

*Journal of Organometallic Chemistry*, 434 (1992) 63–78  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22647

## Einfluß verschiedenartig substituierter Cyclopentadienylliganden auf die Chemie schwefelreicher Organometallkomplexe mit Metallen der 6. Nebengruppe

Henri Brunner, Roland Graßl, Walter Meier, Joachim Wachter

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg  
 (Deutschland)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Januar 1992)

### Abstract

The reaction of the differently substituted cyclopentadienyl complexes  $L_2M_2(CO)_4$  with sulfur is investigated with respect to the ligand L (etmcp = ethyltetramethylcyclopentadienyl, tbcp = t-butylcyclopentadienyl, ipcp = isopropylcyclopentadienyl) and the metal M (Cr, Mo, W). For M = Cr the only isolated product is  $etmcp_2Cr_2S_5$ . For M = Mo three isomers A, D, E of composition  $L_2Mo_2S_4$  (L = ipcp, etmcp) are formed whereas only two isomers (A, D) exist for L = tbcp. Only two isomers (D, E) of composition  $L_2W_2S_4$  are formed in the system  $L_2W_2(CO)_4/S_8$ , a further product is  $L_2W_2(CO)_2S_3$  for L = etmcp. Structural characterisation of all compounds was achieved by IR,  $^1H$ , and  $^{95}Mo$  NMR spectroscopy, whereas the structures of  $syn-etmcp_2M_2(\mu-S)_2S_2$  (M = Mo, W) were determined by X-ray crystallography, the result of which allows the correction of a previous structure assignment. It is further shown that a thermal equilibrium exists between  $L_2Mo_2(\mu,\eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  (A) and  $syn-L_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (D) which depends strongly on the ligands.

### Zusammenfassung

Es wird die Reaktion der verschiedenartig substituierten Cyclopentadienylkomplexe  $L_2M_2(CO)_4$  mit Schwefel in Abhängigkeit vom Liganden L (etmcp = Ethyltetramethylcyclopentadienyl, tbcp = t-Butylcyclopentadienyl, ipcp = Isopropylcyclopentadienyl) und dem Metall M (Cr, Mo, W) untersucht. Für M = Cr läßt sich als einziges Produkt  $etmcp_2Cr_2S_5$  isolieren. Für M = Mo bilden sich drei Isomere A, D, E der Zusammensetzung  $L_2Mo_2S_4$  (L = ipcp, etmcp) bzw. die Isomere A und D für L = tbcp. Im System  $L_2W_2(CO)_4/S_8$  entstehen nur zwei Isomere (D, E) der Zusammensetzung  $L_2W_2S_4$  und zusätzlich  $L_2W_2(CO)_2S_3$  für L = etmcp. Neben der Charakterisierung der Komplexe durch IR-,  $^1H$ - und  $^{95}Mo$ -NMR-Spektroskopie werden die Strukturen von  $syn-etmcp_2M_2(\mu-S)_2S_2$  (M = Mo, W) durch

Correspondence to: Dr. J. Wachter, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg  
 Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg, Deutschland.

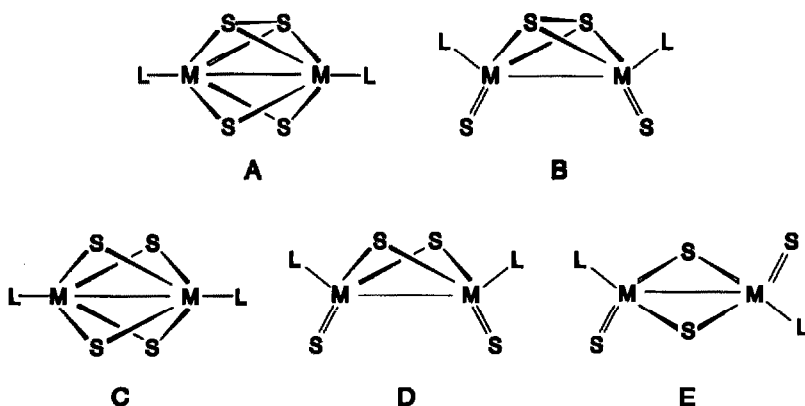
Kristallstrukturanalyse bestimmt, wodurch früher getroffene Strukturzuordnungen korrigiert werden. Weiter wird gezeigt, daß zwischen  $L_2Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  (A) und *syn*- $L_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (D) ein thermisches Gleichgewicht besteht, das stark ligandenabhängig ist.

## Einleitung

Metallorganische Übergangsmetallsulfide der 6. Nebengruppe beinhalten Strukturelemente, die sie als lösliche Modellverbindungen für heterogene Entschwefelungskatalysatoren interessant machen [1]. Tatsächlich haben sich in der Praxis dimere Cyclopentadienylmolybdänsulfide bereits bei zahlreichen Modellreaktionen, wie beispielweise der Hydrierung von Olefinen, der Hydrogenolyse von C-S-, C-O- und C-N-Bindungen [2] oder der katalytischen Reduktion von  $SO_2$  [3] bewährt.

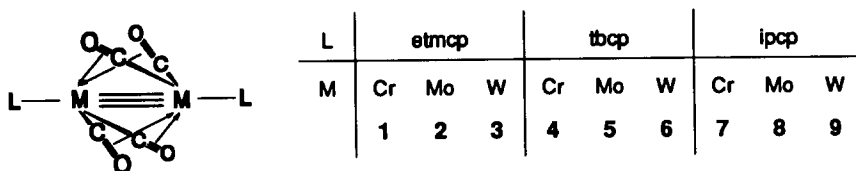
Die Darstellung von Komplexen des Typs  $pmcp_2M_2S_n$  ( $pmcp$  = Pentamethylcyclopentadienyl;  $M = Cr, Mo, W$ ;  $n = 4, 5$ ) beruht auf der Reaktion der Komplexe  $pmcp_2M_2(CO)_4$  mit elementarem Schwefel unter relativ milden Bedingungen [4]. Während für  $M = Cr$  die ausschließliche Bildung von  $pmcp_2Cr_2S_5$  [5] beobachtet wurde, ist die Produktpalette für  $M = Mo, W$  wesentlich reichhaltiger. Mit  $M = Mo$  entstehen drei (Schema 1: Strukturtypen A, D, E) mit  $M = W$  zwei isomere Formen (Strukturtypen D, E) der Zusammensetzung  $pmcp_2M_2S_4$ , von denen A und E durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert sind [6,7]. Der erst in dieser Arbeit einwandfrei gesicherte Strukturtyp D wurde in früheren Arbeiten [6] auf der Basis von IR-spektroskopischen Untersuchungen als Isomer B angenommen.

Obwohl bereits seit längerem bekannt ist, daß die Stammverbindung  $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4$  mit Schwefel je nach Stöchiometrie entweder eine oligomere Verbindung oder einen Cluster mit  $Mo_3S$ -Kern ergibt [8], ist der Einfluß weiterer Liganden L auf Bildung und Natur der Produkte noch nicht systematisch untersucht worden. Daher sollen nun in diesem Reaktionstyp die folgenden Liganden eingesetzt werden: Ethyltetramethylcyclopentadienyl (etmcp), t-Butylcyclopentadienyl (tbcpc), Isopropylcyclopentadienyl (ipcp).



Schema 1. Mögliche Isomere für den Komplex  $L_2Mo_2S_4$ .

Zunächst wird jedoch die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe  $L_2M_2(CO)_4$  1–9 beschrieben.



### Darstellung und Charakterisierung der Edukte $L_2M_2(CO)_4$ 1–9 (L = etmcp, tbcp, ipcp; M = Cr, Mo, W)

Die Darstellung der Verbindungen  $L_2Cr_2(CO)_4$  4, 7 erfolgte durch Umsetzung von  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  mit einer äquimolaren Menge des entsprechenden Liganden in siedendem Toluol. Nach 4 h wurden nach der chromatographischen Aufarbeitung an silanisiertem Kieselgel grüne Öle erhalten, die erst durch Kristallisation aus Pentan bei  $-18^\circ C$  analysenreine Produkte liefern. Die Darstellung der Komplexe 2, 3, 5, 6, 8, 9 konnte dagegen in Anlehnung an die Darstellung von  $pmcp_2M_2(CO)_4$  (M = Mo, W) aus  $M(CO)_6$  (M = Mo, W) mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Liganden durchgeführt werden [9].

Die IR-Spektren der Verbindungen 1–9 (Tab. 1) enthalten jeweils zwei starke Absorptionsbanden asymmetrisch verbrückender Carbonylliganden, wie sie für diesen Verbindungstyp typisch sind [10]. In den  $^1H$ - und  $^{95}Mo$ -NMR-Spektren von 1–9 (Tab. 1) findet man den Hinweis auf einen symmetrischen Molekülaufbau. Die Aufspaltung der magnetisch inäquivalenten Ringprotonenpaare monosubstituierter Cyclopentadienylliganden in 4–9 ist abhängig vom Zentralmetall: So bestehen ihre Resonanzsignale für M = Cr aus zwei pseudo-Triplets, für M = Mo dagegen aus lediglich einem Singulett oder für M = W aus einem breiten Multi-plet. Die Protonen der Methylsubstituenten in den Verbindungen 1–3 sind isochron. Die  $^{95}Mo$ -Resonanzen von 2, 5 und 8 liegen im typischen Bereich für die

Tabelle 1

IR-,  $^1H$ -NMR und  $^{95}Mo$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–9

	IR <sup>a</sup> $\nu(CO)$	$\delta(^1H)^b$			$\delta(^{95}Mo)^c$
		$CH_3$	$CH_2CH_3^d$	$CH_2CH_3^d$	
1	1880, 1855	1.82(s,24H)	2.30(q,4H)	0.87(t,6H)	
2	1870, 1836	1.93(s,24H)	2.38(q,4H)	0.95(t,6H)	140 (260)
3	1872, 1820	2.03(s,24H)	2.40(q,4H)	0.98(t,6H)	
		$C(CH_3)_3$	$C_5H_4$	$CH(CH_3)_2^d$	$CH(CH_3)_2^f$
4	1890, 1872	1.10(s,18H)	4.57(4H), 4.97(4H) <sup>e</sup>		
5	1878, 1834	1.08(s,18H)	4.74(s,8H)		187 (200)
6	1891, 1820	1.23(s,18H)	5.23(m,8H)		
7	1898, 1851		4.45(4H), 4.87(4H) <sup>e</sup>	1.07(d,12H)	2.48(m,2H)
8	1876, 1838		5.07(s,8H)	1.20(d,12H)	2.79(m,2H)
9	1888, 1832		5.23(m,8H)	1.15(d,12H)	2.75(m,2H)

<sup>a</sup> KBr ( $cm^{-1}$ ). <sup>b</sup>  $CDCl_3$ -Lösung, i-TMS. <sup>c</sup> Toluol-Lösung; in Klammern: Linienbreite in Hz. <sup>d</sup>  $^3J(H-H) = 7$  Hz. <sup>e</sup> pseudo-Triplets. <sup>f</sup> Schlecht aufgelöstes Signal.

Mo–Mo-Dreifachbindung, im Vergleich zu Komplexen des Typs  $L_2Mo_2(CO)_6$  sind sie um ca. 1800 ppm zu tiefem Feld verschoben [11].

**Darstellung der Organometallsulfide 10–19 aus  $L_2M_2(CO)_4$  1–9 (L = etmcp, tbcpcp, ipcp; M = Cr, Mo, W) und Schwefel**

Setzt man  $etmcp_2Cr_2(CO)_4$  (1) mit  $1/2 S_8$  in Toluol (3 d,  $45^\circ C$ ) um, so gelangt man zu grünem  $etmcp_2Cr_2S_5$  (10) in 18% Ausbeute. 57% des eingesetzten Edukts können hierbei zurückgewonnen werden. Längere Reaktionszeiten oder Temperaturerhöhung bewirken keine Ausbeutesteigerung.

Läßt man dagegen  $etmcp_2Mo_2(CO)_4$  (2) mit  $1/2 S_8$  in Toluol 18 h bei  $45^\circ C$  reagieren, bildet sich neben kleinen Mengen an  $etmcp_2Mo_2(CO)_6$  die Verbindung  $etmcp_2Mo_2S_4$  (11) in drei isomeren Formen. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man blaues  $etmcp_2Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  (11A), braunes *syn*- $etmcp_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (11D) (bisher Strukturtyp B zugeordnet) und rotbraunes *anti*- $etmcp_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (11E) im Produktverhältnis 5.4/4.7/1.

Die Reaktion von  $etmcp_2W_2(CO)_4$  (3) in Toluol (18 h,  $45^\circ C$ ) mit  $1/2 S_8$  liefert als Hauptprodukt in 56% Ausbeute grünes  $etmcp_2W_2(CO)_2S_3$  (12) und als einziges carbonylfreies Produkt grünes *syn*- $etmcp_2W_2(\mu-S)_2S_2$  (13D) (bisher Typ B zugeordnet). Bei der weiteren Umsetzung von 12 mit  $1/8 S_8$  unter drastischeren Bedingungen (18 h,  $100^\circ C$ ) gelingt die Darstellung der carbonylfreien Isomeren 13D und *anti*- $etmcp_2W_2(\mu-S)_2S_2$  (13E) (braun) in guten Ausbeuten.

Während also *pmcp*- und  $etmcp_2M_2(CO)_4$ -Komplexe in etwa gleiche Reaktivität zeigen, reagieren die monosubstituierten Komplexe  $L_2M_2(CO)_4$  (L = tbcpcp, ipcp) deutlich anders. So lassen sich die Cr-Komplexe 4 und 7 unter Standardbedingungen [5] nicht zu schwefelhaltigen Komplexen umsetzen. Bei  $100^\circ C$  erhöht sich lediglich der Anteil an Zersetzungsprodukten.

Die Reaktion der Mo-Komplexe 5 und 8 mit Schwefel wird von der Stöchiometrie beeinflusst: Bei einem Verhältnis Mo/S = 1/1 bilden sich in rascher Reaktion (4 h,  $45^\circ C$ ) in Toluol die rotvioletten Verbindungen  $L_4Mo_4S_4$  (L = tbcpcp 14: 62%, L = ipcp 15: 56%). Erhöht man den Schwefelanteil auf ein Verhältnis von Mo/S = 1/2, so erhält man nach 7 h unter sonst analogen Bedingungen zwei (L = tbcpcp) bzw. drei Isomere (L = ipcp) der Zusammensetzung  $L_2Mo_2S_4$ . Während die Isolierung und Charakterisierung von rotbraunem *anti*- $tbcpcp_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (16E), braunem *syn*- $ipcp_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (17D) und rotbraunem *anti*- $ipcp_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$  (17E) unproblematisch verläuft, lassen sich im Zuge der chromatographischen Reinigung Eluate mit der für 16A und 17A erwarteten typischen blauen Farbe beobachten. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man jedoch braune, unlösliche Feststoffe. Ein solches Verhalten wurde an unabhängig dargestelltem  $mecp_2Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  (*mecp* = Methylcyclopentadienyl) beobachtet [12], jedoch nicht näher untersucht. Hierbei dürfte es sich um eine konzentrationsabhängige Oligomerisierung von 16A, 17A handeln [13\*].

Erhöht man den Schwefelanteil noch weiter, so erhält man ein tiefrotes Öl, das jedoch nicht genügend gereinigt werden konnte. Sein Massenspektrum deutet auf

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

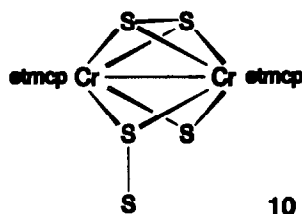
die Zusammensetzung  $L_2Mo_2S_4$  ( $L = \text{tbcp}, \text{ipcp}$ ) hin, im IR-Spektrum fehlen die Streckschwingungen terminaler Schwefelliganden.

Die Umsetzung von  $L_2W_2(CO)_4$  **6**, **9** mit  $1/2 S_8$  bei  $45^\circ C$  in Toluol liefert nur die carbonylfreien Produkte *anti*- $L_2W_2(\mu-S)_2S_2$  ( $L = \text{tbcp}$  **18E**: 22%;  $\text{ipcp}$  **19E**: 18%) und *syn*- $L_2W_2(\mu-S)_2S_2$  ( $L = \text{tbcp}$  **18D**: 28%;  $\text{ipcp}$  **19D**: 14%). Die Isomeren können wie in allen vorhergehenden Fällen durch Säulenchromatographie getrennt werden.

### Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 10–19

#### Struktur von $\text{etmcp}_2Cr_2S_5$ (**10**)

Die Struktur von  $\text{etmcp}_2Cr_2S_5$  (**10**) ist nicht nur aufgrund einer Farbanalogie, sondern auch sehr ähnlicher IR- und  $^1H$ -NMR-Daten (Tab. 2, 3) mit dem für  $\text{pmcp}_2Cr_2S_5$  durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesenen Strukturtyp [5] vereinbar. D.h., **10** ist der bisher zweite Komplex mit einer  $\eta^1$ -S,S-Brücke.



#### Röntgenstrukturanalyse von *syn*- $\text{etmcp}_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$ (**11D**)

Da eine einwandfrei Unterscheidung zwischen den für die Mo- und W-Komplexe relevanten Isomeren **B** und **D** bisher unmöglich gewesen war, wurde an einem aus Toluol bei  $-18^\circ C$  gezogenem Einkristall von **11D** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 1, Tab. 4, 5). Die Struktur von **11D** läßt

Tabelle 2

IR-spektroskopische Daten der Komplexe 10–19 (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{M}=\text{S})$	$\nu(\text{S}-\text{S}, \text{M}-\text{S}-\text{M})$
<b>10</b>			500w, 445w
<b>11A</b>			482vw, 385m, 312vw
<b>11D</b>		485s, 474sh	450w, 370m, 340vw
<b>11E</b>		500s	461m, 440m, 382m, 331m
<b>12</b>	1932vs, 1852vs	482s	
<b>13D</b>		487s, 475sh, 465sh	438m, 425w, 367w, 330w
<b>13E</b>		492s, 468s	428m, 374w, 330vw
<b>14</b>			461w
<b>15</b>			442w, 360w, 330w
<b>16E</b>		486s	437m, 335w
<b>17D</b>		493s, 484sh	438m, 348w
<b>17E</b>		487s	443m, 365w, 350w
<b>18D</b>		494s, 487sh	462m, 431m, 429m
<b>18E</b>		488s	439m, 342w
<b>19D</b>		493s, 484sh	438m, 348w
<b>19E</b>		487s	443m, 365w, 350w

Tabelle 3

## NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 10–19

	$\delta(^1\text{H})^a$			$\delta(^{95}\text{Mo})^b$
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3^c$	$\text{CH}_2\text{CCH}_3^c$	
10	2.17(s,24H)	2.50(q,4H)	1.27(t,6H)	
11A	2.25(s,24H)	2.53(q,4H)	1.17(t,6H)	426 (130)
11D	2.03(s,12H), 2.08(s,12H)	2.42(q,4H)	1.15(t,6H)	737 (200)
11E	2.10(s,24H)	2.45(q,4H)	1.14(t,6H)	458 (350)
12	1.83(s,6H), 2.10(s,6H), 2.15(s,6H), 2.18(s,6H)	2.63(m,4H)	1.07(t,6H)	
13D	2.23(s,24H)	2.50(q,4H)	1.12(t,6H)	
13E	2.18(s,12H), 2.30(s,12H)	2.75(q,4H)	1.10(t,6H)	
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2^c$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2^f$
14	1.12(s,36H)	4.90(8H), 5.40(8H) <sup>d</sup>		
15		5.53(16H) <sup>e</sup>	1.10(d,24H)	2.95(m,4H)
16E	1.73(s,18H)	5.13(4H), 5.98(4H) <sup>d</sup>		
17A				116 (160) <sup>g</sup>
17D		5.23(s,4H), 5.85(4H) <sup>d</sup>	1.50(d,12H)	3.18(m,2H)
17E		5.70(s,8H)	1.43(d,12H)	3.03(m,2H)
18D	1.77(s,18H)	4.83(4H), 6.03(4H) <sup>d</sup>		
18E	1.76(s,18H)	5.26(4H), 6.02(4H) <sup>d</sup>		
19D		5.23(4H), 5.80(4H) <sup>d</sup>	1.53(d,12H)	3.33(m,2H)
19E		5.77(s,8H)	1.43(d,12H)	3.08(m,2H)

<sup>a</sup>  $\text{CDCl}_3$ -Lösung, *i*-TMS. <sup>b</sup> Toluol-Lösung; in Klammern: Linienbreite in Hz. <sup>c</sup>  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7\text{Hz}$ .  
<sup>d</sup> pseudo-Triplets. <sup>e</sup> Breites Singulett. <sup>f</sup> Schlecht aufgelöstes Signal. <sup>g</sup> Aus halbkonzentrierter Lösung nach der Aufarbeitung (s. Text).

sich durch je ein Paar *cis*-ständiger Monosulfidbrücken und terminaler Schwefelliganden beschreiben. Der gleiche Ligandensatz liegt centrosymmetrisch angeordnet in *anti*- $\text{pmcp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  vor [7], was nahezu gleiche Mo–Mo-Abstände in

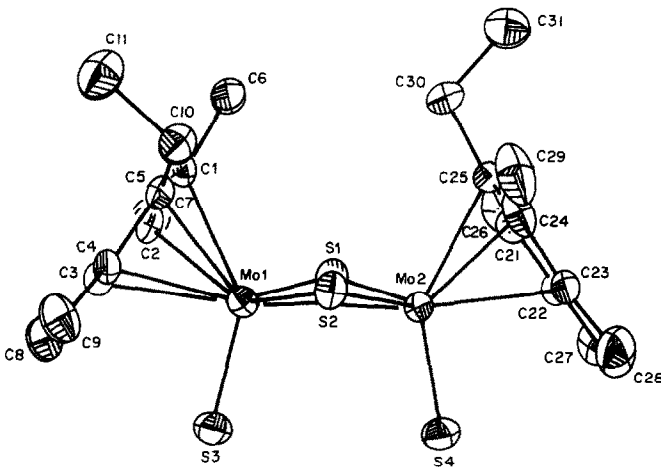
Fig. 1. Molekülstruktur von  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  (11D) (ORTEP).

Tabelle 4

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $U_{eq} \times 10^3$ ) von  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  (11D)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	1715(1)	1629(1)	974(1)	28(1)
Mo(2)	3431(1)	2049(1)	1673(1)	29(1)
S(1)	1877(1)	1034(1)	1674(1)	38(1)
S(2)	3619(1)	2266(1)	919(1)	34(1)
S(3)	419(2)	2666(1)	1037(1)	47(1)
S(4)	2665(2)	3232(1)	1922(1)	47(1)
C(1)	1968(5)	252(4)	624(2)	33(2)
C(2)	703(5)	357(4)	716(2)	36(2)
C(3)	255(5)	1034(4)	443(2)	37(2)
C(4)	1253(5)	1378(4)	208(2)	32(2)
C(5)	2307(5)	878(4)	310(2)	30(2)
C(6)	2759(6)	-471(4)	792(2)	51(2)
C(7)	-41(6)	-229(4)	1008(2)	58(3)
C(8)	-1060(6)	1298(5)	389(2)	56(3)
C(9)	1187(6)	2107(4)	-117(2)	55(3)
C(10)	3526(5)	962(4)	79(2)	43(2)
C(11)	3560(6)	450(5)	-349(2)	68(3)
C(21)	4443(6)	1159(4)	2209(2)	40(2)
C(22)	4675(6)	2025(4)	2338(2)	41(2)
C(23)	5374(6)	2437(4)	2008(2)	41(2)
C(24)	5594(5)	1799(5)	1671(2)	44(2)
C(25)	5025(6)	1020(4)	1797(2)	40(2)
C(26)	3832(7)	486(5)	2490(3)	78(3)
C(27)	4327(7)	2439(5)	2767(2)	76(3)
C(28)	5838(7)	3352(4)	2021(3)	74(3)
C(29)	6430(6)	1909(6)	1277(2)	77(3)
C(30)	5137(7)	171(5)	1564(3)	71(3)
C(31)	6292(7)	-303(5)	1694(3)	93(4)

Tabelle 5

Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von 11D

Mo(1)–Mo(2)	2.895(1)	Mo(2)–S(1)	2.311(2)
Mo(1)–S(1)	2.312(2)	Mo(2)–S(2)	2.310(2)
Mo(1)–S(2)	2.306(2)	Mo(2)–S(4)	2.146(2)
Mo(1)–S(3)	2.148(2)	Mo(2)–C(21)	2.394(6)
Mo(1)–C(1)	2.393(6)	Mo(2)–C(22)	2.424(6)
Mo(1)–C(2)	2.386(6)	Mo(2)–C(23)	2.426(6)
Mo(1)–C(3)	2.441(6)	Mo(2)–C(24)	2.393(6)
Mo(1)–C(4)	2.399(6)	Mo(2)–C(25)	2.387(6)
Mo(1)–C(5)	2.404(5)		
Mo(2)–Mo(1)–S(1)	51.2(1)	Mo(1)–Mo(2)–S(2)	51.1(1)
Mo(2)–Mo(1)–S(2)	51.2(1)	Mo(1)–Mo(2)–S(1)	51.2(1)
S(1)–Mo(1)–S(2)	99.6(1)	S(1)–Mo(2)–S(2)	99.5(1)
Mo(2)–Mo(1)–S(3)	101.2(1)	Mo(1)–Mo(2)–S(4)	101.2(1)
S(1)–Mo(1)–S(3)	105.5(1)	S(1)–Mo(2)–S(4)	107.0(1)
S(2)–Mo(1)–S(3)	106.3(1)	S(2)–Mo(2)–S(4)	104.8(1)
Mo(1)–S(1)–Mo(2)	77.6(1)		
Mo(1)–S(2)–Mo(2)	77.7(1)		

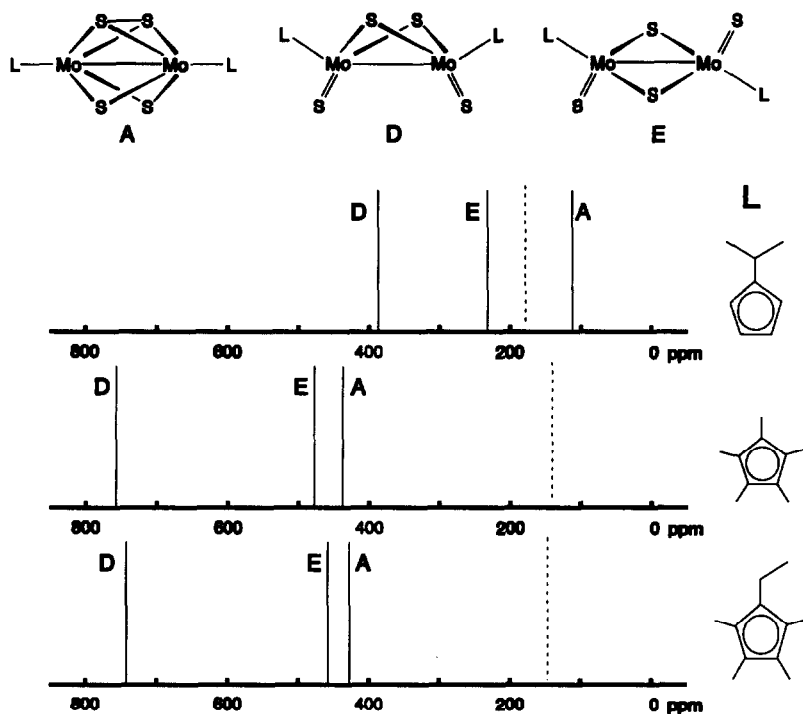


Fig. 2. Vergleich der  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren von  $\text{L}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ -Isomeren (L = pmcp [11], L = etmcp: **11**, L = ipcp: **17**) und  $\text{L}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  (-----).

beiden Komplexen zur Folge hat. Zwischen den zueinander gefalteten Brückenschwefelatomen (Diederwinkel  $157.0^\circ$ ) besteht keinerlei bindende Wechselwirkung ( $d(\text{S}(1) \cdots \text{S}(2)) = 3.527 \text{ \AA}$ ). Das Strukturelement *syn*-ständiger Monosulfidbrücken wurde bereits in dem Halboxokomplex  $\text{mecip}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$  gefunden [15], dessen  $\text{Mo}_2\text{S}_2$ -Gerüst ähnliche Strukturparameter wie das von **11D** aufweist.

#### Strukturen der Mo-Komplexe 14–17

Von dem auf anderem Weg zugänglichen  $\text{ipcp}_4\text{Mo}_4\text{S}_4$  (**15**) existiert bereits eine Röntgenstrukturanalyse [16]. Sein cubanartig aufgebautes Molybdänsulfidgerüst mit 6 M–M-Bindungen dürfte sich auch in  $\text{tbcip}_4\text{Mo}_4\text{S}_4$  (**14**) wiederfinden, wofür neben der Farbanalogie die IR- (lediglich schwache M–S–M-Schwingungen im Bereich unter  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (symmetrischer Molekülaufbau) sprechen (Tab. 2, 3).

Ausgehend von der nun zweifelsfrei bewiesenen Präsenz zweier Monosulfidbrücken in **11D** lassen sich mit Hilfe der  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektroskopie nunmehr einwandfreie Strukturkorrelationen durchführen. Die  $\delta(\text{Mo})$ -Werte von **11A**, **D**, **E** (Tab. 3) und der analogen pmcp-Komplexe [11] stimmen überein und beweisen damit die strukturelle Identität beider Systeme. Die  $\delta(\text{Mo})$ -Werte der ipcp-Verbindungen sind dagegen um *ca.* 220–350 ppm nach hohem Feld verschoben, jedoch ist hier der gleiche Gang  $\delta(\text{Mo}) \text{ D} > \delta(\text{Mo}) \text{ A} > \delta(\text{Mo}) \text{ E}$  wie bei den pmcp-Verbindungen anzutreffen (Fig. 2). Damit, unter Einbeziehung der Farb-



Tabelle 6

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $U_{eq} \times 10^3$ ) von  $etmcp_2W_2S_4$  (**13D**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
W(1)	1703(1)	1637(1)	974(1)	28(1)
W(2)	3421(1)	2059(1)	1673(1)	29(1)
S(1)	1847(2)	1057(2)	1678(1)	38(1)
S(2)	3602(2)	2283(2)	917(1)	35(1)
S(3)	389(3)	2667(2)	1030(1)	47(1)
S(4)	2662(3)	3247(2)	1925(1)	47(1)
C(1)	2302(9)	873(6)	309(3)	31(3)
C(2)	1981(9)	253(7)	626(3)	35(3)
C(3)	701(9)	359(7)	723(3)	37(3)
C(4)	242(10)	1026(7)	449(4)	42(4)
C(5)	1292(9)	1376(7)	206(3)	34(3)
C(6)	3513(9)	973(7)	79(3)	44(4)
C(7)	2759(11)	-457(7)	802(4)	53(4)
C(8)	-40(11)	-220(8)	1020(4)	60(5)
C(9)	-1081(9)	1283(8)	397(4)	53(4)
C(10)	1205(11)	2091(8)	-133(4)	62(5)
C(11)	3564(10)	438(9)	-347(4)	66(5)
C(12)	5015(11)	1031(7)	1792(3)	40(4)
C(13)	4421(10)	1161(8)	2201(3)	41(4)
C(14)	4668(11)	2037(8)	2339(3)	48(4)
C(15)	5381(10)	2444(7)	1997(3)	38(3)
C(16)	5588(9)	1811(8)	1664(3)	46(4)
C(17)	5130(11)	183(8)	1551(4)	66(5)
C(18)	3810(12)	503(8)	2489(5)	83(6)
C(19)	4298(12)	2430(10)	2778(3)	78(6)
C(20)	5854(12)	3340(8)	2019(5)	72(5)
C(21)	6426(10)	1929(10)	1277(4)	76(6)
C(22)	6293(12)	-305(9)	1684(5)	96(7)

analogie und aufgrund der IR-Absorptionen im Bereich unter  $600\text{ cm}^{-1}$  sollten die *ipcp*-Isomere **17D**, **E** eine zu den *etmcp*- bzw. *pmcp*-Verbindungen analoge Molekülstruktur aufweisen. Für die *tbcpc*-Komplexe **16** konnten keine  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Im Gegensatz zu dem in  $\text{L}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  festgestellten Ligandeneinfluß (Fig. 2) bewirkt der niedriger substituierte *ipcp*-Ligand eine wesentlich stärkere Abschirmung der Mo-Kerne. Dieser Trend scheint auch in anderen Cyclopentadienyl-Mo-sulfiden eine Rolle zu spielen [11,17,18].

#### Röntgenstrukturanalyse von *syn-etmcp* $_2\text{W}_2\text{S}_4$ (**13D**); Strukturen der Komplexe **12**, **18** und **19**

Die wie **11D** ebenfalls kontrovers diskutierte Struktur von **13D** konnte durch eine an einem aus Toluol bei  $-18^\circ\text{C}$  gezogenen Einkristall durchgeführte Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Tab. 6, 7). Sie ist nahezu identisch mit der von *syn-11D*. Das heißt, das Metallsulfidgerüst ist auch hier durch zwei terminale Schwefelliganden (mittlerer Abstand  $\text{W}=\text{S}$  2.153 Å) und zwei *syn*-ständige Monosulfidbrücken aufgebaut (Fig. 3). Der Winkel zwischen den Flächen  $\text{W}(1)\text{-S}(1)\text{-W}(2)$  und  $\text{W}(1)\text{-S}(2)\text{-W}(2)$  beträgt  $158.5^\circ$ . Zwei *syn*-ständige Monosulfidbrücken liegen auch in  $\text{Cp}_2\text{W}_2\text{S}_2(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})_2$  vor, hier beträgt dieser Winkel  $159.2^\circ$  [19]. Der Wolfram-Wolfram-Abstand (2.891 Å) ist typisch für schwefelverbrückte  $\text{W}^{\text{V}}$ -Verbindungen [20–22].

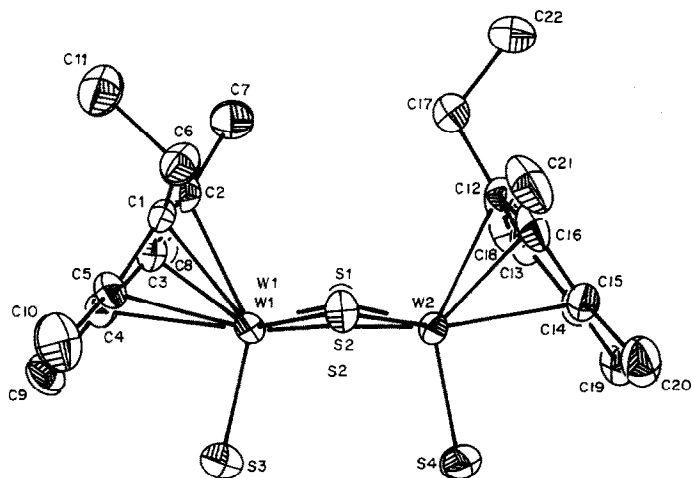
Tabelle 7

Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **13D**

W(1)–W(2)	2.891(1)		
W(1)–S(1)	2.307(3)	W(2)–S(1)	2.314(3)
W(1)–S(2)	2.306(3)	W(2)–S(2)	2.308(2)
W(1)–S(3)	2.152(3)	W(2)–S(4)	2.155(3)
W(1)–C(1)	2.414(9)	W(2)–C(12)	2.385(11)
W(1)–C(2)	2.403(10)	W(2)–C(13)	2.379(11)
W(1)–C(3)	2.383(10)	W(2)–C(14)	2.423(11)
W(1)–C(4)	2.435(11)	W(2)–C(15)	2.424(10)
W(1)–C(5)	2.386(10)	W(2)–C(16)	2.395(10)
W(2)–W(1)–S(1)	51.4(1)	W(1)–W(2)–S(1)	51.2(1)
W(2)–W(1)–S(2)	51.2(1)	W(1)–W(2)–S(2)	51.2(1)
S(1)–W(1)–S(2)	100.1(1)	S(1)–W(2)–S(2)	99.9(1)
W(2)–W(1)–S(3)	101.9(1)	W(1)–W(2)–S(4)	101.6(1)
S(1)–W(1)–S(3)	105.2(1)	S(1)–W(2)–S(4)	106.6(1)
S(2)–W(1)–S(3)	106.4(1)	S(2)–W(2)–S(4)	104.6(1)
W(1)–S(1)–W(2)	77.4(1)		
W(1)–S(2)–W(2)	77.6(1)		

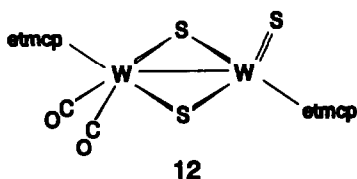
Mit der nun eindeutigen Strukturzuordnung von **13D** können aufgrund der spektroskopischen Daten (Tab. 2, 3) und der Farbanalogie "grün"  $\text{syn-L}_2\text{W}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (L = tbcp **18D**, ipcp **19D**) als gesichert gelten. Die braunen Isomeren **E** von **13**, **18** und **19** besitzen laut IR-Spektren terminal koordinierte Schwefelliganden, so daß sie wie die analogen Molybdän-Komplexe *anti*-Struktur aufweisen sollten.

Widersprüchlich sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Bezug auf die Aufspaltung der Resonanzen der Ringprotonen in monosubstituierten Komplexen **17–19**. Dies gilt auch für die unterschiedliche Aufspaltung der Cp-Methylresonanzen durch die Ethylgruppen in den Komplexen **11D** und **13D** und ist letztlich wohl als Resultat

Fig. 3. Molekülstruktur von  $\text{etmcp}_2\text{W}_2\text{S}_4$  **13D** (ORTEP).

des elektronischen und sterischen Einflusses des  $M_2S_4$ -Kerns auf die Cp-Liganden zu verstehen.

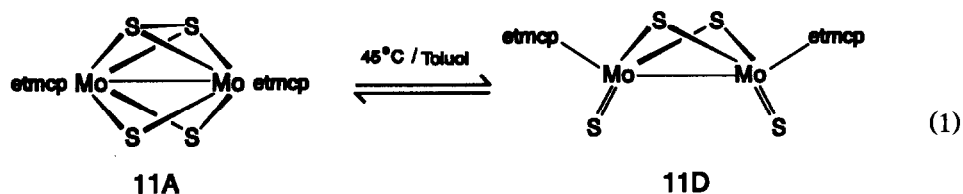
Eine Sonderstellung nimmt **12** ein, das laut IR-spektroskopischen Daten terminale CO- und Schwefel-Liganden enthält. Als Folge resultieren wie in  $\text{pmcp}_2\text{W}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$ , dessen Struktur bereits durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde [6], zwei unterschiedliche W-Zentren, was sich in einer Verdoppelung der möglichen  $\text{CH}_3$ -Resonanzen auf vier (Tab. 3) ausdrückt.



### Isomerisierungsreaktionen von $L_2\text{Mo}_2(\mu,\eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$ ( $L = \text{etmcp}, \text{tbcp}, \text{ipcp}$ )

Eine besondere Eigenschaft von  $\text{pmcp}_2\text{Mo}_2(\mu,\eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  ist die Fähigkeit, sich durch Erwärmen seiner Lösungen in die beiden anderen Strukturisomere umzuwandeln [6]. Wir fanden nunmehr, daß diese Isomerisierungsreaktionen durch Ligandenvariation beeinflusst werden können. In einem  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment isomerisiert  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\mu,\eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (**11A**) in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung bei  $50^\circ\text{C}$  zu *syn*-**11D**. Nach 24 h stellt sich ein Gleichgewicht  $\mathbf{11A}/\mathbf{11D} = 1/1$  ein, das man auch von **11D** ausgehend erhält. Die Durchführung beider Isomerisierungen im präparativen Maßstab unter geringfügiger Modifikation ( $45^\circ\text{C}$ , Toluol) bestätigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment: Nach 3 d beträgt das Isomerenverhältnis  $\mathbf{11A}/\mathbf{11D}$  annähernd 1/1, die jeweiligen Startisomeren liegen nach dieser Zeit noch im leichten Überschuß vor. Das Isomer *anti*-**11E** konnte im  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment nicht, bei der präparativen Durchführung nur in Spuren detektiert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Isomerisierung  $\mathbf{11A} \rightarrow \mathbf{11D}$  als thermisch reversibel einzustufen (Gl. 1). Im Gegensatz hierzu liegt das Gleichgewicht für die  $\text{pmcp}$ -Komplexe nahezu quantitativ auf der Seite von Isomer **D**, wobei zusätzlich noch **E** entsteht [6]. Nicht entscheiden läßt sich, in welcher Reihenfolge die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, Öffnung der Sulfidbrücken (Übergangszustand **B**) bzw. S-S-Bindungsspaltung (Übergangszustand **C**) ablaufen [23]. Die Rückbildung terminaler zu Brücken-Schwefelliganden konnte bisher nur durch ihre Reaktion mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  [24,25] bzw. auf photochemischem Weg [26] erreicht werden. Auch die bei der Synthese von  $L_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  anfallenden blauen Lösungen von **16A** und **17A** isomerisieren, wenn auch unter vergleichsweise drastischen Bedingungen. Nach 4 d bei  $110^\circ\text{C}$  haben sich im Fall von  $L = \text{tbcp}$  **16E** (42%), für  $L = \text{ipcp}$  *syn*-**17D** und *anti*-**17E** in 23 bzw. 17% Ausbeute gebildet. Eine exakte Bestimmung von etwaigen Gleichgewichten wird durch die Oligomerisierung der konzentrierten blauen Lösungen von **16A** und **17A** verhindert. Eindeutig ist dagegen die Umwandlung von *syn*-**17D** in *anti*-**17E** bei  $110^\circ\text{C}$ . *Anti*-**17E** ist erwartungsgemäß [23] nicht isomerisierbar und wird unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ zurückgewonnen.



## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) und unter Verwendung von trockenen,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Alle Molmassen wurden aus Toluollösung an einem Finnigan MAT95-Spektrometer bestimmt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-WM250-Spektrometer (externer Standard für  $^{95}\text{Mo}$   $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , Meßtechnik nach [11]) aufgenommen.  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  [27], t-Butyl- [28] und Ethyltetramethylcyclopentadien [29] wurden nach bereits beschriebenen Verfahren erhalten. Die Synthese von Isopropylcyclopentadien erfolgte analog zur Darstellung von t-Butylcyclopentadien aus NaCp und 2-Brompropan.

### Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Komplexe 1–9

#### Darstellung von $L_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ ( $L = \text{tbc}, \text{ipcp}$ ) (4, 7)

Eine Lösung von ca. 13 mmol  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  und der äquimolaren Menge des jeweiligen Liganden in ca. 100 ml Toluol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der grünen Reaktionslösung chromatographiert man an silanisierendem Kieselgel (Säule  $22 \times 2$  cm). Mit Toluol eluiert man eine grüne Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels ein öliges Produkt liefert. Dieses gibt nach Überschichten mit etwa dem doppelten Volumen an Pentan bei  $-18^\circ\text{C}$  grüne, analysenreine Kristalle von 4 und 7 in 48 bzw. 42% Ausbeute.

#### Darstellung von $\text{etmcp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ (1) und $L_2M_2(\text{CO})_4$ ( $L = \text{etmcp}, \text{tbc}, \text{ipcp}$ ; $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) (2, 3, 5, 6, 8, 9)

23 mmol des entsprechenden Metallhexacarbonyls werden in ca. 60 ml n-Decan suspendiert. Nach Zugabe einer äquimolaren Menge des jeweiligen Liganden erhitzt man 18 h unter Rückfluß. Nach dem destillativen Entfernen des Solvens löst man den Rückstand in möglichst wenig Toluol und chromatographiert an  $\text{SiO}_2$  (Säule  $22 \times 3.5$  cm). Mit Toluol lassen sich für  $M = \text{Cr}$  eine grüne, für  $M = \text{Mo}, \text{W}$  jeweils eine rote Zone eluieren. Die Komplexe 8 und 9 werden aus Pentan, 2, 3, 5 und 6 dagegen aus Toluol bei  $-18^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 46 (9) und 65% (2). C,H-Analysenwerte und FD-MS-Spektren entsprechen den berechneten Zusammensetzungen [14].

### Darstellung der Organometallsulfide 10–19

#### Darstellung von $\text{etmcp}_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ (10)

Die grüne Lösung von 1.20 g (2.33 mmol)  $\text{etmcp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$  (1) und 374 mg (11.66 mmol) Schwefel in 120 ml Toluol wird 3 d bei  $45^\circ\text{C}$  gerührt. Die auf ca. 20

ml konzentrierte Reaktionslösung chromatographiert man an  $\text{SiO}_2$ . Zunächst eluiert man mit Toluol nicht umgesetztes Edukt **1** als grüne Zone (57% Ausbeute) und dann mit Toluol/Ether (5/1) eine weitere grüne Zone. Sie enthält **10** in 18% Ausbeute. Die Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1/1) liefert dunkelgrüne Prismen. Elementaranalysen: **10**: Gef.: C, 46.91; H, 5.90.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cr}_2\text{S}_5$  (562.80) ber.: C, 46.95; H, 6.09%. Molmasse 562.3 (Schwerpunkt).

#### *Darstellung der Komplexe $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (11A, D, E)*

1.81 g (3.00 mmol)  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  (**2**) und 250 mg (7.80 mmol) Schwefel in 100 ml Toluol läßt man 18 h bei 45°C reagieren. Die auf ca. 30 ml eingengte Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert und auf  $\text{SiO}_2$  aufgetragen (Säule  $22 \times 3.5$  cm). Mit Toluol eluiert man als erste Zone wenig rotoranges  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$  und anschließend rotbraunes *anti*- $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (**11E**) in 4% Ausbeute. Eine weitere braune Zone enthält *syn*- $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (**11D**) in 18% Ausbeute. Mit Toluol/Ether (5/1) eluiert man schließlich blaues  $\text{etmcp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$  (**11A**) in einer Ausbeute von 21%. Die Umkristallisation von **11A, D, E** erfolgt aus Toluol. Elementaranalysen: **11A**: Gef.: C, 42.82; H, 5.48. **11D**: Gef.: C, 42.71; H, 5.42. **11E**: Gef.: C, 42.89; H, 5.43.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Mo}_2\text{S}_4$  (618.62) ber.: C, 42.71; H, 5.54%. Molmassen: **11A**: 610.5 (bezogen auf  $^{92}\text{Mo}$ ). **11D**: 610.3 (bezogen auf  $^{92}\text{Mo}$ ). **11E**: 610.4 (bezogen auf  $^{92}\text{Mo}$ ).

#### *Umsetzung von $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4$ (3) mit Schwefel*

Eine Mischung aus 1.56 g (2.00 mmol) **3**, 256 mg (8.00 mmol) Schwefel und 120 ml Toluol wird 16 h bei 45°C gerührt. Die nunmehr grüne Reaktionslösung wird nach Einengen auf ca. 20 ml an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Toluol eluiert man zunächst eine grüne ( $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$  (**12**), 56% Ausbeute) und dann eine dunkelgrüne Zone (*syn*- $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (**13D**), 12% Ausbeute, analytische Daten s.u.). Elementaranalysen: **12**: Gef.: C, 35.67; H, 4.02.  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_3$  (818.41) ber.: C, 35.22; H, 4.19%. Molmasse 818.7 (Schwerpunkt).

#### *Darstellung von $\text{etmcp}_2\text{W}_2\text{S}_4$ (13D, E) aus 12*

Die grüne Lösung von 800 mg (0.98 mmol)  $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$  (**12**) in 80 ml Toluol wird mit 35 mg (1.10 mmol) Schwefel versetzt. Nach 15 h Rühren bei 110°C engt man die jetzt braune Reaktionslösung auf ca. 20 ml ein und chromatographiert an  $\text{SiO}_2$ . Mit Toluol läßt sich zuerst braunes *anti*- $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (**13E**) in 58% und dann grünes *syn*- $\text{etmcp}_2\text{W}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2$  (**13D**) in 21% Ausbeute eluieren. Beide Isomere werden aus Toluol umkristallisiert. Elementaranalysen: **13D**: Gef.: C, 33.37; H, 4.30. **13E**: Gef.: C, 33.97; H, 4.33.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{W}_2\text{S}_4$  (794.45) ber.: C, 33.26; H, 4.31%. Molmassen: **13D**: 794.0 (Schwerpunkt). **13E**: 794.0 (Schwerpunkt).

#### *Umsetzungen von $\text{L}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (L = *tbc* 5, *ipcp* 8) mit Schwefel*

(a) *Stöchiometrie Mo/S = 1/1*. 1.0 mmol **5** bzw. **8** werden mit 64 mg (2.0 mmol) Schwefel in 80 ml Toluol gelöst und 4 h bei 45°C gerührt. Die konzentrierte Reaktionslösung wird an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert, wobei mit Toluol die violetten Komplexe  $\text{L}_4\text{Mo}_4\text{S}_4$  in 62% (**14**) bzw. 56% Ausbeute (**15**) eluiert werden. Die Umkristallisation von **14** und **15** erfolgt aus Toluol. Elementaranalysen: **14**: Gef.: C, 43.23; H, 5.21.  $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Mo}_4\text{S}_4$  (996.81) ber.: C, 43.38; H, 5.26%. Molmasse 996.9

(Schwerpunkt). **15**: Gef.: C, 41.13; H, 4.63.  $C_{32}H_{44}Mo_4S_4$  (940.70) ber.: C, 40.86; H, 4.71%. Molmasse 941.0 (Schwerpunkt).

(b) *Stöchiometrie*  $Mo/S = 1/2$ . Die rote Lösung von 1.0 mmol **5** bzw. **8** und 128 mg (4.0 mmol) Schwefel in 80 ml Toluol wird 7 h bei 45°C gerührt. Die nunmehr blaue Lösung wird auf ca. die Hälfte eingengt und an  $SiO_2$  (Säule  $25 \times 3$  cm) chromatographiert. Zunächst eluiert man mit Toluol rotbraunes *anti*-**16E** (6% Ausbeute) bzw. *anti*-**17E** (14%) und dann braunes **17D** (9%). Mit Toluol/Ether (10/1) folgt in beiden Fällen eine blaue Zone, die nach dem Entfernen des Lösungsmittels einen braunen Feststoff gibt, dem versuchsweise die Zusammensetzung  $[L_2Mo_2S_4]_n$  zugeschrieben wird. Bezogen auf " $tbc_p_2Mo_2S_4$ " bzw. " $ipcp_2Mo_2S_4$ " würden die Ausbeuten 68 bzw. 57% betragen. Elementaranalysen: **16E**: Gef.: C, 38.71; H, 4.08.  $C_{18}H_{26}Mo_2S_4$  (562.52) ber.: C, 38.43; H, 4.66%. Molmasse 554.0 (bezogen auf  $^{92}Mo$ ). **17D**: Gef.: C, 35.85; H, 4.04. **17E**: Gef.: C, 35.83; H, 4.00.  $C_{16}H_{22}Mo_2S_4$  (534.47) ber.: C, 35.96; H, 4.15%. Molmassen: **17D**: 526.0 (bezogen auf  $^{92}Mo$ ). **17E**: 526.0 (bezogen auf  $^{92}Mo$ ).

*Darstellung von  $L_2W_2S_4$  ( $L = tbc_p$  **18D**, **E**;  $ipcp$  **19D**, **E**)*

Das Gemisch aus 1.0 mmol **6** (**9**), 128 mmol (4.0 mmol) Schwefel und 100 ml Toluol wird 18 h bei 50°C gerührt. Nach dem Einengen auf ca. 30 ml wird von ausgefallenem  $L_2W_2(CO)_6$  abfiltriert und dann an  $SiO_2$  mit Toluol als Laufmittel chromatographiert (Säule  $3.5 \times 20$  cm). Zunächst eluiert man Reste von orangefarbenem  $L_2W_2(CO)_6$ , vor einer rotbraunen und einer grünbraunen Zone. Erstere enthält *anti*- $L_2W_2(\mu-S)_2S_2$  (**18E**) in 22% (**19E**: 18%), letztere *syn*- $L_2W_2(\mu-S)_2S_2$  (**18D**) in 28% Ausbeute (**19D**: 24%). Die Umkristallisation von **18D**, **E** und **19D**, **E** erfolgt aus Toluol. Elementaranalysen: **18D**: Gef.: C, 29.41; H, 3.51. **18E**: Gef.: C, 29.49; H, 3.48.  $C_{18}H_{26}W_2S_4$  (738.34) ber.: C, 29.28; H, 3.55%. Molmassen: **18D**: 738.5 (Schwerpunkt). **18E**: 738.5 (Schwerpunkt). **19D**: Gef.: C, 27.09; H, 3.03. **19E**: Gef.: C, 27.28; H, 3.05.  $C_{16}H_{22}W_2S_4$  (710.29) ber.: C, 27.06; H, 3.12%. Molmassen: **19D**: 710.0 (Schwerpunkt). **19E**: 710.0 (Schwerpunkt).

*Untersuchungen zur thermischen Stabilität von  $L_2Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  ( $L = etmcp$ ,  $ipcp$ )*

*Isomerisierung von  $etmcp_2Mo_2S_4$  (**11A**, **D**, **E**)*. Die blaue Lösung von 760 mg (1.23 mmol) **11A** in 80 ml Toluol wird 3 d bei 45°C gerührt. Nach Einengen auf ca. 20 ml chromatographiert man an  $SiO_2$ . Mit Toluol wird braunes **11D** in 43%, mit Toluol/Ether (5/1) blaues Edukt in 51% Ausbeute eluiert. Isomerisiert man unter den gleichen Bedingungen braunes **11D**, so erhält man blaues **11A** in 40% Ausbeute, während 46% an **11D** zurückgewonnen werden. In beiden Fällen lassen sich nur Spuren von **11E** beobachten.

*Isomerisierung von  $ipcp_2Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$  (**17A**)*. Das blaue, **17A** enthaltende Toluoleluat aus der Darstellung von  $ipcp_2Mo_2S_4$  wird 4 d bei 110°C gerührt. Anschließend chromatographiert man die auf die Hälfte konzentrierte Lösung an  $SiO_2$ , wobei die löslichen Komplexe **17D**, **E** mit Toluol eluiert werden. Die mit Toluol/Ether (10/1) eluierte blaue Zone wandelt sich beim Konzentrieren in braunes, schwerlösliches  $[ipcp_2Mo_2S_4]_n$  um. Die relative Ausbeute an letzterem beträgt 60%, während **17D**, **E** in 17 bzw. 23% Ausbeute entstehen. Ein mit **17D** durchgeführtes Kontrollexperiment unter analogen Bedingungen liefert nur Hinweise auf die Bildung von **17E** (34% Ausbeute).

### Röntgenographische Daten von *syn-etmcp*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (11D)

Schwarzer Kristall (0.20 × 0.20 × 0.80 mm<sup>3</sup>), rhombisch  $D_{2h/15}$ , *Pbca* (61); Zellkonstanten:  $a$  10.918(3),  $b$  15.458(4),  $c$  30.19(1) Å;  $V$  5095.20 Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 7 Reflexe  $5.3 < 2\theta < 46.1^\circ$ . Transmiss. Faktor (min./max.) 0.775/0.953),  $\mu$  1.28 mm<sup>-1</sup>.  $F(000)$  2512,  $d(\text{röntg}) = 1.61$  g/cm<sup>3</sup>; Syntex R3. Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, im vermessenen Bereich 8195 mögliche Reflexe; unabhängige Reflexe 4792 ( $I > 2.5\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; die H-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [30] fixiert;  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.040$ ; Restelektronendichte (max./min.) 0.63/−0.55 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd (mean/max.) −/0.013,  $GOOF = 2.16$ .

### Röntgenographische Daten von *syn-etmcp*<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (13D)

Grünbrauner Kristall (0.20 × 0.22 × 0.80 mm<sup>3</sup>), rhombisch  $D_{2h/15}$ , *Pbca* (61); Zellkonstanten:  $a$  10.905(2),  $b$  15.485(3),  $c$  30.091(6) Å;  $V$  5081.3 Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 8 Reflexe  $5.4 < 2\theta < 51.0^\circ$ . Transmiss. Faktor (min./max.) 0.785/1.000),  $\mu$  9.57 mm<sup>-1</sup>.  $F(000)$  3024,  $d(\text{röntg}) = 2.08$  g/cm<sup>3</sup>; Syntex R3. Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, im vermessenen Bereich 8180 mögliche Reflexe; unabhängige Reflexe 4727 ( $I > 2.5\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; die H-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [30] fixiert;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.039$ ; Restelektronendichte (max./min.) 1.38/−1.38 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd (mean/max.) −/0.09,  $GOOF = 1.78$

### Dank

Wir danken Herrn Dr. T. Burgemeister für die Aufnahme der <sup>95</sup>Mo-Spektren und dem massenspektroskopischen Labor der Universität Regensburg für die Aufnahme der Massenspektren.

### Literatur

- 1 E.I. Stiefel, T.R. Halbert, C.L. Coyle, L. Wei, W.-H. Pan, T.C. Ho, R.R. Chianelli und M. Daage, *Polyhedron*, 8 (1989) 1625.
- 2 M. Rakowski DuBois, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1.
- 3 G.J. Kubas, R.R. Ryan, K.A. Kubat-Martin und E. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7823.
- 4 J. Wachter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1613.
- 5 H. Brunner, J. Wachter, F. Guggolz, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 6 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 7 M. Rakowski DuBois, M.C. Van Derveer, D.L. DuBois und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3064.
- 8 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 998.
- 9 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King Jr., *J. Organomet. Chem.*, 6 (1987) 1051.
- 10 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034; M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *ACS Symp. Ser.*, 155 (1981) 221.
- 11 C.G. Young, M. Minelli, J.H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann und J. Wachter, *Polyhedron*, 5 (1986) 407.
- 12 C.J. Casewitt, D.E. Coons, L.L. Wright, W.K. Miller und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 5 (1986) 951.

- 13 Tatsächlich lassen sich die braunen Feststoffe mit  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  in die löslichen Komplexe  $\text{L}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-S})_2$  überführen [14].
- 14 R. Graßl, Dissertation Universität Regensburg, 1991.
- 15 L.D. Tanner, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1741.
- 16 J.A. Bandy, C.E. Davies, J.C. Green, M.L.H. Green, K. Prout und D.P.S. Rodgers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1395.
- 17 C.J. Casewitt, M. Rakowski DuBois, R.A. Grieves und J. Mason, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1889.
- 18 J.C. Green, R.A. Grieves und J. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1313.
- 19 O.A. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 3 (1984) 831.
- 20 F. Secheresse, J. Lifebore, J.C. Daran und Y. Jeannin, *Inorg. Chim. Acta*, 45 (1980) L 45.
- 21 M.G.B. Drew, E.M. Page und D.A. Rice, *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) L 33.
- 22 A. Bino, F.A. Cotton, Z. Dori und J.C. Sekutowski, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2946.
- 23 W. Tremel, R. Hoffmann und E.D. Jemmis, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1213; B.E. Bursten und R.H. Cayton, *ibid.*, 28 (1989) 2846.
- 24 M. Rakowski DuBois, M.C. Van Derveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7456.
- 25 D.L. DuBois, W.K. Miller und M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3429.
- 26 A.E. Bruce und D.R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3433.
- 27 G.J. Kubas und L.S. van der Sluys, *Inorg. Synth.*, 28 (1991) 29.
- 28 R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 52.
- 29 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 30 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Program (Unterprogramm HFIX), Universität Göttingen, Deutschland, 1983.