂	V	70	Toluol: dunkelgrün	Toluol/Ether (3/8)
II + [C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Cr] ₂	VI	83	Toluol: grünbraun (Spur) Toluol/Ether (50/1): dunkelgrün	Toluol/Ether (8/5)
II + [C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mo] ₂	VII	41	Toluol: grünlich, braungrün (Spuren) Toluol/Ether (4/1): blaugrün (II und (C ₅ Me ₅) ₂ Cr ₂ S ₄) Aceton: dunkelbraun (CO-haltig, Gemisch) Methanol: dunkelbraun (wenig, Molekulation von VII im FD-Massenspektrum)	
I + [C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Cr] ₂	VIII	67	Toluol: dunkelbraun, rot, grau (jeweils Spuren) Toluol/Ether (10/1): dunkelbraun	Toluol/Ether (10/3)
I + [C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mo] ₂	IX	12	Toluol: orange ([C ₅ Me ₅ (CO) ₃ Mo] ₂) Aceton: violett, braun (Spuren) grün (Molekulation von IX im FD-Massenspektrum) Methanol: grün (noch nicht identifiziert)	
I + [C ₅ Me ₅ (CO) ₂ W] ₂	X	57	Toluol: rotbraun ([C ₅ Me ₅ (CO) ₂ W] ₂) Aceton: violett, grün (Spuren) Methanol: grün	Toluol/Ether (10/4)

^a Berechnet auf vier Molaquivalente.*Darstellung von (C₅Me₅)₃Mo₃S₄ (IX) (thermisches Verfahren)*

Die Lösung von 210 mg (0.35 mmol) I und 204 mg (0.35 mmol) [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂ in 100 ml Toluol wird 3.5 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wäscht man das getrocknete Rohprodukt portionsweise mit insgesamt 50 ml Toluol, die Filtrate werden gesammelt und der grüne Rückstand getrocknet. Letzterer ergibt nach Umkristallisieren aus Methanol/Pentan 10/2 dunkelgrüne Kristalle in 28% (80 mg) Ausbeute.

Im Filtrat lässt sich ein Gemisch aus [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂ und [C₅Me₅(CO)₃Mo]₂ nachweisen.

Dank

Wir danken den Herren des massenspektroskopischen Labors der Universität Regensburg für die teilweise schwierigen Messungen, Prof. Dr. A. Merz für die

Cyclovoltammetrie von Komplex III und Dr. R. Knopp für das ESR-Spektrum von Komplex VIII.

Literatur

- 1 H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 332.
- 2 R.A. Shunn, C.J. Fritchie und C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 892; C.H. Wei, G.R. Wilkes, P.M. Treichel und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 900.
- 3 G.L. Simon und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2164.
- 4 A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, Yu.V. Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G. Ellert, V.T. Kalinnikov, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, S.V. Lindeman, T.Kh. Kurbanov und G.Sh. Gasanov, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 309.
- 5 J. Bandy, C.E. Davies, J.C. Green, M.L.H. Green, K. Prout und D. Rodgers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1395.
- 6 (a) E.O. Fischer, K. Ulm und H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2167; (b) A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, B. Oraszakhatov, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 211.
- 7 W. Danzer, Dissertation, Universität München 1976.
- 8 P.D. Williams, M.D. Curtis, D.N. Duffy und W.M. Butler, *Organometallics*, 2 (1983) 165.
- 9 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 10 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 11 Übersichtsartikel siehe z.B. M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinas und R.F. Gerlach, *ACS Symp. Ser.*, 155 (1981) 221; F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms*, Wiley 1982, S. 245.
- 12 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C41; H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 549.
- 13 P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und E. Sappa, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3586; P. Braunstein, J.-M. Jud, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und E. Sappa, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 307.
- 14 In $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)S_2$ ist eine starke $\nu(Mo=S)$ -Frequenz bei 485 cm^{-1} wahrnehmbar [9].
- 15 Programm VVVMAS der Universität Regensburg.
- 16 W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 582.
- 17 P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6327.
- 18 D. Seyferth, R.S. Henderson und M.K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C75.
- 19 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 20 M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.