

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XXII *. $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — DREIFACHVERKNÜPFUNG ZWEIER METALL-FRAGMENTE DURCH EINEN NEUEN TYP VON BRÜCKENLIGAND ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-DIBENZO-1,4,7,10-TETRATHIADECAN}(-2)$)

DIETER SELLMANN*, GERHARD BINKER,

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

und ROLAND BOESE

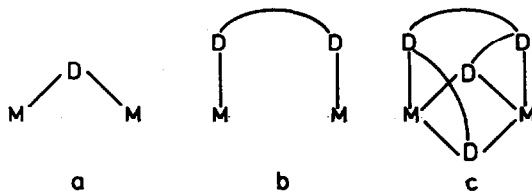
*Institut für Anorganische Chemie der Universität (GH), Essen, Universitätsstr. 5–7, D-4300
 Essen 1 (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1986)

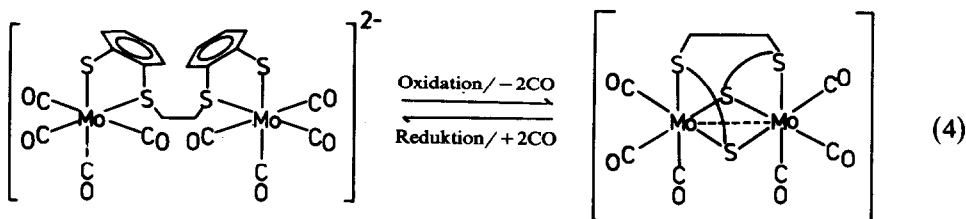
Summary

$[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ was formed unexpectedly in the reaction between $[\text{Fe}(\text{dtttd})(\text{THF})_2]$ and $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})]$, ($\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane}(2-)$). It represents the first example of two metal centers connected by a new type of bridging ligand leading to M–M bonding, M–S–M bridges as well as a bridge formed by the dithioether entity of dtttd^{2-} . In the presence of CO gas, $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ is reversibly reduced yielding the “open” complex ion $[\mu\text{-dtttd}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$.

Die Erwartung, dass ein Substrat durch zwei oder mehr Metallzentren anders als nur durch ein Metallzentrum aktiviert wird, hat mehrkernige Metallkomplexe zu Modellverbindungen für die homogene Katalyse wie auch viele Metallenzyme werden lassen [1b]. Brückenliganden üben in solchen Komplexen eine besondere Funktion aus, wenn sie bei katalytischen Reaktionen der Metallzentren die irreversible Spaltung der Mehrkern- in Einkernkomplexe verhindern. Wenn diese Brückenliganden Donoratome D der 5.–7. Hauptgruppen enthalten, werden in Zweikern-Komplexen die Metalle üblicherweise nach a oder b verbrückt.



* XXI. Mitteilung s. Ref. 1a.



Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt. Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- 1a D. Sellmann und U. Reineke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 1b vgl. z.B. J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 280; N.E. Schore, C.S. Ilenda, M.A. White, H.E. Bryndza, M.G. Matturo and R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7451 und dort zit. Literatur.
- 2 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, 1982.
- 3 D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 171; D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 102b.
- 4 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Krüger und K.H. Claus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 961.
- 5 Röntgenstrukturanalyse von $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Orthorhombisch $Pca2_1$; a 20.490(9), b 8.658(6), c 15.231(9) Å, $V_{\text{ber.}}$ 2702(3) Å³; $Z = 4$, T 20°C, Mo- K_{α} , ω -Scan, $3 < 2\theta < 55^\circ$, von 3208 unabhängigen Reflexen sind 2973 mit $F_o > 3,5\sigma(F)$, SHELXTL, direkte Methoden, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.049$. Die Positionen sämtlicher H_(c)-Atome wurden als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen, die H-Atome der H₂O-Solvatmoleküle wurden in einer Differenzfourieranalyse ermittelt, aber nicht verfeinert. Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°): Mo(1)Mo(2) 2.919(1), Mo(1)S(1) 2.470(2), Mo(1)S(2) 2.428(2), Mo(2)S(1) 2.451(2), Mo(2)S(2) 2.477(2), Mo(1)S(3) 2.570(2), Mo(2)S(4) 2.572(2), Mo-CO(gemittelt) 1.988, C(7)C(8) 1.491(11), C-O (gemittelt) 1.144, Mo(1)S(3)C(8) (\approx Mo(2)S(4)C(7)) 124.8(3), Mo(2)S(2)Mo(1) (\approx Mo(2)S(1)Mo(1)) 73.0(1), Mo(1)S(2)C(14) (\approx Mo(2)S(1)C(20)) 109.6(2), Mo(1)S(1)C(20) (\approx Mo(2)S(2)C(14)) 114,0(3), S(3)Mo(1)C(3) (\approx S(4)Mo(2)C(6)) 170,0(2), S(4)C(7)C(8) (\approx C(3)C(8)C(7)) 115.8(6), S(2)Mo(2)S(1) (\approx S(1)Mo(1)S(2)) 106.6(1), Mo(1)C(1)O(1) (\approx Mo(2)C(5)O(5)) 173.0(10), Mo(1)C(3)O(3) (\approx Mo(2)C(6)O(6)) 177.6(8), Mo(1)C(2)O(2) (\approx Mo(2)C(4)O(4)) 178.2(9). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51864, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 D. Sellmann und L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 57.