

Darstellung und Reaktivität von zweikernigen Pentamethylcyclopentadienyloxomolybdänsulfiden

Henri Brunner, Heike Kauermann, Joachim Pfauntsch, Joachim Wachter*,

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

John H. Enemark und Charles G. Young

The University of Arizona, Department of Chemistry, Tucson, Arizona 85721 (U.S.A.)

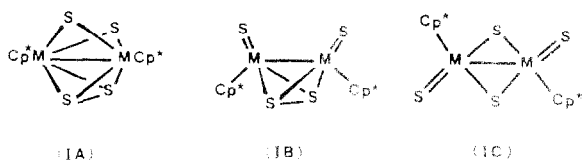
(Eingegangen den 26. Januar 1987)

Abstract

Reaction of $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with oxygen yields two isomers of $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{OS}_3$ and $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$, the constitution of which is determined by means of IR, ^1H and ^{95}Mo NMR spectroscopy as well as by X-ray diffraction analysis. The sulfur liberated in this reaction is oxidized and incorporated into an unusually coordinated μ, η^1 -thiosulfate ligand of the compound $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})(\mu, \eta^1\text{-S}_2\text{O}_3)]$. The reaction of all of these compounds with $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ and $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, respectively, gives clusters either containing a trigonal-bipyramidal Mo_2CrS_2 or a cubane-like $\text{Mo}_2\text{Cr}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ skeleton ($n = 1, 2$) with five metal-metal bonds. This reaction enables the straightforward incorporation of oxygen atoms into 62-*e* heterocubane clusters and thus the investigation of ^{95}Mo chemical shifts of mixed oxo/thio-heterocubanes by means of NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Sauerstoff ergibt je zwei Isomere von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{OS}_3$ und $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$, deren Konstitution mittels IR-, ^1H -NMR- und ^{95}Mo -NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse ermittelt wird. Der bei dieser Reaktion freigesetzte Schwefel findet sich in oxidierter Form in einem ungewöhnlich koordinierten μ, η^1 -Thiosulfatliganden der Verbindung $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})(\mu, \eta^1\text{-S}_2\text{O}_3)]$ wieder. Die Umsetzung all dieser Komplexe mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ bzw. $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ liefert Cluster mit einem trigonal-bipyramidalen Mo_2CrS_2 - bzw. einem cubanartigen $\text{Mo}_2\text{Cr}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ -Gerüst ($n = 1, 2$) mit fünf Metall-Metall-Bindungen. Diese Reaktion ermöglicht den gezielten Einbau von Sauerstoffatomen in 62-*e* Heterocubancluster und damit die Untersuchung der ^{95}Mo -Resonanzen von gemischten Oxo/Thio-Heterocubanen mittels NMR-Spektroskopie.



Schema 1

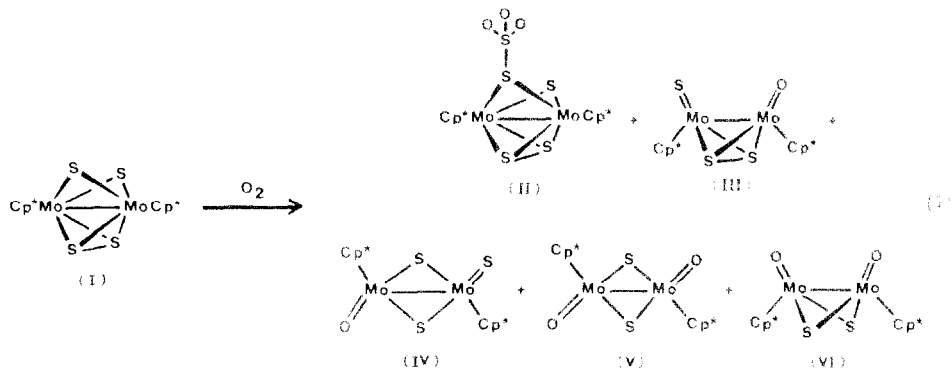
Einleitung

Cyclopentadienyl-gebundene Übergangsmetallsulfide besitzen gegenüber binären Sulfiden den Vorteil der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Diese Eigenschaft wird verstärkt durch die Einführung von Alkylsubstituenten in die Cp-Reste, wobei gleichzeitig Tendenzen zur Bildung von Metall-Schwefelketten unterdrückt werden. Die so gebildeten Liganden, unter denen der Pentamethylcyclopentadienyl-ligand (Cp^*) eine Sonderstellung einnimmt, eignen sich besonders zur Stabilisierung von Metallen in formal hohen Oxidationsstufen, was sich in einer Vielfalt von Komplexen des Typs $\text{Cp}_2^* \text{M}_2 \text{S}_4$ ausdrückt [1]. Dies gilt verstärkt für Cp-gebundene Übergangsmetalloxide. Die Beispiele $\text{Cp}_2^* \text{Cr}_2 \text{O}_4$ [2], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{Mo}_2 \text{O}_4$ [3], $\text{Cp}_2^* \text{Mo}_2 \text{O}_4$ [4] und $\text{Cp}_2^* \text{Re}_2 \text{O}_4$ [5] stehen für neue, in der Sulfidchemie des entsprechenden Metalls bisher unbekannte Strukturen, so dass eine Verknüpfung von oxidischen mit sulfidischen Strukturelementen in einem Zweikernkomplex reizvoll erschien. Für die entsprechenden Versuche wählten wir den für seine vielseitige Reaktivität bekannten Komplex $\text{Cp}_2^* \text{Mo}_2 \text{S}_4$ [1] in Form des sandwichartig aufgebauten Isomeren A [6] (Schema 1) aus, unterwarfen diesen der erschöpfenden Luftoxidation und untersuchten die Folgeprodukte auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Mehrkernclustern. Über einen Teil dieser Arbeiten berichteten wir bereits in einer Kurzmittteilung [7].

Ergebnisse

Luftoxidation von $\text{Cp}_2^* \text{Mo}_2 \text{S}_4$ (I)

Rührt man die dunkelblaue Lösung von IA in Toluol an Luft, so lassen sich neben einem wegen seiner mässigen Löslichkeit abfiltrierbaren Produkt (II) noch vier weitere Verbindungen (III-VI) durch Säulenchromatographie isolieren (Gl. 1).



Die Reaktion verläuft optimal bei 50°C und einer Dauer von 18 h, es lassen sich dann keine rein schwefelhaltigen Komplexe mehr nachweisen. Elementaranalysen

und Massenspektren der Verbindungen III–VI lassen auf die Substitution von einem bzw. zwei Schwefelliganden aus IA durch Sauerstoff schliessen. Die Zusammensetzung von II konnte erst mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. II enthält demnach eine an einen μ -S-Liganden addierte SO_3 -Einheit, während das restliche Molekülskelett mit IA nahezu identisch ist [7]. Auch die durch thermische Isomerisierung aus IA erhältlichen Komplexe IB und IC [6] reagieren an Luft unter Bildung von Oxoverbindungen: ausgehend von IB bilden sich die Komplexe III–VI, während IC lediglich zwei Isomere der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ liefert. Eines dieser Isomere besitzt laut Röntgenstrukturanalyse einen planaren Mo_2S_2 -Kern mit *anti*-ständigen terminalen Sauerstoffatomen. Eine Korrelation mit spektroskopischen Daten erfolgte nicht [8].

Die nachfolgenden strukturellen Betrachtungen stützen sich in erster Linie auf IR-, ^1H - und ^{95}Mo -NMR-Spektren. Einkristalle konnten lediglich von V erhalten werden. Alle IR-Spektren von III–VI enthalten je eine starke, für eine terminale $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppierung charakteristische Absorption um 900 cm^{-1} (Tab. 1). Diese wird in III und IV durch eine terminale $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Frequenz ergänzt. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren lassen sich die Verbindungen in Komplexe mit symmetrischem (II, V, VI) bzw. nicht symmetrischem Aufbau (III, IV) einteilen. Die ^{95}Mo -NMR-Spektren bieten den Vorteil, dass die chemischen Verschiebungen empfindlich auf Änderungen im Sauerstoff- und Schwefelgehalt innerhalb der Koordinationssphäre eines Mo-Atoms reagieren [9]. In Übereinstimmung hiermit zeigen Komplexe mit ähnlichem Gerüst wie I und II ähnliche δ -Werte (440 [9] bzw. 333 ppm). Die grossen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Komplexe III and IV von bis zu 753 ppm kommen durch den im Vergleich zu Sauerstoffliganden stark entschirmenden Einfluss der terminalen S^{2-} -Liganden zustande. Ähnliche Differenzen sind auch für andere Mo^{V} -Komplexe mit dem $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ -Kern beobachtet worden [10]. Allerdings sind die Mo-Zentren der Komplexe II–VI besser abgeschirmt als in früher studierten Mo^{V} -Analoge [11].

Für Mo^{V} -Komplexe mit dem $[\text{Mo}_2\text{X}_4]^{2+}$ -Kern ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) sind die Strukturtypen A–D (Schema 2) denkbar. Eine Typ A gemässe, sandwichartige Anordnung scheidet

Tabelle 1

IR-Spektren der Komplexe II–X (KBr, cm^{-1})

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{Mo}=\text{S})$	$\nu(\text{S}=\text{S})$
II	–	1246vs, 1207vs, 1217sh, 1010vs, 600vs	–	–	515w
III	–	–	900vs	483s	492sh
IV	–	–	898vs	490s	–
V	–	–	897vs	–	–
VI	–	–	912vs	–	–
VII	2003vs, 1958vs, 1944sh, 1891vs ^a	–	–	–	–
VIII	1936vs, 1879s, 1823s ^a	–	–	–	–
IX	2001vs, 1970m, 1933vs, 1833s ^b	–	–	–	–
X	2005vs, 1972m, 1925vs, 1865s ^b	–	–	–	–

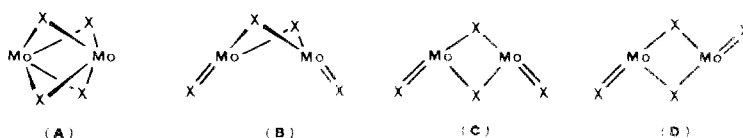
^a In CH_2Cl_2 . ^b In Toluol.

Tabelle 2

NMR-spektroskopische Daten der Komplexe II–X

	$\delta(^1\text{H})^a$ (CH_3 -Gruppe)	$\delta(^{95}\text{Mo})^b$
II	2,39	333 (140)
III	2,05, 1,98	699 (100), 54 (100)
IV	2,08, 1,98	440 (90), -261 (220)
V	2,03	..
VI	2,00	-93 (100)
VII	1,87	..
VIII	1,87	-399 (140)
IX	1,85, 1,79	-265 (20), -471 (20)
X	1,81	-272 (20)

^a CDCl_3 -Lösung, *i*-TMS, alle Signale Singulets; Gerät Varian EM 360-L. ^b CH_2Cl_2 -Lösung; in Klammern: Linienbreite in Hz; Gerät Bruker WM 250, $\text{Na}_2[\text{MoO}_4]$ extern.



Schema 2

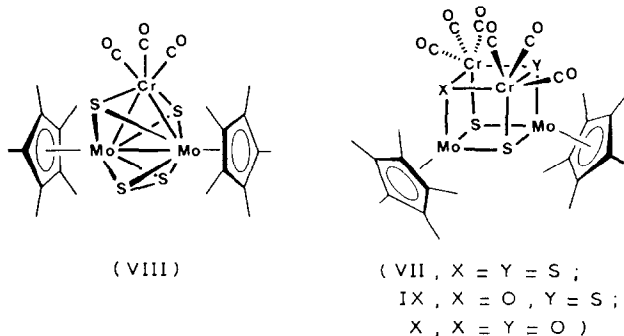
zumindest für $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ aus theoretischen Gründen aus [12]. Für die Typen **B** (*syn*), **C** (*closed*) und **D** (*anti*) wurde eine Abnahme der relativen Stabilität $\mathbf{B} > \mathbf{C} > \mathbf{D}$ aus elektronischen Gründen vorhergesagt [13]. In Übereinstimmung hiermit wurden bisher überwiegend Komplexe vom *syn*-Typ gefunden, der *closed*-Typ konnte dagegen bisher noch nicht realisiert werden [13,14]. Eine Destabilisierung der *syn*-Formen aus sterischen Gründen soll die Einführung des Cyclopentadienylliganden bewirken [14]. Tatsächlich gehören die bisher bekannten Strukturbeispiele aus der Serie $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 ; $n = 0,2$) alle Typ **D** an [8,15]. Ausnahmen bilden hier zwei Strukturen des Typs **B** für $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ [3,4]. Noch keine strukturellen Erfahrungswerte liegen für Komplexe mit $n = 1,3$ vor.

Die endgültige Zuordnung von **V** zum Strukturtyp **D** erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse [16]. Da deren Ergebnis sich mit einer bereits früher ermittelten Struktur vollkommen deckt [8], weshalb hier auf eine Wiedergabe der Strukturparameter verzichtet wird, wird die Zuordnung der orangenen Verbindung **VI** zum Typ **B** sehr wahrscheinlich. **III** und **IV** sind die ersten nicht symmetrisch aufgebauten Verbindungen aus der Serie $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ ($n = 1-4$). Während **III** den einzigen Mo^{IV} -Komplex in dieser Reihe repräsentiert, wird **IV** aufgrund seiner Farbanalogie zu den ebenfalls braunen Verbindungen *anti*- $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$ [8] und **V** dem Strukturtyp **D** zugeordnet.

Die Komplexe II–VI als Bausteine bei der Clustersynthese

Der Versuch, die Komplexe II–VI mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ umzusetzen, brachte nur von **II** ausgehend ein brauchbares Ergebnis. Als Hauptprodukt bildete sich in 20%

Ausbeute laut FD-Massenspektrum und Elementaranalysen der Dreikerncluster VIII neben geringfügigen Mengen an I. Überraschenderweise enthält das IR-Spektrum von VIII nur mehr Absorptionen im Bereich terminaler CO-Liganden (Tab. 1), das Fehlen der in II vorhandenen starken $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Frequenzen deutet auf den Verlust der SO_3 -Einheit. Auch die Rückbildung von I ist ein Indiz für die Labilität des Thiosulfatliganden in II. Diese Beobachtung findet ihr strukturelles Pendant in einem sehr langen S–S-Abstand (2.168(2) Å) [7]. VIII lässt sich auch aus I und $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ darstellen, begleitet von dem vermutlich cubanartig aufgebauten Komplex VII, der allerdings nicht analysenrein erhalten werden konnte. Der Aufbau von VII und VIII geht aus einem Vergleich mit den isoelektronischen, strukturell gesicherten Clustern $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Fe}(\text{CO})_2$ (XI) und $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ (XII) hervor [17]. Auch der zu VII homologe Mo-Cluster konnte bereits dargestellt werden [17].



III und V lassen sich mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in guten Ausbeuten in die Cluster IX und X überführen, zu VIII analoge Dreikerncluster wurden nicht gefunden. Wie bereits VII lassen sich IX und X als 62-*e* Cluster beschreiben, deren Kern aus einem leicht verzerrten Mo_2Cr_2 -Tetraeder mit fünf Metall–Metall-Bindungen besteht (keine Bindung ist zwischen den beiden Cr-Atomen zu erwarten). Die Addition der 12-*e* Fragmente $\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$ und $\text{Ni}(\text{CO})$ an die potentiellen 38-*e* Vorstufen IA–C ergibt unter Umbildung des Schwefelligandengerüsts, an der auch Redoxvorgänge beteiligt sind (z.B. $\text{S}_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2 \mu_3\text{-S}^{2-}$) die strukturell gesicherten 62-*e* Heterocubane $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_4(\text{CO})_6\text{S}_4$ [17], XII [17] und $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Ni}_2(\text{CO})_2$ [18]. Die Konstruktion von gemischten Oxo/Thio-Heterocubanen folgt somit dem gleichen Prinzip und liefert eine Synthesemethode auch zum gezielten Einbau von Sauerstoffatomen in derartige Cluster.

Bedingt durch ihren strukturellen Aufbau befinden sich die Cluster VII–X in Nachbarschaft zu katalytisch oder biologisch relevanten Molekülen, die sich ^{95}Mo -NMR-spektroskopisch untersuchen lassen. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, erfahren die Mo-Zentren von VII–X im Vergleich zu den Vorstufen II–VI durch die Clusterbildung eine zusätzliche Abschirmung. Hierfür können wohl die Gegenwart von μ_3 -O- bzw. μ_3 -S-Liganden, die auf +3 reduzierte Formalladung der Mo-Atome und deren direkte Verknüpfung mit carbonylreichen Metallzentren verantwortlich gemacht werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von VIII und XI (–133 ppm [9]) zeigt für den trigonal-bipyramidalen Clustertypus mit side-on koordiniertem S_2 -Liganden δ -Werte in einem vergleichbaren Bereich.

Ähnliche, wenngleich höhere δ -Werte als in VIII, sind für IX (–471 ppm) und XII (–506 ppm [9]) charakteristisch. Der δ -Wert von –272 für X legt somit nahe,

dass die Resonanz bei -265 ppm im Spektrum von IX einem μ_3 -O-Mo-Zentrum zuzuordnen ist. Diese Zuordnung steht allerdings im Gegensatz zu allen bisher beobachteten Abschirmtrends für Mo-Komplexe mit terminalen oder verbrückenden Oxo- bzw. Sulfidoliganden [10,11,19].

Diskussion

Schwefelhaltige Übergangsmetallkomplexe reagieren an Luft in der Regel unter Oxidation sowohl verbrückter Mono- als auch verbrückter und endständiger Disulfidliganden, was auch für Natriumperiodat bzw. 3-Chlorperbenzoesäure als Sauerstoffüberträger gilt [20]. Als erstes Beispiel einer Oxygenierung von Metallsulfiden am Metallzentrum wurde die Luftoxidation eines CpTi-Sulfids beschrieben [21]. Auch die Komplexe III–VI tragen die Merkmale einer Reaktion am Metallzentrum, während man sich II durch Addition des Elektrophils SO_3 an einen μ -S-Liganden von I entstanden denken kann. Eine Erklärung für dieses Verhalten bietet die Fähigkeit von IA zur Öffnung seiner Monosulfidbrücken in terminale Sulfidliganden, wobei die Formalladung $+4$ des Metalls erhalten bleibt [6]. Erst der Bruch der Disulfidbrücke mit nachfolgender Einebnung der Mo_2S_2 -Einheit kann formal durch die intramolekulare Redoxreaktion $\text{S}_2^{2-} + 2 \text{Mo}^{\text{IV}} \rightleftharpoons 2 \text{S}^{2-} + 2 \text{Mo}^{\text{V}}$ ausgedrückt werden. Da in den Oxo-Produkten III–VI nur terminale Sauerstoffliganden gefunden werden, liegt die Vermutung nahe, dass die Reaktion von IA mit Luftsauerstoff als reine Substitution terminaler Schwefelliganden mit vorgelagerter Isomerisierung aufgefasst werden kann. In Übereinstimmung hiermit reagieren IB und IC ebenfalls mit O_2 ab. Auch mildere Reaktionsbedingungen durch den Einsatz von 3-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemperatur ändern nichts an der für die Reaktion von I mit O_2 charakteristischen Produktverteilung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Luftausschluss und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte an Varian EM 360-L bzw. Bruker WM 250 Geräten. Die ^{95}Mo -NMR-Spektren wurden an einem Bruker WM 250 Gerät gegen Na_2MoO_4 als externer Referenz gemessen [9]. Die Elementaranalysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien der Fakultät Chemie-Pharmazie der Universität Regensburg (C,H) und den Analytischen Laboratorien Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Malissa & Reuter, D-5250 Engelskirchen (S,O) durchgeführt. Sie finden sich mit den Ausbeuten und weiteren Eigenschaften in Tab. 3 zusammengefasst.

Luftoxidation von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (IA)

Eine Lösung von 1,33 g (2,25 mmol) IA in 100 ml Toluol wird 18 h bei 50°C an Luft gerührt. Der hierbei abgeschiedene rotviolette Niederschlag wird abfiltriert (Aufarbeitung des Filtrats s.u.) und mit 20 ml Et_2O gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in 20 ml CH_2Cl_2 und Filtration über Al_2O_3 (Aktivität II/III), wobei mit CH_2Cl_2 zunächst enthaltene Verunreinigungen ausgewaschen werden. Sodann eluiert man mit Aceton II als rotviolettes Produkt, das aus Aceton/ CH_2Cl_2 5/8 bei -25°C umkristallisiert werden kann.

Tabelle 3

Ausgewählte Eigenschaften, Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe II–X

Summenformel	Farbe	Ausbeute (%)	Molgew. (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
				C	H	S	O
C ₂₀ H ₃₀ Mo ₂ O ₃ S ₅ (II)	rotviolett	17	649 ^a (670.6)	35.99 (35.82)	4.84 (4.51)	25.12 (23.90)	8.07 (7.16)
C ₂₀ H ₃₀ Mo ₂ O ₂ OS ₃ (III)	grün	12	566 ^b (574.5)	42.10 (41.81)	5.05 (5.26)	16.68 (16.74)	
C ₂₀ H ₃₀ Mo ₂ OS ₃ (IV)	braun	5.3	566 ^b (574.5)	41.60 (41.81)	5.75 (5.26)	17.38 (16.74)	
C ₂₀ H ₃₀ Mo ₂ O ₂ S ₂ (V)	braun	6.7	550 ^b (558.5)	42.52 (43.01)	5.31 (5.42)		
C ₂₀ H ₃₀ Mo ₂ O ₂ S ₂ (VI)	orange	7.3	550 ^b (558.5)	42.90 (43.01)	5.39 (5.42)		
C ₂₆ H ₃₀ Cr ₂ Mo ₂ O ₆ S ₄ (VII)	grün	9.8	– (862.6)				
C ₂₃ H ₃₀ CrMo ₂ O ₃ S ₄ (VIII)	rotviolett	15	720 ^c (726.6)	38.08 (38.01)	4.55 (4.16)	17.60 (17.65)	
C ₂₆ H ₃₀ Cr ₂ Mo ₂ O ₇ S ₃ (IX)	grün	46	835 ^a (846.6)	36.93 (36.89)	3.64 (3.57)	10.90 (11.36)	13.32 (13.23)
C ₂₆ H ₃₀ Cr ₂ Mo ₂ O ₈ S ₂ (X)	braun	32	827 ^a (830.5)	37.57 (37.60)	3.71 (3.64)	7.13 (7.72)	

^a Osmometrisch in CHCl₃. ^b 70 eV-Massenspektrum (Gerät Varian CH5) bzgl. ⁹²Mo. ^c FD-Massenspektrum (Gerät Varian 311A) bzgl. ⁹²Mo (aus Aceton bzw. Toluol).

Das Filtrat wird konzentriert und an SiO₂ (Säule 22 × 3.5 cm, Kieselgel 60 der Firma Merck, Zeitdauer ca. 8 h) chromatographiert. Mit Toluol/Et₂O (10/1) lassen sich zunächst eine braungüne und eine orange Zone eluieren. Durch wiederholte Chromatographie der braungünen Zone unter den obigen Bedingungen, aber mit Toluol/Et₂O (100/1) als Eluens, lassen sich nacheinander eine braune (IV), grüne (III) und wieder braune (V) Zone isolieren. Die zweite, orange Zone wird ebenso behandelt, wobei mit Toluol/Et₂O (100/1) zunächst sehr schwach gefärbte Zonen ausgewaschen werden, bis VI mit Toluol/Et₂O (10/1) als orange Zone eluiert werden kann.

Reaktionen von I bzw. II mit (CO)₅Cr(THF)

335 mg (0.50 mMol) II werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit einer Lösung von 0.50 mMol (CO)₅Cr(THF) in 200 ml THF vereinigt und 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und an Al₂O₃ (Akt. II/III) mit Toluol/Aceton (100/1) chromatographiert. Dabei eluiert man zuerst eine grünbraune Zone, sodann eine blaue Zone, die laut spektroskopischem Befund I (ca. 50 mg) enthält. Die Reinigung der ersten Zone erfolgt durch Chromatographie an SiO₂ mit Toluol/Pentan (1/1). VIII wird als rotbraune Zone in 20% Ausbeute isoliert, vorlaufende schwach gefärbte Zonen werden verworfen. Die Umkristallisation erfolgt aus Toluol/Pentan (1/1).

Die Umsetzung von I mit (CO)₅Cr(THF) erfolgt nach dem gleichen Schema, bei der abschliessenden Chromatographie mit Toluol/Pentan (1/1) wird VII als erste, braune Zone eluiert, gefolgt von rotbraunem VIII. Die Ausbeuten sind in Tab. 3 enthalten.

Darstellung von $Cp_2^*Mo_2Cr_2(CO)_6OS_3$ (IX)

Die Lösung von 90 mg (0.35 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ [22] in 30 ml CH_3CN wird bei Raumtemperatur zur hellgrünen Lösung von 160 mg (0.28 mmol) $Cp_2^*Mo_2OS_3$ in 30 ml Toluol zugetropft. Nach 0.5 h Reaktionsdauer entzieht man der orangebraunen Mischung das Lösungsmittel, löst das Rohprodukt in 4 ml Toluol und chromatographiert an SiO_2 (Säule 10×2 cm). IX wird mit Toluol als braungüne Zone eluiert. Umkristallisation erfolgt aus Toluol/Pentan (5/1).

Darstellung von $Cp_2^*Mo_2Cr_2(CO)_6O_2S_2$ (X)

Zur orangen Lösung von 557 mg (1.0 mmol) $Cp_2^*Mo_2O_2S_2$ in 70 ml Toluol wird eine Lösung aus 280 mg (1.08 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ [22] in 70 ml CH_3CN getropft und anschliessend noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels löst man das schwarzbraune Rohprodukt in 10 ml Toluol/ CH_2Cl_2 -Gemisch (1/1) und chromatographiert an SiO_2 (Säule: 40×3 cm). Mit Toluol eluiert man eine dunkelbraune breite Zone, die zur weiteren Reinigung einer nochmaligen Chromatographie an SiO_2 /Toluol unterworfen wird. Die Umkristallisation aus Toluol bei $-25^\circ C$ ergibt dunkelbraune verwachsene Bälkchen.

Literatur

- 1 J. Wachter, J. Coord. Chem. B., 15 (1987) 219.
- 2 M. Herberhold, W. Kremnitz, U. Thewalt, A. Razavi und H. Schöllhorn, Angew. Chem., 97 (1985) 603; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 601.
- 3 M. Cousins und M.L.H. Green, J. Chem. Soc., 1964, 1567; C. Couldwell und K. Prout, Acta Crystallogr., B34 (1978) 933.
- 4 H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot und J.-F. Petignani, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 327.
- 5 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, Angew. Chem., 96 (1984) 364; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 383; W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und T. Zahn, Angew. Chem., 96 (1984) 498; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 515.
- 6 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, Organometallics, 1 (1982) 1107.
- 7 H. Brunner, U. Klement, J. Pfauntsch und J. Wachter, Angew. Chem., 99 (1987) 268; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 230.
- 8 M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, M.C. VanDerveer und R.C. Haltiwanger, Inorg. Chem., 20 (1981) 3064.
- 9 C.G. Young, M. Minelli, J.H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann und J. Wachter, Polyhedron, 5 (1986) 407.
- 10 M. Minelli, J.H. Enemark, K. Wieghardt und M. Hahn, Inorg. Chem., 22 (1983) 3952.
- 11 K. Wieghardt, M. Guttman, P. Chaudhuri, W. Gebert, M. Minelli, C.G. Young und J.H. Enemark, Inorg. Chem., 24 (1985) 3151; S.F. Gheller, T.W. Hambley, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor, M.R. Snow und A.G. Wedd, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1527.
- 12 D.L. DuBois, W.K. Miller und M. Rakowski DuBois, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3429.
- 13 T. Chandler, D.L. Lichtenberger und J.H. Enemark, Inorg. Chem., 20 (1981) 75.
- 14 J.M. Newsam und T.R. Halbert, Inorg. Chem., 24 (1985) 491 und dort zit. Lit.
- 15 D.L. Stevenson und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3721; W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Liu, G. Thiel und W. Beck, Chem. Ber., 115 (1982) 1682.
- 16 B. Nuber und M.L. Ziegler, unveröffentlicht.
- 17 H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 97 (1985) 22; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 133.
- 18 M.D. Curtis und P.D. Williams, Inorg. Chem., 19 (1983) 2661.
- 19 O. Lutz, A. Nolle und P. Kroneck, Z. Naturforsch. A, 32 (1977) 505; S.F. Gheller, P.A. Gazzana, A.F. Masters, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor, A.G. Wedd, J.R. Rodgers und M.R. Snow, Inorg. Chim. Acta, 54 (1981) L131.
- 20 Eine Zusammenfassung des derzeitigen Kenntnisstandes findet sich bei M. Herberhold und B. Schmidkonz, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 35.
- 21 G.A. Zank, C.A. Jones, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, Inorg. Chem., 25 (1986) 1886.
- 22 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 2020.