

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XII *. DIE ALKYLIERUNG VON MOLYBDÄN-1,2-BENZOLDITHIOLATO-KOMPLEXEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MO- OXIDATIONSSTUFE; SYNTHESE VON MOLYBDÄN-NITROSYL-KOMPLEXEN DES TYPES $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{S}_x]$ SOWIE $[\text{Mo}(\text{NO})\text{S}_x]$ (S_x = MEHRZÄHNIGER ORGANOSCHWEFELLIGAND)

DIETER SELLMANN*, LOTHAR ZAPF, JOHANNES KELLER und MATTHIAS MOLL

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1 D-8520 Erlangen (BR Deutschland)

(Eingegangen den 3. Dezember 1984)

Summary

Dithiolate ligands which are coordinated to Mo^{VI} or Mo^{IV} centers cannot be alkylated with alkyl halides; when they are coordinated to Mo^{II} or Mo^0 centers, however, they react rapidly. *cis*-(NMe_4)₂[$\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$], which is obtained from $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ and (NMe_4)₂($\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$), reacts with 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ and CH_3I , respectively, to give the neutral *cis*- $\text{Mo}(\text{NO})_2$ complexes $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dtttd}]$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9$ -dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane(−2)), and $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$. Both complexes are also obtained by direct reaction of $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ with Li_2dtttd and (NMe_4)($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$), respectively. The analogous reaction of $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ with $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ yields $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$.

Zusammenfassung

An Mo^{VI} - oder Mo^{IV} -Zentren koordinierte Dithiolatliganden lassen sich mit Alkylhalogeniden nicht alkylieren, an Mo^{II} - sowie Mo^0 -Zentren hingegen erfolgt rasche Reaktion zu Thioetherliganden. *cis*-(NMe_4)₂[$\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$], das aus $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ und (NMe_4)₂($\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$) erhalten wird, ergibt mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ bzw. CH_3I die neutralen *cis*- $\text{Mo}(\text{NO})_2$ -Komplexe $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dtttd})]$ ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(−2)) bzw. $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$. Beide Komplexe werden auch durch direkte Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ mit Li_2dtttd bzw. (NMe_4)($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$) erhalten. Die analoge Reaktion von $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ mit $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ liefert $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$.

* XI. Mitteilung s. Ref. 1.

Einleitung

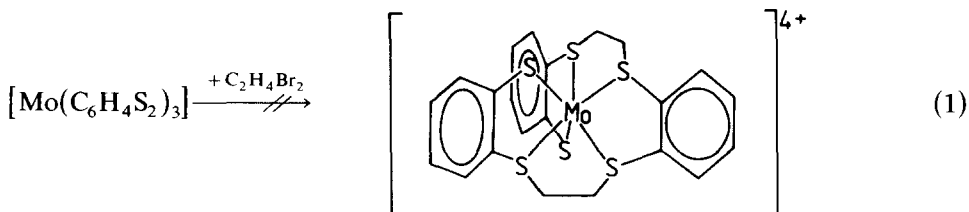
In Molybdän-Nitrosyl-Komplexen fungieren hauptsächlich Phosphine, Arsine, Amine, Halogene, Cyclopentadienyl sowie von Thiosäuren abgeleitete Schwefelliganden wie Dithiocarbamate, $R_2NCS_2^-$, oder Dithiophosphate, $(RO)_2PS_2^{2-}$, als Koliganden [2]. Mo-Nitrosyl-Komplexe mit Thiolat-Liganden wie z.B. $[Mo(NO)_2(C_6Cl_4S_2)_2]^{2-}$ [3a] oder $[Mo(NO)(SPh)_4]^-$ [3b] sind demgegenüber selten und solche mit Thioether-Liganden unseres Wissens bislang gar nicht bekannt.

Bei unseren Untersuchungen über die Reaktivität von Übergangsmetall-Schwefelzentren hat uns auch die Koordination von NO an Molybdän-Schwefel-Komplexe interessiert, nicht zuletzt deswegen, weil NO-Liganden in einzelnen Fällen in N_2 -Liganden überführt werden konnten, z.B. bei der Reaktion von $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+}$ mit OH^- zu $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ [4].

Ausserdem haben wir Molybdän-Schwefel-Komplexe gesucht, in denen zweizählige Schwefelliganden mit Templat-Alkylierungsreaktionen in vielzählige Schwefelliganden umgewandelt werden können. Wir haben dabei eine Reihe von *o*-Benzoldithiolato-Molybdän-Komplexen untersucht und gefunden, dass solche Templat-Alkylierungen mit $[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]^{2-}$ möglich sind.

Ergebnisse und Diskussion

Die verbrückende Alkylierung von zwei *o*-Benzoldithiolat-Liganden zu dem vierzähligen Thioether-thiolat-Liganden 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathidecan(-2) (= dtt d^{2-}) erfolgt in glatter Reaktion bei der Einwirkung von 1,2- $C_2H_4Br_2$ auf *cis*- $[Fe(CO)_2(C_6H_4S_2)_2]^{2-}$, das seinerseits bequem aus $FeCl_2$, CO und *o*-Benzoldithiolat erhalten wird [5]. Der am leichtesten zugängliche *o*-Benzoldithiolat-Komplex des Molybdäns ist $[Mo^{VI}(C_6H_4S_2)_3]$, der sich u.a. aus $MoCl_5$ und $C_6H_4(SH)_2$ bildet [6]. Wenn man versucht, ihn gemäss Gl. 1 umzusetzen, wird auch

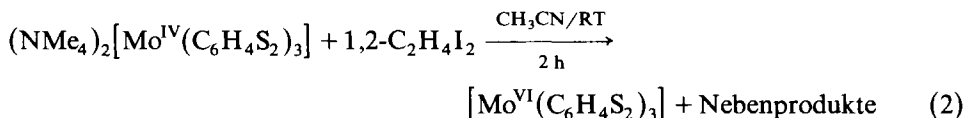


nach mehreren Stunden in siedendem reinen 1,2-Dibromethan keine Alkylierung der $C_6H_4S_2^{2-}$ -Liganden beobachtet, sondern vielmehr der Ausgangskomplex beim Abkühlen umkristallisiert zurückerhalten.

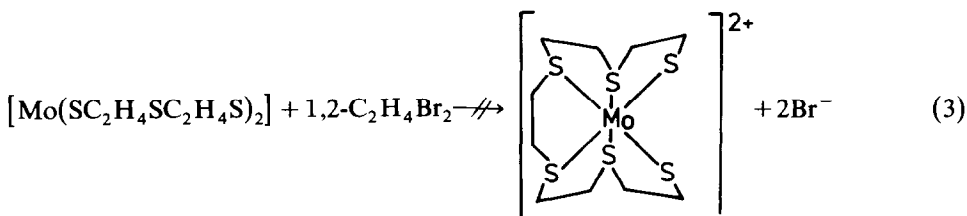
Offensichtlich wird durch die Koordination an das Mo^{VI} -Zentrum die Elektronendichte an den S-Atomen so stark erniedrigt, dass sie mit 1,2- $C_2H_4Br_2$ keine nukleophile Substitutionsreaktion mehr eingehen können. Wie nachfolgend beschrieben, lassen sich Thiolatschwefelatome in Mo^{II} - sowie Mo^0 -Komplexen problemlos alkylieren und müssen daher eine für nukleophile Substitutionsreaktionen hinreichend grosse Elektronendichte aufweisen. Es liegt nahe, für diese unterschiedliche Elektronendichte die π -Mo-S-Rückbindung verantwortlich zu machen, da die σ -Mo-S-Bindung in jedem Fall zur Verringerung der Elektronendichte am S-Atom führen sollte. Ein solcher Einfluss der π -Metall-S-Rückbindung wird von anderer

Seite auch für die unterschiedliche Alkylierungsgeschwindigkeit von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{SC}_9\text{H}_6\text{N})]^+$ und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]^{2+}$ diskutiert [7].

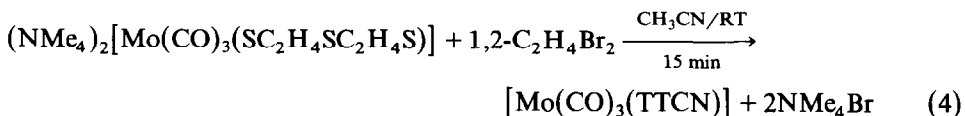
Auch wenn man den entsprechenden Mo^{IV} -Komplex $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]^{2-}$ [8] einsetzt, bei dem die Thiolatschwefelatome einen geringeren Elektronenabzug bzw. über die π -Rückbindung eine grössere Elektronendichteerhöhung als in $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$ erfahren sollten, findet keine Alkylierung mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ statt. Beim Einsatz des reaktiveren 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ wird zwar schon bei RT eine Reaktion beobachtet, die aber nach Gl. 2 nicht zur Alkylierung der Dithiolat-Liganden,



sondern zur Oxidation des Mo^{IV} -Zentrums unter Bildung von $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]$ führt. Um sicherzustellen, dass nicht der Benzolring im *o*-Benzoldithiolat-Liganden bzw. der damit eventuell verknüpfte Dithiolen-Charakter von $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ die Alkylierung verhinderte, wurde auch $[\text{Mo}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2]$ [9] eingesetzt, dessen Thiolatfunktionen an Alkylgruppen gebunden sind. Eine Reaktion nach Gl. 3 unter Bildung des sechszähligen Liganden 1,4,7,10,13,16-Hexathiahexadecan(-2) liess sich jedoch auch bei drastischen Bedingungen nicht erreichen.



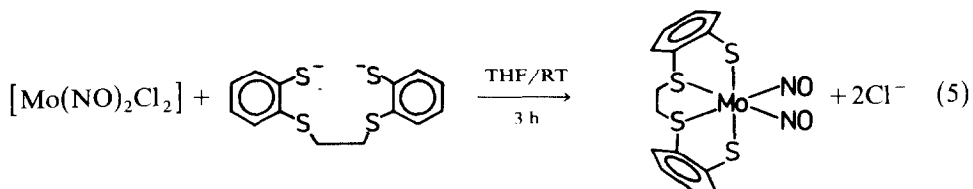
Daraus kann gefolgert werden, dass die Oxidationsstufe (+IV) des Mo-Zentrums für eine Alkylierung der Thiolat-S-Atome immer noch zu hoch ist. Für den bestimmenden Einfluss der Oxidationsstufe spricht auch, dass der Trithiaheptan(-2)-Ligand in dem Mo^0 -Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]^{2-}$ schon bei Raumtemperatur mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ nach Gl. 4 rasch zum 1,4,7-Trithiacyclononan (TTCN)-Liganden abreagiert [10].



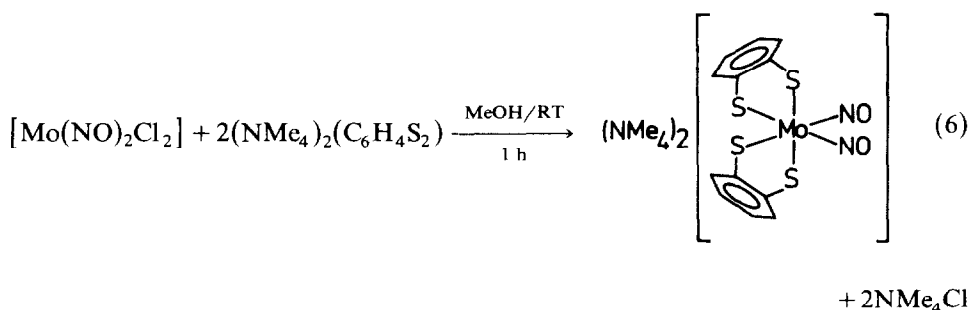
Es stellte sich daher die Frage, ob Dithiolat-Liganden in Mo^{II} -Komplexen noch ausreichend nukleophil für Alkylierungen sind. Solche Reaktionen sollten sich am besten an Verbindungen wie z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ oder dem dazu isoelektronischen $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ untersuchen lassen; der CO-Komplex hatte sich jedoch bei früheren Versuchen als zu labil für eine Isolierung erwiesen [11], von dem NO-Komplex war bislang nur das Derivat $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ bekannt. Versuche, den entsprechenden $\text{Mo}(\text{NO})_2$ -Komplex mit Toluol-3,4-dithiolat-Liganden durch Umsetzung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$ mit $\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2)$ zu synthetisieren, waren fehlgeschlagen [3a].

Um zu prüfen, ob bei der Alkylierung des gesuchten $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$

überhaupt ein isolierbarer Komplex erwartet werden konnte, haben wir daher zunächst mit 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2) = dttdd²⁻ die Reaktion nach Gl. 5 durchgeführt.

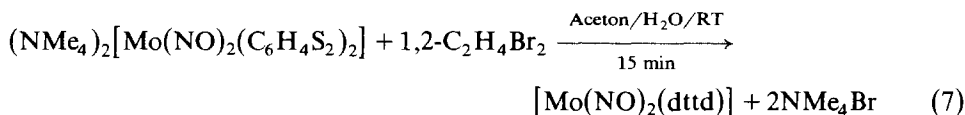


Beim Zutropfen der tiefgrünen THF-Lösung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ zu dttdd-Li₂ in THF bildet sich eine tiefschwarze Lösung. Abdampfen des Lösungsmittels liefert einen schwarzen Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 analysenreine rotbraune Kristalle von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dttdd})]$ erhalten werden. Daraufhin wurde gemäss Gl. 6 $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ in MeOH umgesetzt:



Das gesuchte $(\text{NMe}_4)[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ fällt sofort als mikrokristalliner tieferer Niederschlag aus und ist nach dem Waschen mit MeOH und THF analysenrein. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ ist gut löslich in DMF, DMSO und H_2O , etwas löslich in Aceton und MeOH und unlöslich in THF sowie unpolaren Lösungsmitteln. Im KBr-IR-Spektrum weist der Komplex zwei charakteristische starke $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen bei 1580 und 1690 cm^{-1} auf, die auf *cis*-ständige NO-Gruppen schliessen lassen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (in D_2O) werden die C_6H_4 -Protonen als breites Multiplett zwischen 6.75 und 7.55 ppm und das Singulett der NMe_4^+ -Protonen bei 3.2 ppm beobachtet (Tab. 1).

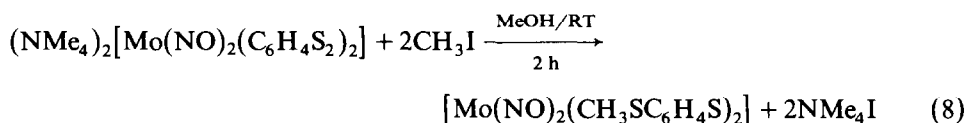
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ lässt sich problemlos mit 1,2-Dibromethan gemäss Gl. 7 zu $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dttdd})]$ alkylieren:



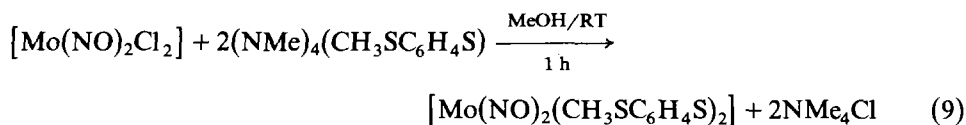
Die Reaktion läuft besonders glatt in einem Gemisch aus Aceton/ H_2O (1/1) ab, wobei $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dttdd})]$ in leuchtend orangen, analysenreinen Kristallen mit 80% Ausbeute anfällt. Das KBr-IR-Spektrum weist zwei charakteristische gleichintensive Absorptionen für *cis*-ständige NO-Gruppen bei 1660 sowie 1755 cm^{-1} auf; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 ist wie für $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttdd}]$ [5] neben dem C_6H_4 -Multiplett bei 6.75 – 7.8 ppm ein weiteres Multiplett für die C_2H_4 -Brücke bei 2.85 – 3.65

ppm zu beobachten. Im EI-Massenspektrum erscheinen neben dem Molekölion bei $m/e = 466$ (^{98}Mo) Fragmentionen bei $m/e = 436$ ($M^+ - \text{NO}$), 408 ($M^+ - \text{NO} - \text{C}_2\text{H}_4$) sowie 378 ($M^+ - 2\text{NO} - \text{C}_2\text{H}_4$). $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dtttd})]$ ist sehr gut löslich in THF und CH_2Cl_2 , mässig löslich in Aceton, Et_2O , MeOH und CH_3CN unlöslich in Petrolether und H_2O . Die bei der direkten Umsetzung nach Gl. 5 und bei der Alkylierung nach Gl. 7 erhaltenen Produkte erweisen sich spektroskopisch als identisch, die etwas unterschiedliche Farbe dürfte auf Kristallisationseffekte zurückzuführen sein. Vergleicht man die beiden Synthesewege miteinander, so bietet die Alkylierungsreaktion zweifellos Vorteile hinsichtlich Durchführung und Ausbeute.

Auch mit CH_3I lässt sich eine Alkylierung erzielen: Beim Rühren einer MeOH-Suspension von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ mit CH_3I nach Gl. 8 entsteht innerhalb von 2 h neben einem farblosen Niederschlag von NMe_4I eine gelbbraune Lösung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$.



Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Et_2O liefern in orangen Kristallen analysenreines $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, das in THF, Aceton, CH_2Cl_2 , Toluol und Et_2O gut, in MeOH und CH_3CN mässig und in H_2O und Petrolether schwerlöslich ist. $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ kann auch nach Gl. 9 mit etwa gleich hoher Ausbeute synthetisiert werden.



Für die Struktur von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ sollten mehrere Stereoisomere zu erwarten sein, für die ihrerseits wegen der Methylgruppen der Thioetherdonorfunktionen zusätzlich noch inversionsisomere Formen zu erwarten sind [12]. Anhand der $\nu(\text{NO})$ -Banden lassen sich zwar keine Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren erhalten, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_2Cl_2) sind aber neben dem intensiven Hauptsignal für die CH_3S -Protonen bei RT zwei weitere Singulets geringer Intensität zu beobachten (Tab. 1). Das Intensitätsverhältnis der Summe dieser drei Signale zu dem C_6H_4 -Protonenmultiplett entspricht dem erwarteten Wert von 6/8. Beim Erwärmen einer Probe in CDCl_3 auf ca. 60°C wird keine Koaleszens der drei Signale beobachtet; wir nehmen deshalb an, dass sie nicht durch Inversionsisomere verursacht werden, sondern eher auf das Vorliegen von zwei der in Fig. 1 dargestellten drei Stereoisomeren hinweisen.

Während von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dtttd})]$ das M^+ -Ion sowohl im EI- wie auch im FD-Massenspektrum auftritt, lässt sich das M^+ -Ion von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ lediglich im FD-Spektrum beobachten.

Nach der erfolgreichen Alkylierung von Dithiolat-Liganden in Mo^0 -Carbonyl- und Mo^{II} -Nitrosyl-Komplexen wollten wir prüfen, ob eine solche Reaktion auch noch mit Mo^{III} -Komplexen möglich ist. Bei dem Versuch, die dafür vorgesehene Verbindung $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_3]^{3-}$ aus $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ und $\text{Li}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2]$ darzustellen

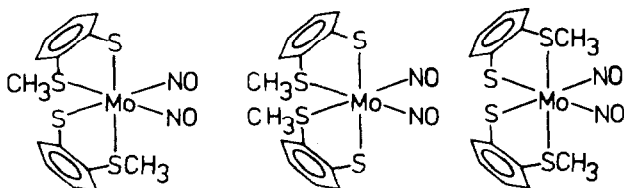
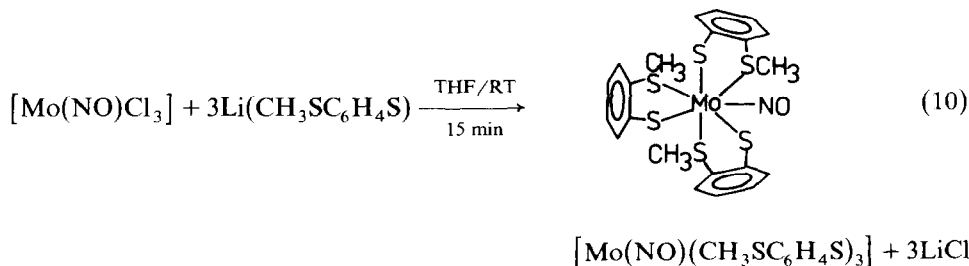


Fig. 1. Strukturisomere von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$.

len, wurde jedoch eine Vielzahl verschiedener NO-Spezies gebildet, die sich weder isolieren noch charakterisieren liessen.

Mit dem einfach negativ geladenen *o*-Methylthiobenzolthiolat konnten wir jedoch nach Gl. 10 den Neutralkomplex $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ erhalten. Bei Versetzen



der gelben THF-Lösung von $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ mit $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ in THF entsteht sofort eine schwarzrote Lösung, die eine $\nu(\text{NO})$ -IR-Bande bei 1685 cm^{-1} aufweist. Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol/Petrolether (1/1) liefern schwarzrotes, mikrokristallines, analysenreines $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$. Der Komplex ist gut in THF, CH_2Cl_2 , Toluol und Aceton, mässig in MeOH und Et_2O und schwer löslich in H_2O und Petrolether. Die Charakterisierung erfolgte IR-spektroskopisch, FD-massenspektroskopisch (M^+ (^{98}Mo): $m/e = 593$) sowie durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 , das bei 40°C ein Multiplett für die C_6H_4 -Protonen bei 7.7–6.9 ppm und ein Singulett für die

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) ^a	IR: $\nu(\text{NO})$ (cm^{-1}) ^d		M^+ (^{98}Mo)
		In KBr	In THF	
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$	7.55–6.75 (8,m) ^b 3.2 (24,s)	1690 1580	1720 ^e 1605	–
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dtd})]$	7.8–6.75 (8,m) ^c 3.65–2.85 (4,m)	1755 1660	1765 1675	466 ^{f,8}
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	7.8–6.85 (8,m) 2.75 (6,s) ^h	1765 1655	1765 1670	468 ^f
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$	7.7–6.9 (12,m) ^{c,i} 2.75 (9,s)	1670	1685	593 ^f

^a Zahlen in Klammern: relative Intensität; m = Multiplett, s = Singulett. ^b In D_2O . ^c In CD_2Cl_2 . ^d Alle Banden sind sehr intensiv. ^e $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$. ^f FD-massenspektroskopisch. ⁸ EI-massenspektroskopisch. ^h Bei RT werden noch zwei Singulett geringer Intensität bei 3.0 bzw. 2.55 ppm beobachtet, die auf Isomere zurückzuführen und in die Integration des Hauptsignals mit einbezogen sind (siehe Text). ⁱ Bei 40°C .

CH₃S-Protonen bei 2.75 ppm (Tab. 1) aufweist. [Mo(NO)(CH₃SC₆H₄S)₃] ist isoelektronisch zu (NMe₄)[Mo(CO)(CH₃SC₆H₄S)₃] [13] und dürfte wie dieses ein 7-fach koordiniertes Mo-Zentrum aufweisen. In CD₂Cl₂ beobachtet man ab etwa 0°C eine Aufspaltung des CH₃S-Singulets in zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1/2; es muss dabei bislang offenbleiben, ob diese Aufspaltung auf die Inversion der Thioether-S-Atome oder auf Stereoisomere zurückzuführen ist, die durch Umorientierung der CH₃SC₆H₄S-Liganden gebildet werden. Die hier beschriebenen NO-Komplexe sind teilweise hochreaktiv gegenüber Nucleophilen wie N₂H₄, PMe₃ und OH⁻-Ionen. Über diese noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen werden wir später berichten. In Tab. 1 sind ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: IR: Zeiss IMR 16; ¹H-NMR: JEOL JNM-PXM 60 und Massenspektren: Varian MAT 212. Soweit möglich wurden die Reaktionen IR-spektroskopisch verfolgt. Die Ausgangssubstanzen (NMe₄)₂[Mo(C₆H₄S₂)₃] [8], [Mo(NO)₂Cl₂] [14], [Mo(NO)Cl₃] [15], C₆H₄(SH₂) [16], CH₃SC₆H₄SH [17] und dttd-H₂ [18] wurden nach loc. cit. dargestellt; n-Butyllithium, BuLi, wurde von der Fa. Merck bezogen.

Synthesen und Reaktionen

Umsetzung von (NMe₄)₂[Mo(C₆H₄S₂)₃] mit 1,2-C₂H₄I₂

450 mg (0.68 mmol) (NMe₄)₂[Mo(C₆H₄S₂)₃] in 10 ml CH₃CN werden mit 383 mg (1.36 mmol) 1,2-C₂H₄I₂ versetzt und bei RT 2 h gerührt. Der ausgefallene schwarze, kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit 4 × 20 ml MeOH gewaschen, um mitgefälltes NMe₄I herauszulösen, und anschliessend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 300 mg [Mo(C₆H₄S₂)₃] 85.5% d. Th. bez. auf (NMe₄)₂[Mo(C₆H₄S₂)₃]. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.84; H, 2.39; Molmasse: 518 (⁹⁸Mo) (EI-massenspektrometrisch). C₁₈H₁₂S₆Mo (516.59) ber.: C, 41.85; H, 2.34%.

Synthese von [Mo(NO)₂(dttd)] aus [Mo(NO)₂Cl₂] und Li₂dttd

2.5 g (8.1 mmol) dttd-H₂ in 80 ml THF werden bei -60°C mit 10.1 ml einer 1.6 M Lösung von BuLi in n-Hexan (16.2 mmol) versetzt und anschliessend auf RT erwärmt. In diese Lösung werden 1.84 g (8.1 mmol) [Mo(NO)₂Cl₂] in 60 ml THF innerhalb von 15 min zugetropft. Das Lösungsmittel wird bei RT abkondensiert und der resultierende schwarze Rückstand mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Abzentrifugieren des ungelösten LiCl und nachfolgender Filtration des Zentrifugats über 1 cm SiO₂ erhält man eine tiefschwarze Lösung, die im Vakuum bis zur Abscheidung rotbrauner Kristalle eingeengt und 24 h auf -30°C gekühlt wird. Das ausgefallene kristalline [Mo(NO)₂(dttd)] wird abfiltriert, 2 × mit je 10 ml MeOH sowie 2 × mit je 10 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Einengen, Ausfällen mit MeOH und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ weiteres [Mo(NO)₂(dttd)] erhalten.

Ausbeute: 2.35 g, 62.5% d. Th. bez. auf [Mo(NO)₂Cl₂]. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.21; H, 2.65; N, 6.03; Molmasse: 466 (⁹⁸Mo) (EI-massenspektrometrisch). C₁₄H₁₂N₂O₂S₄Mo (464.44) ber.: C, 36.20; H, 2.60; N, 6.03%.

Synthese von $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$

Eine tiefgrüne Lösung von 900 mg (3.96 mmol) $[Mo(NO)_2Cl_2]$ in 30 ml MeOH wird mit einer Lösung von 2.28 g (7.92 mmol) $(NMe_4)_2(C_6H_4S_2)_2$ in 30 ml MeOH versetzt und bei RT 1 h gerührt. Der ausgefallene rotviolette Niederschlag von $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$ wird abfiltriert, mit 3×10 ml MeOH und 3×10 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g, 61.6% d. Th. Bez. auf $[Mo(NO)_2Cl_2]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.21; H, 5.50; N, 9.63; $C_{20}H_{32}N_4O_2S_4Mo$ (584.68) ber.: C, 41.08; H, 5.51; N, 9.58%.

Synthese von $[Mo(NO)_2(dttd)]$ aus $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$

Eine Lösung von 270 mg (0.46 mmol) $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$ in 10 ml Aceton und 10 ml H_2O wird unter Rühren mit 0.1 ml 1,2- $C_2H_4Br_2$ versetzt; innerhalb einiger Minuten verschwindet die anfangs tiefrote Farbe der Lösung, es bildet sich ein leuchtend oranger, kristalliner Niederschlag von $[Mo(NO)_2(dttd)]$, der nach 15 min abfiltriert, mit 2×10 ml Aceton/ H_2O (1:1) und 2×10 ml MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 170 mg, 80% d. Th. bez. auf $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.22; H, 2.56; N, 6.03; Molmasse: 466 (^{98}Mo) (EI-massenspektrometrisch). $C_{14}H_{12}N_2O_2S_4Mo$ (464.44) ber.: C, 36.20; H, 2.60; N, 6.03%.

Synthese von $[Mo(NO)_2(CH_3SC_6H_4S)_2]$ aus $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$

Eine Lösung von 285 mg (0.49 mmol) $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$ und 140 mg (0.98 mmol) CH_3I in 20 ml MeOH wird bei RT 2 h gerührt. MeOH wird abkondensiert, der braune Rückstand mit 3×20 ml Et_2O extrahiert, die vereinigten Extrakte werden abfiltriert und Et_2O im Vakuum abkondensiert. Der orange Rückstand wird zur weiteren Reinigung 12 h durch Rühren in 40 ml MeOH suspendiert, und nach Abdekantieren der überstehenden Lösung mit 5 ml MeOH sowie 2×10 ml Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg, 31% d. Th. bez. auf $(NMe_4)_2[Mo(NO)_2(C_6H_4S_2)_2]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.02; H, 3.01; N, 6.02. Molmasse: 468 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch). $C_{14}H_{14}N_2O_2S_4Mo$ (466.45) ber.: C, 36.04; H, 3.02; N, 6.00%.

Synthese von $[Mo(NO)_2(CH_3SC_6H_4S)_2]$ aus $[Mo(NO)_2Cl_2]$

Zu einer Lösung von 1.11 g (4.84 mmol) $(NMe_4)(CH_3SC_6H_4S)$ in 10 ml MeOH tropft man innerhalb von 15 min die tiefgrüne Lösung von 550 mg (2.42 mmol) $[Mo(NO)_2Cl_2]$ in 20 ml MeOH. Man filtriert von wenig Niederschlag ab und lässt das rotbraune Filtrat bei RT 48 h stehen, wobei sich bräunliche Kristalle von $[Mo(NO)_2(CH_3SC_6H_4S)_2]$ abscheiden. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und nochmals aus MeOH oder Aceton/ Et_2O (1/3) umkristallisiert.

Ausbeute: 290 mg, 26% d. Th. bez. auf $[Mo(NO)_2Cl_2]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.17; H, 3.07; N, 6.03; Molmasse: 468 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch). $C_{14}H_{14}N_2O_2S_4Mo$ (466.45) ber.: C, 36.04; H, 3.02; N, 6.00%.

Synthese von $[Mo(NO)(CH_3SC_6H_4S)_3]$

Eine Lösung von 504 mg (3.23 mmol) $CH_3SC_6H_4SH$ in 10 ml THF wird bei RT mit 2 ml einer 1.6 M Lösung von BuLi in n-Hexan (3.23 mmol) versetzt. Zu dieser

Lösung von $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ werden innerhalb von 15 min 250 mg (1.08 mmol) $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ in 25 ml THF zugetropft. Die schwarzrote Lösung wird bei RT im Vakuum weitgehend eingengt. Zum schwarzroten, öligen Rückstand gibt man 60 ml MeOH und rührt 2 h bei RT, wobei eine tiefrote MeOH-Lösung und ein tiefvioletter Niederschlag von $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ entstehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 3×5 ml MeOH gewaschen, getrocknet und aus Toluol/Petrolether (1/1) bei $20/-30^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 260 mg, 41% d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.56; H, 3.58; N, 2.39. Molmasse: 593 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch). $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NOS}_6\text{Mo}$ (591.70) ber.: C, 42.62; H, 3.57; N, 2.36%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch eine Spende der Dr. Otto Röhm Gedächtnis-Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 XI. Mitteilung: D. Sellmann und L. Zapf, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 Für eine Zusammenstellung von $\text{Mo}(\text{NO})_2$ -Komplexen s. z. B: M. Minelli, J.L. Hubbard und J.H. Enemark, Inorg. Chem., 23 (1984) 970.
- 3 (a) N.G. Connelly, J. Locke, J.A. McCleverty, D.A. Phipps und B. Ratcliff, Inorg. Chem., 9 (1970) 278; (b) P.T. Bishop, J.R. Dilworth, J. Hutchinson und J.A. Zubieta, Inorg. Chim. Acta, 84 (1984) L15.
- 4 F. Bottomley und J.R. Crawford, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 2145.
- 5 D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 171.
- 6 E.I. Stiefel, R. Eisenberg, R.C. Rosenberg und H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 2956.
- 7 M.J. Root und E. Deutsch, Inorg. Chem., 23 (1984) 622.
- 8 D. Sellmann und L. Zapf, Z. Naturforsch., im Druck.
- 9 J. Hyde, L. Magin und J. Zubieta, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 204.
- 10 D. Sellmann und L. Zapf, Angew. Chem., 96 (1984) 799; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- 11 J. Schwarz, Dissertation, Univ. Erlangen (1983).
- 12 Vergl. dazu E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, Prog. Inorg. Chem., 32 (1984) 1.
- 13 D. Sellmann und L. Zapf, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 57.
- 14 F.A. Cotton und B.F.G. Johnson, Inorg. Chem., 3 (1964) 1609.
- 15 R. Taube und K. Seyferth, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 213.
- 16 J. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 471.
- 17 D. Sellmann, P. Kreuzer und E. Unger, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 190.
- 18 D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1026.