

**METHYLIERUNG EINES SCHWEFELREICHEN
 DIMOLYBDÄNKOMPLEXES: DARSTELLUNG, TRENNUNG
 UND CHARAKTERISIERUNG VON $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-SCH_3)_2(\mu-S)_2$
 IN ZWEI ISOMEREN FORMEN**

HENRI BRUNNER, WALTER MEIER, JOACHIM WACHTER*,

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

PAUL WEBER, MANFRED L. ZIEGLER,

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 280,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

JOHN H. ENEMARK und CHARLES G. YOUNG

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

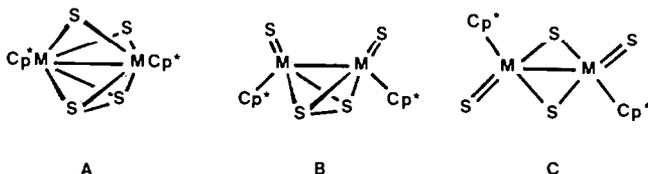
(Eingegangen den 24. Februar 1986)

Summary

The methylation reaction of $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ (Ia) leads to two isomers of composition $(C_5Me_5)_2Mo_2(SMe)_2S_2$ (IVa and IVb) which were separated by column chromatography. As an intermediate product of this reaction the iodine-containing adduct $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4I_2$ is formed. All compounds were investigated by means of 1H and ^{95}Mo NMR spectroscopy as well as by an X-ray structure analysis in the case of IVa. Thus, the SCH_3 ligands in IV are found to be arranged in a *trans* position. As a further result a cleavage of the η^2 -disulfur bridge, originally present in Ia, has been found to occur in the second step of the reaction sequence.

Zusammenfassung

Die Methylierungsreaktion von $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ (Ia) führt zu zwei Isomeren der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2(SMe)_2S_2$ (IVa und IVb), die durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Als ein Zwischenprodukt dieser Reaktion bildet sich das Iod enthaltende Addukt $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4I_2$. Alle Verbindungen wurden 1H - und ^{95}Mo -NMR-spektroskopisch untersucht, von IVa wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Demnach sind die SCH_3 -Liganden in IV in *trans*-Position angeordnet. Als weiteres Ergebnis wurde eine Spaltung der ursprünglich in Ia vorhandenen η^2 -Dischwefelbrücke im zweiten Schritt der Reaktionsfolge gefunden.



SCHEMA 1

Einleitung

Die Reaktivität schwefelreicher Di(cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe) wird durch den variablen Satz an Schwefelliganden geprägt, der seinerseits von der Natur des Metalls abhängt. Beispielhaft hierfür ist die Reaktionsvielfalt gegenüber ungesättigten organischen Molekülen sowie Metallcarbonylen [1]. Diese allgemeine Eigenschaft ist beim Komplex $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ (I) mit der Existenz dreier Isomere A–C gepaart (Schema 1), die ineinander umwandelbar sind [2,3]. Deren elektrophile Methylierung gelingt nur an Ia, das durch eine Disulfid- und zwei Monosulfidbrücken gekennzeichnet ist. Dabei sind letztere eindeutig nukleophiler, erlauben jedoch die Addition von nur einem Äquivalent Methyljodid [4]. Andererseits besitzen vor allem *cis*-ständige μ -S-Liganden auch elektrophile Eigenschaften [5]. Eine schonende Einführung von zwei Methylgruppen bei gleichzeitigem Erhalt der η^2 -S₂-Brücke sollte dagegen durch Addition von MeLi an ein Dikation von Ia möglich sein. Gemäss Hinweisen aus cyclovoltammetrischen Messungen [6] sollte eine derartige Zwischenstufe durch Oxidation der Komplexe I mittels Iod synthetisierbar sein.

Ergebnisse

Präparatives

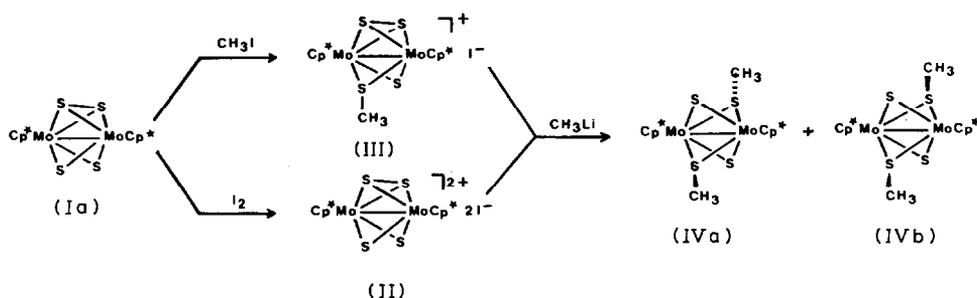
Versetzt man eine dunkelblaue Lösung von Ia in Toluol mit der äquimolaren Menge Iod, so fällt nach kurzer Zeit der grüne Komplex II aus. Der nur in CH₂Cl₂ gut lösliche Komplex liefert zwar keine exakt reproduzierbaren C–H-Analysen, sie streuen jedoch deutlich um eine Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4I_2$.

TABELLE 1

NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE I–IV (δ -Werte in ppm)

| | δ (¹ H) ^a | | δ (⁹⁵ Mo) ^b |
|-----|---|-------------------|---|
| | SCH ₃ | CH ₃ | |
| Ia | | 2.21 | 440 (110) |
| Ib | | 2.01 | 756 (20) |
| II | | 2.35 | 362 (140) |
| III | 1.33 | 2.33 ^c | 382 (106) |
| IVa | 0.93 | 2.29 | 788 (70) |
| IVb | 1.06 | 2.26 | 791 (80) |
| V | | 2.86 ^d | 275 (160) ^d |

^a CDCl₃-Lösung, i-TMS, alle Signale Singulets; Geräte Varian T-60 bzw. Bruker WH 250. ^b CH₂Cl₂-Lösung; in Klammern: Linienbreite in Hz. ^c Es liegen nur die ¹H-Werte des PF₆-Salzes vor [4]. ^d Aceton-d₆- bzw. Acetonlösung.



SCHEMA 2

In den Massenspektren nach der Felddesorptionsmethode ist als dominierendes Ion $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4^+$ enthalten. II ist auffallend wenig in polaren Lösungsmitteln löslich, auch ein Austausch von Iodid gegen Hexafluorophosphat lässt sich nicht bewerkstelligen. Die Abstraktion beider Halogenatome gelingt erst mit $AgBF_4$ in CH_2Cl_2 -Lösung, was zu einem braunen Produkt der Zusammensetzung $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_5](BF_4)_2$ (V) führt. Bildungsweise und Struktur dieser Verbindung sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

II kann auch ausgehend von Ib synthetisiert werden. Diese Reaktion kann sogar IR-spektroskopisch verfolgt werden, da die starken Absorptionen der terminalen S-Liganden von Ib bei 485 cm^{-1} verschwinden. II reagiert mit zwei Äquivalenten Methylithium zu einem rotbraunen Isomerengemisch IV, das sich durch sorgfältige Chromatographie an SiO_2 in seine beiden Komponenten auftrennen lässt. Mit Hilfe der 1H -NMR-Resonanzen ihrer CH_3 - bzw. SCH_3 -Protonen (Tab. 1) lässt sich das Bildungsverhältnis IVa/IVb zu ca. 60/40 bestimmen sowie die isomere Reinheit der getrennten Komplexe verfolgen. In etwa das gleiche Isomerenverhältnis erhält man auch durch sukzessive Umsetzung von I mit MeI [4] und MeLi (Schema 2).

Röntgenstrukturanalyse von *trans, anti*-(C_5Me_5)₂Mo₂(SMe)₂S₂ (IVa)

Zwar ermöglichen die 1H - und ^{95}Mo -NMR-Spektren eine Unterscheidung der beiden Isomeren, liefern aber ebensowenig wie die IR-Spektren Hinweise auf Stereochemie und Natur der Liganden. Aus diesem Grund wurde von dem dominierenden Isomeren IVa eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. IVb lieferte dagegen keine geeigneten Kristalle. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung von IVa; die Atomparameter sowie wesentliche Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Die Struktur von IVa ist charakterisiert durch zwei Methylthiolatgruppen, die überraschenderweise in *trans*-Position um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet sind. Die ursprünglich vorhandene η^2 -S₂-Brücke ist somit verlorengegangen. Aus diesem Grund gleicht IVa in seiner Stereochemie dem aus $(MeC_5H_4)_2Mo_2(SH)_2S_2$ und MeSH zugänglichen Komplex $(MeC_5H_4)_2Mo_2(\mu-SMe)_2(\mu-S)_2$ [7]. Abgesehen von einer geringfügigen Verkürzung des Mo-Mo'-Abstandes um 0.01 Å sind die Bindungslängen und -winkel des Molybdän-Schwefelgerüsts beider Komplexe nahezu gleich. Die Bindungsparameter der Pentamethylcyclopentadienylringe entsprechen denjenigen von vergleichbaren Systemen [2,8]. Mit $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$, $(MeC_5H_4)_2Mo_2(SMe)_2S_2$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2(SMe)_2S_2$

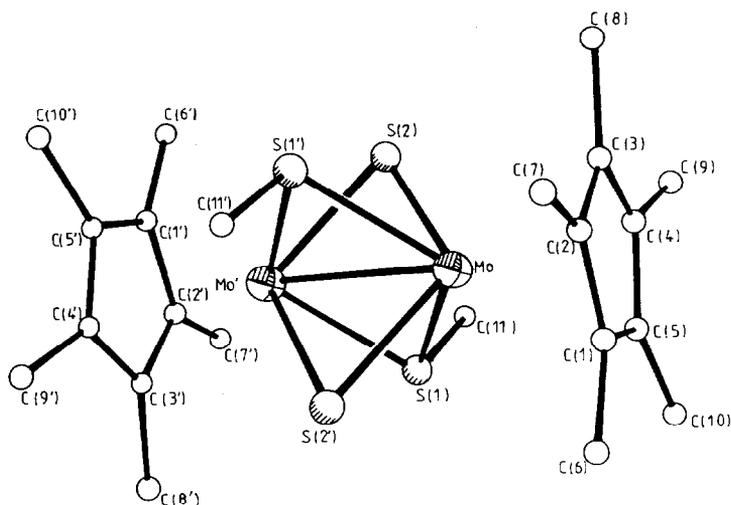


Fig. 1. Molekülstruktur von *trans, anti*-(C₅Me₅)₂Mo₂(SMe)₂S₂ (IVa) (ORTEP-Zeichnung).

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON *trans,anti*-(C₅Me₅)₂Mo₂(SMe)₂S₂ (IVa)

| Atom | x | y | z |
|-------|------------|------------|------------|
| Mo | 0.09527(7) | 0.55878(4) | 0.57606(5) |
| S(1) | 0.1403(3) | 0.5179(2) | 0.3663(2) |
| S(2) | -0.1612(3) | 0.5994(2) | 0.4271(2) |
| C(1) | 0.349(1) | 0.5935(5) | 0.7384(7) |
| C(2) | 0.210(1) | 0.6179(5) | 0.7845(7) |
| C(3) | 0.117(1) | 0.6897(5) | 0.7041(7) |
| C(4) | 0.200(1) | 0.7091(5) | 0.6083(7) |
| C(5) | 0.342(1) | 0.6497(5) | 0.6294(7) |
| C(6) | 0.483(1) | 0.5217(6) | 0.7977(8) |
| C(7) | 0.175(1) | 0.5812(7) | 0.9062(7) |
| C(8) | -0.029(1) | 0.7400(7) | 0.7240(9) |
| C(9) | 0.158(1) | 0.7862(6) | 0.5150(8) |
| C(10) | 0.474(1) | 0.6513(6) | 0.5617(8) |
| C(11) | 0.080(1) | 0.6103(6) | 0.6421(8) |

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) FÜR *trans,anti*-(C₅Me₅)₂Mo₂(SMe)₂S₂ (IVa)

| | | | |
|------------------------|----------|----------------|----------|
| Mo–Mo' | 2.573(1) | S(1)–Mo–S(1') | 117.6(1) |
| Mo–S(1) | 2.479(2) | S(1)–Mo–S(2) | 77.2(1) |
| Mo–S(1') | 2.486(2) | S(1')–Mo–S(2) | 70.0(1) |
| Mo–S(2) | 2.350(2) | S(2)–Mo–S(2') | 113.7(1) |
| Mo–S(2') | 2.358(2) | Mo–S(1)–Mo' | 62.4(1) |
| Mo–C _{Mittel} | 2.35(2) | Mo–S(2)–Mo' | 66.3(1) |
| S(1)–C(11) | 1.832(9) | Mo–S(1)–C(11) | 113.3(3) |
| | | Mo'–S(1)–C(11) | 115.6(3) |

sind nunmehr drei Mo^{IV}-Komplexe mit nahezu gleichem Ligandensatz strukturell charakterisiert. Allen gemeinsam ist ein relativ kurzer Mo–Mo-Abstand im Grenzbereich zwischen Mo–Mo-Einfach- und -Doppelbindung sowie Mo–S-Abstände, die unter der Summe der Kovalenzradien von Mo und S liegen [9].

Strukturkorrelationen mit Hilfe von ⁹⁵Mo-NMR-Spektren

Mit Hilfe der ⁹⁵Mo-NMR-Spektroskopie lässt sich der strukturelle Einfluss der Schwefelliganden auf das Zentralmetall ausgezeichnet beobachten [10]. Insofern sollte eine Korrelation der röntgenographisch bestimmten Strukturen von Ia und IVa mit den ⁹⁵Mo-NMR-Spektren der Komplexe I–V (Tab. 1) Rückschlüsse auf die Natur des Zwischenprodukts II ermöglichen. Aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen von IVa und IVb lassen sich für IVb ebenfalls *trans*-Thiolatgruppen annehmen, die jedoch *syn*-ständig angeordnet sein dürften. Ähnliche δ -Werte werden auch für die beiden Isomeren von (C₅Me₅)₂Mo₂(μ -SH)₂(μ -S)₂, denen ähnliche Strukturen zugeordnet werden, gefunden [10]. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von I und IV zeigt, dass die Öffnung der Dischwefelbrücke in I die Bildung zweier entschirmender Monoschwefelbrücken nach sich zieht. In die gleiche Größenordnung wie Ia (440 ppm) fallen die für II (362 ppm) und III (382 ppm) registrierten δ -Werte. Hieraus folgt, dass die Disulfidbrücke erst im zweiten Teil der Reaktionssequenz I → II, III → IV abgebaut wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss und unter Verwendung von trockenen, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte an Varian T-60 bzw. Bruker WM 250 Geräten. Die ⁹⁵Mo-NMR-Spektren wurden an einem Bruker WM 250 Gerät gegen Na₂[MoO₄] als externer Referenz gemessen [10].

Die Komplexe I und III wurden nach bereits beschriebenen Verfahren erhalten [2,4].

Darstellung von (C₅Me₅)₂Mo₂S₄I₂ (II)

Die dunkelblaue Lösung von Ia (293 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 126 mg (0.5 mmol) Iod in 10 ml Toluol versetzt. Die nach kurzer Zeit ausfallenden grünen Kristalle werden filtriert und mit Ether gewaschen. Ausbeute 315 mg (74%). Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O (6/1) gibt ein dunkelgrünes Kristallpulver.

Felddesorptionsmassenspektrum (aus Acetonlösung, Gerät Varian 311-A): (C₅Me₅)₂Mo₂S₄⁺ = 582 (bez. auf ⁹²Mo).

Darstellung von (C₅Me₅)₂Mo₂(SCH₃)₂S₂ (IV)

Weg A. Zu einer Lösung von 254 mg (0.3 mmol) II in 50 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 0.6 mmol einer etherischen CH₃Li-Lösung (1.6 mg in 10 ml THF). Während 17 h Rühren bei Raumtemperatur wechselt die Farbe langsam von dunkelgrün nach rotbraun. Nach Konzentrieren auf 10 ml wird an SiO₂ (70–230 mesh, Säule 30 × 4 cm, Wasserkühlung) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man zunächst den rotbraunen Komplex IVa (79 mg, 43%) und knapp darauf den orangen Komplex IVb (52 mg, 28%). Beide Verbindungen lassen sich aus Toluol/Et₂O (2/1) umkristallisieren.

Elementaranalyse IVa: Gef.: C, 42.82; H, 5.65; S, 20.48. $C_{22}H_{36}Mo_2S_4$ (620.6) ber.: C, 42.57; H, 5.85; S, 20.66%. Molmasse 612 (70 eV-MS; bzgl. ^{92}Mo).

IVb: Gef.: C, 42.82; H, 6.04. $C_{22}H_{36}Mo_2S_4$ (620.6) ber.: C, 42.57; H, 5.85%.

Weg B. Eine Lösung von 70 mg (0.12 mmol) III in 20 ml THF wird mit dem doppelten Überschuss an CH_3Li umgesetzt (Raumtemperatur, 16 h). Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt wie unter A beschrieben. Die isolierten Komplexe (IVa/IVb \approx 70/30) gleichen in ihren spektroskopischen Eigenschaften IVa bzw. IVb.

Darstellung von $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_5](BF_4)_2$ (V)

421 mg (0.05 mmol) II werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 194 mg (1.0 mmol) $AgBF_4$ versetzt. Nach 30 min Rühren wird von AgI abfiltriert. Das rotbraune Filtrat wird bis zum Erscheinen der ersten Kristalle eingengt, mit der halben Menge Et_2O versetzt und bei $-25^\circ C$ der Kristallisation überlassen. Rohausbeute 303 mg (69%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 28.34; H, 3.83; S, 18.52. $C_{20}H_{30}Mo_2S_5B_2F_8 \cdot CH_2Cl_2$ (881.2) ber.: C, 28.62; H, 3.66; S, 18.19%. Molmasse 614 (FD-MS aus Aceton; bzgl. ^{92}Mo ; entspricht $(C_5Me_5)_2Mo_2S_5^+$).

Röntgenographische Daten von Komplex IVa

Kristallgröße: $0.15 \times 0.2 \times 0.25$ mm; Habitus: stäbchenförmig; d (röntg.) 1.65 Mg m^{-3} ; $F(000)$ 632; monoklines Kristallsystem: Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: a 8.328(3), b 14.483(5), c 10.834(4) Å; β $106.80(3)^\circ$; V 1250.94 \AA^3 , $Z = 2$; linearer Absorptionskoeffizient: μ 13.08 cm^{-1} ; systematische Auslöschungen: $h0l$ (für $h + l = 2n$), $0k0$ (für $k = 2n$); 2811 vermessene Reflexe, davon 2539 voneinander unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ (Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer; $Mo-K_\alpha$ -Strahlung, λ 0.71069 Å; Messbereich: $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$); Patterson-(Mo, S) und Fourier-Methoden, Verfeinerung bis $R(\text{isotrop}) = 0.0815$; $R(\text{anisotrop})$; 0.0556; $R_w = 0.0496$.

Dank

Wir danken der Abteilung für Massenspektrometrie der Universität Regensburg für die massenspektroskopischen Untersuchungen. J.H.E. dankt dem US Department für Agrikultur für Forschungsmittel.

Literatur

- 1 Eine Übersicht über $Cp_2M_2S_4$ -Komplexe und deren Reaktivität findet sich in: J. Wachter, J. Coord. Chem. Sect. B., im Druck.
- 2 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 3 A.E. Bruce, D.R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3433.
- 4 H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 183.
- 5 C.J. Casewitt, R.C. Haltiwanger, J. Noordik und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 4 (1985) 119.
- 6 Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 M. Rakowski DuBois, M.C. VanDerveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7456.
- 8 J.G. Riess, U. Klement und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 215.
- 9 E. Guggolz, Dissertation, Universität Heidelberg 1984.
- 10 C.G. Young, M. Minelli, J.H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann und J. Wachter, *Polyhedron*, im Druck.