

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) C11–C16
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22733PC

Preliminary communication

Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

XXVI *. Synthese und Struktur von zweikernigen Molybdän-Thioketen-Komplexen

Wolfram Ziegler, Detlev Wormsbächer und Ulrich Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Februar 1992)

Abstract

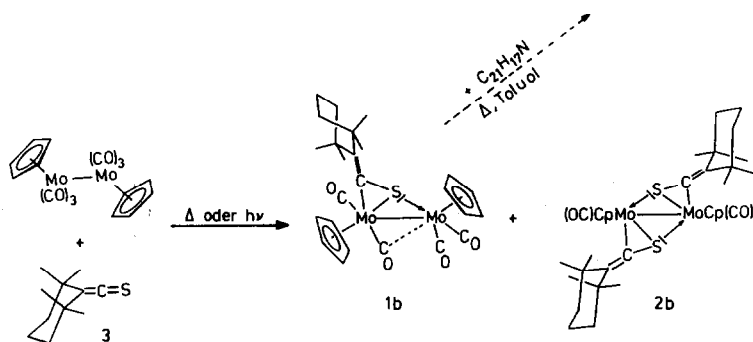
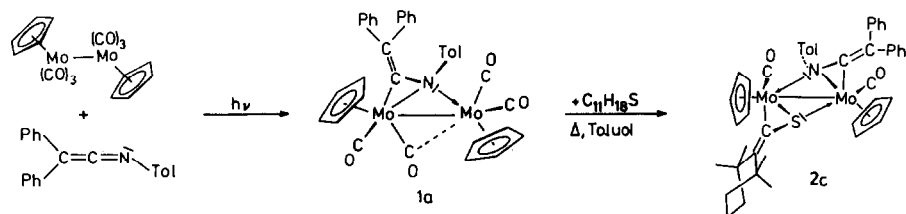
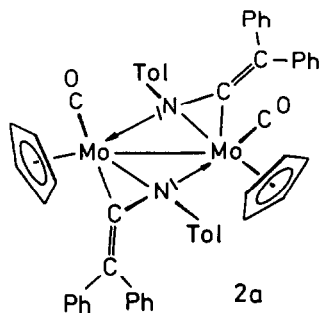
The thioketene $C_{11}H_{18}S$ (**3**) reacts with $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2]$ to give the complex $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(C_{11}H_{18}S)]$ (**1b**). A mixed thioketene-ketenimine-Mo-complex (**2c**) was synthesized by reaction of the ketenimine complex **1a** with the thioketene $C_{11}H_{18}S$ (**3**). The structures of **1b** and **2c** were determined by X-ray diffraction studies.

Die Carbonyl-cyclopentadienyl-Mo-Komplexe $[Mo_2(CO)_6(C_5H_5)_2]$ und $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2]$ reagieren mit *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin zu zweikernigen Molybdänkomplexen mit verbrückenden Keteniminliganden (**1a**, **2a**) [2]. Wir fanden nun, daß das stabile Dialkylthioketen $C_{11}H_{18}S$ (**3**) mit $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2]$ zum Additionsprodukt $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(C_{11}H_{18}S)]$ (**1b**) reagiert. Nebenprodukt ist ein Komplex $[Mo_2(CO)_2(C_5H_5)_2(C_{11}H_{18}S)_2]$ (**2b**) mit zwei verbrückenden Thioketenliganden. Die Synthese eines gemischten Thioketen-Ketenimin-Mo-Komplexes (**2c**) gelang uns durch Umsetzung des Ketenimin-Komplexes **1a** mit dem Thioketen **3**. Bei umgekehrter Reaktionsfolge (Umsetzung des Thioketenkomplexes **1b** mit Ketenimin) konnte der gemischte Komplex **2c** nur in Spuren erhalten werden.

Von den beiden Komplexen **1b** und **2c** wurden die Strukturen röntgenographisch bestimmt.

Correspondence to: Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, Deutschland.

* XXV. Mitteilung siehe Ref. 1.



Röntgenographische Untersuchungen *

Einkristalle von **1b** und **2c** wurden durch Abkühlen von Toluol/Hexan- (**1b**) bzw. Ether/Methanol-Lösungen (**2c**) erhalten.

Kristalldaten von 1b. $C_{25}H_{28}Mo_2O_4S$, Kristallgröße $0.5 \times 0.35 \times 0.05 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Pbc2_1$, a 761.9(3), b 2335.4(8), c 2829.7(9) pm, V $5035(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $d_{\text{ber.}} = 1.63 \text{ g cm}^{-3}$; μ 9.9 cm^{-1} .

Kristalldaten von 2c. $C_{44}H_{45}Mo_2NO_2S$, Kristallgröße $0.2 \times 0.45 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$, a 1495.9(1), b 1501.8(2), c 1802.9(2) pm, β $108.12(1)^\circ$, V $3849(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$; μ 6.6 cm^{-1} .

* Die vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-56096 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

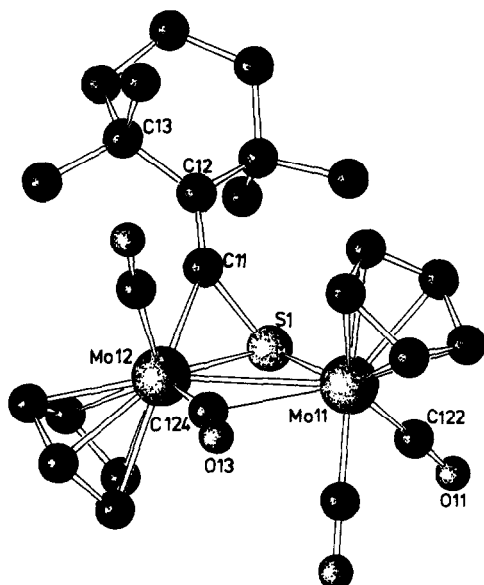


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 1b.

Für Komplex 1b wurden 3310, für Komplex 2c 4704 symmetrie-unabhängige, signifikante Reflexe registriert ($F_o > 4\sigma(F_o)$, Mo- K_α -Strahlung). Beide Strukturen wurden durch Patterson- und Fourier-Rechnungen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H) verfeinert [3]. Die abschließenden R-Werte betragen für 1b: $R = 0.061$ ($R_w = 0.055$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2]^{-1}$), für 2c: $R = 0.041$ ($R_w = 0.036$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2]^{-1}$). Die Figuren 1 und 2 zeigen SCHAKAL-Darstellungen der Moleküle [4], in Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Die asymmetrische Einheit des Komplexes 1b wird von zwei unabhängigen Molekülen gebildet, die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Molekülstruktur ähnelt stark der des Ketenininkomplexes 1a. Deutlichere Abweichungen werden lediglich für die Länge der Mo–Mo-Einfachbindung (312.0(2) bzw. 314.3(2) pm für 1b, 304.0(1) pm für 1a) und für die Abstände Molybdän–Heteroallen beobachtet (vergl. Mo2–C1: 220(2) bzw. 224(2) pm für 1b, 213.6(7) pm für 1a [2]). Auch die "Knickwinkel" E–C1–C2 der Heteroallene sind signifikant verschieden (128(2) bzw. 132(2)° für 1b, 137.5(7)° für 1a).

Komplex 1b ist mit Thioketon- und Thioester-Komplexen des Molybdäns verwandt, die ebenfalls eine η^1, η^2 -verbrückende Thiocarbonylgruppierung besitzen [5].

Verbindung 2c ist das erste Beispiel eines Heteroallenenkomplexes mit zwei unterschiedlichen Heteroallenen im Molekül. Das Stickstoff- sowie das Schwefelatom verbrücken leicht asymmetrisch die Mo–Mo-Bindung, während das Kohlenstoffatom der C=E-Bindung an unterschiedliche Mo-Atome gebunden ist. Beide Heteroallene wirken als Vierelektronen-Donatoren. Die Mo–Mo-Einfachbindung ist mit 282.7(1) pm recht kurz. Ein noch kürzerer Mo–Mo-Abstand tritt im Komplex 2a auf (279.4(1) pm) [2], dessen Molekülstruktur der des hier beschriebenen

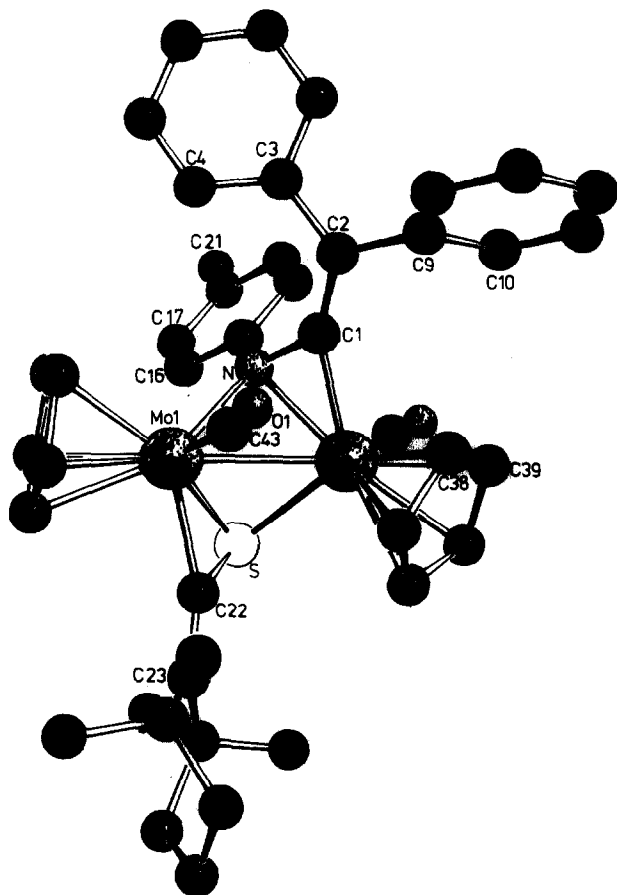


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 2c.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 1b und 2c

1b					
Mo1-Mo2	312.0(2)	314.3(2)	Mo1-S	241.4(5)	242.8(5)
Mo2-S	238.9(5)	239.9(5)	Mo2-C1	220(2)	225(2)
C1-S	177(2)	176(2)	C1-C2	136(3)	131(3)
S-C1-C2	128(2)	132(2)	Mo2-C24-O3	163(2)	159(2)
2c					
Mo1-Mo2		282.7(1)	Mo2-S		248.8(1)
Mo1-S		242.0(2)	Mo1-C22		216.1(6)
C22-S		178.6(5)	C22-C23		133.3(8)
Mo1-N		221.6(4)	Mo2-N		216.0(4)
Mo2-C1		208.3(6)	C1-N		140.4(6)
C1-C2		134.4(8)	C15-N		144.8(6)
S-C22-C23		127.8(4)	N-C1-C2		133.1(5)

nen Komplexes sehr ähnlich ist. Die "Knickwinkel" N1–C1–C2 (133.1(5)°) und S–C22–C23 (127.8(4)°) der koordinierten Heteroallene sind deutlich verschieden. Für den Keteniminliganden wird aber fast der gleiche Wert gefunden wie im Bis(ketenimin)-Komplex **2a** [2].

Verbindungen mit zwei gleichen verbrückenden Heteroallenliganden wurden von uns schon häufiger synthetisiert [2,6].

Experimenteller Teil

Synthese von 1b. Unter N₂-Schutz wird 1.00 g (2.04 mmol) (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₆ in 25 ml Toluol 29 h unter Rückfluß erwärmt (Bildung von (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄). Bei 20°C wird dann 1 ml (5.48 mmol) vom Thioketen **3** hinzugegeben und 2 d gerührt. Danach wird an 10 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel läßt sich zunächst etwas unumgesetztes Thioketen und wenig grünes **2b** abtrennen. Danach wird mit Toluol/Hexan 1:10 unumgesetztes (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₆ als rote Zone eluiert und dann mit Toluol/Hexan 1:1 Komplex **1b** als grüne Zone. Der Komplex **1b** wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert (schwarze Kristalle). Ausb. 480 mg (0.78 mmol; 38%). Elementaranalyse: Gef. C, 48.8; H, 4.7; Mo, 30.8; S, 5.1. C₂₅H₂₈Mo₂O₄S (616.4) ber. C, 48.7; H, 4.6; Mo, 31.1; S, 5.2%. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 1964, 1927, 1887, 1826 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.32 (s, C₅H₅), 5.06 (s, C₅H₅); 1.71–1.55 (m, 3CH₂); 1.40 (s, 2CH₃), 1.31 (s, CH₃), 1.13 (s, CH₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): 246.9 (CO), 239.0 (CO), 238.7 (CO), 235.9 (CO); 160.4 (C1), 154.5 (C2); 94.8 (C₅H₅), 93.9 (C₅H₅); 40.1, 38.1, 37.5, 36.3, 34.2, 32.7, 29.3, 28.5, 16.2 ppm.

2b: IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1976, 1909. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.42 (s, C₅H₅); 1.60–1.38 (m, 3CH₂); 1.06 (s, 2CH₃), 0.87 (s, 2CH₃). Bei photochemischer Reaktionsführung ergeben sich deutlich schlechtere Ausbeuten.

Synthese von 2c. Unter N₂-Schutz wird eine Lösung von 0.17 g (0.23 mmol) **1a** in 30 ml Toluol auf 90°C erwärmt und mit 0.07 g (0.38 mmol) Thioketen **3** versetzt. Anschließend erwärmt man 45 min unter Rückfluß. Nach Einengen der Lösung wird an 10 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Hexan läuft zunächst eine schwache Zone eines Nebenprodukts von der Säule, danach wird mit Toluol/Hexan 1:1 Komplex **2c** als grünbraune Produktzone eluiert. Die Substanz fällt zumeist in zwei Konformeren an, die sich in der Lage der CO-Banden im IR-Spektrum unterscheiden. Nach Umkristallisation aus Toluol/Hexan bzw. Ether/Hexan erhält man meist nur eines der beiden Konformeren. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall des Konformeren II benutzt. Ausb. 0.09 g (46%). Elementaranalyse: Gef. C, 63.0; H, 5.6; N, 1.6. C₄₄H₄₅Mo₂NO₂S (843.8) ber. C, 62.6; H, 5.4; N, 1.7%. IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1955, 1869 (Konf. I); 1942, 1893 (Konf. II) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 7.66–6.83 (m, 14 H); 5.22 (s, C₅H₅), 4.45 (s, C₅H₅); 2.24 (s, CH₃); 1.88–1.35 (m, 3CH₂), 1.31, 1.27, 1.24, 1.07 (s, CH₃) ppm.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Ziegler und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 427 (1992) 379.
- 2 T. Sielisch, W. Ziegler und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 359 (1989) 315.

- 3 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 4 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg, 1981.
- 5 H. Alper, N.D. Silavwe, G.I. Birnbaum und F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582; H. Alper, F.W.B. Einstein, R. Nagai, J.-F. Petrigani und A.C. Willis, *J. Organometallics*, 2 (1983) 1291; H. Alper, F.W.B. Einstein, F.W. Hartstock und A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 173.
- 6 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153; D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93; K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 351; K. Seitz, J. Benecke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 247; G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesa-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1921.