

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 57–62
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22397

Synthese und strukturelle Charakterisierung von Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän- μ -sulfido)- Komplexen mit μ, η^1 -SSR-Liganden

Henri Brunner, Roland Graßl, 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 23. September 1991)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with two equivalents of NaSR ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$) gives the complexes $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSR})_2(\mu\text{-S})_2$ (**2a–d**) in nearly quantitative yields. The compounds have been investigated spectroscopically and in the case of $\text{R} = \text{Ph}$ (**2d**) by means of X-ray diffraction analysis. The results show the presence of two $\eta^1\text{-PhSS}^-$ bridges ($d_{\text{S-S}}$ 2.139(2) Å) and that exclusively the *trans*-isomer is formed. All sulfur atoms lie in one plane perpendicular to the Mo–Mo axis and bisecting it.

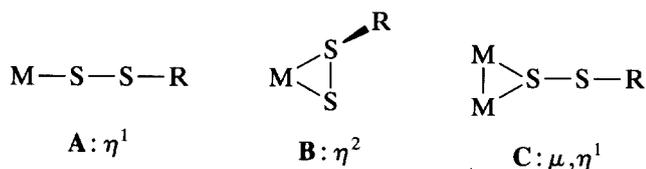
Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit zwei Äquivalenten NaSR ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$) liefert die Komplexe des Typs $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSR})_2(\mu\text{-S})_2$ (**2a–d**) in fast quantitativen Ausbeuten. Die Verbindungen wurden spektroskopisch sowie im Fall von $\text{R} = \text{Ph}$ (**2d**) durch Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen die Präsenz zweier $\eta^1\text{-PhSS}^-$ -Brücken ($d_{\text{S-S}}$ 2.139(2) Å) und die ausschließliche Bildung des *trans*-Isomeren. Alle S-Atome liegen in einer Ebene senkrecht zur Mo–Mo-Achse und halbieren diese.

Einleitung

Während die Zahl von Übergangsmetallkomplexen mit Thiolatoliganden mittlerweile unüberschaubar geworden ist, ist der von organischen Disulfiden

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

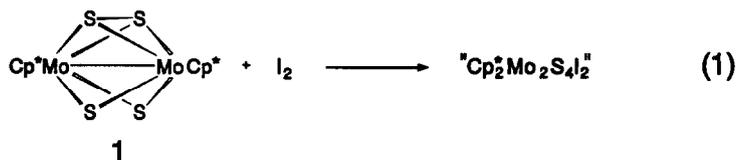


Schema 1. Bisher realisierte Koordinationsformen für S_2R -Liganden.

abgeleitete Monoorganyldisulfidligand RSS^- [1] noch relativ selten. Aus bioanorganischer Sicht ist er vor allem aufgrund der Beteiligung an enzymatischen Redoxprozessen interessant [2]. Die Bildung von Persulfidliganden in heterogenen Hydrodesulfurierungskatalysatoren auf MoS_2 -Basis ist ebenfalls schon diskutiert worden [3].

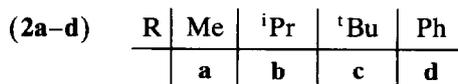
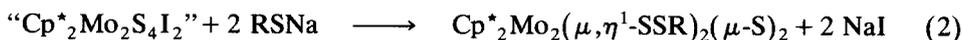
Aus strukturchemischer Sicht sind RSS^- -Liganden wegen ihrer Koordinationsvielfalt von Interesse, da sie nicht nur terminal (Koordinationsform A [4,5], Schema 1) oder side-on (B [3,6,7]) an einem Metallzentrum koordinieren, sondern auch zwei Metallzentren überbrücken können. In den die Koordinationsform C enthaltenden Komplexen ist jedoch nur einer dieser Liganden präsent [8–10].

Wir berichten nunmehr über einen allgemein anwendbaren Syntheseweg zur Darstellung von Verbindungen des Typs $Cp_2^*Mo_2(SSR)_2S_2$ und über die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der RSS^- -Liganden. Als Edukt wird ein Komplex der Zusammensetzung " $Cp_2^*Mo_2S_4I_2$ " verwendet, der bei der Oxidation von $Cp_2^*Mo_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu-S)_2$ (1) mit I_2 entsteht (Gl. 1) [11] und trotz bislang ungeklärter Struktur für diese Umsetzungen geeignet ist.



Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $Cp_2^*Mo_2(\mu, \eta^1-SSR)_2(\mu-S)_2$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$; $R = Me, {}^iPr, {}^tBu, Ph$) (2a–d)

Versetzt man die grüne Suspension von " $Cp_2^*Mo_2S_4I_2$ " in Acetonitril mit zwei Moläquivalenten des jeweiligen, in Methanol gelösten Natriumthiolats, so entsteht sofort eine orange Lösung. Unter NaI -Eliminierung (Gl. 2) bilden sich in nahezu quantitativen Ausbeuten die orangeroten Verbindungen **2a–d**, die durch FD-MS und Elementaranalysen charakterisiert wurden.



In den Infrarotspektren (Tab. 1) sind nur bei **2d** charakteristische Schwingungsbanden des organischen Restes der η^1 -SSR-Brücke zu erkennen. Es handelt sich um die C–H- und Ringdeformationsschwingungen der Phenylreste bei 742 und 690

Tabelle 1

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **2a–d**

	IR (cm^{-1} , KBr) ν (S–S, Mo–S)	$^1\text{H-NMR}$ ^a		
		δ ($\text{CH}_3(\text{R})$)	δ ($\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$)	δ (C_6H_5)
2a	464s, 418s, 403m, 360w	2a 1.90 (s, 6H)	2.36 (s, 30H)	–
2b	468s, 425s, 405m, 388m	2b ^b 1.00 (d, 7 Hz, 12H)	2.36 (s, 30H)	–
2c	467s, 421s, 400m, 375m	2c 1.09 (s, 18H)	2.36 (s, 30H)	–
2d	480m, 440vs, 428sh, 405s	2d –	2.21 (s, 30H)	7.31 (m, 10H)

^a δ in ppm; Lösungsmittel CDCl_3 /*i*-TMS. ^b S-CH(CH_3)₂ nicht aufgelöst.

cm^{-1} . Die charakteristischen Absorptionen des *i*-Propyl- bzw. des *t*-Butylrestes im Bereich um 1380 cm^{-1} sind durch die Absorptionen der Methylsubstituenten der Cp^* -Liganden überlagert. Sonstige C–H- bzw. C–C-Valenz- und Deformationsschwingungen des π -Liganden sind wenig informativ. Dagegen zeigen sich pro Komplex vier charakteristische Absorptionsbanden im Bereich unter 500 cm^{-1} , die Mo–S- bzw. S–S-Schwingungen zugeordnet werden. In Bandenlage und -charakteristik ähneln sich diese Absorptionen vor allem in den Alkyldisulfidokomplexen **2a–c** sehr stark.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegen einen symmetrischen Molekülaufbau der Verbindungen **2a–d**. Die Integration der Ligand- und Cp^* -Protonen spricht für die Gegenwart zweier η^1 -SSR-Brücken. Aus der Präsenz von jeweils nur einem Cp^* -Resonanzsignal pro Produkt kann auf einen stereochemisch einheitlichen Verlauf der Reaktion geschlossen werden. Lügen weitere Isomere in nennbaren Mengen vor, so würden sie sich durch verschiedene Methylgruppen-Resonanzen der Cp^* -Ringe zu erkennen geben [11].

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSPh})_2(\mu\text{-S})_2$ (**2d**)

An einem bei -18°C aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ gezogenen Einkristall von **2d** wurde exemplarisch für die Komplexe **2a–d** eine Röntgenstrukturanalyse (Tab. 2, 3) durchgeführt. Den Kern des Moleküls bildet ein Metallsulfidgerüst mit einem kristallographischen Inversionzentrum (Fig. 1). Die beiden Molybdänzentren werden durch jeweils zwei η^1 -SSPh- bzw. Monosulfidbrücken, die zueinander *anti*-ständig und in einer Ebene senkrecht zur Mo–Mo-Achse angeordnet sind, zusammengehalten. Das heißt, die in **1** ursprünglich vorhandene Disulfidbrücke ist nicht mehr intakt; auf welcher Stufe der Reaktionssequenz der Bruch der S–S-Bindung vonstatten ging, kann bislang nicht festgestellt werden. Der Abstand der beiden Molybdänzentren ($2.600(2)\text{ \AA}$) ist dem in anderen vierfachschwefelverbrückten Mo^{IV} -Komplexen sehr ähnlich, was auch für die übrigen Bindungslängen und -winkel des Metallsulfidgerüsts gilt (Tab. 4). Der Abstand Mo(1)–S(1) (η^1 -SSPh-Brücke) ist im Vergleich zu dem Abstand Mo(1)–S(3) (S-Brücke) um ca. 0.1 \AA länger. Mit $2.139(3)\text{ \AA}$ ist der Abstand S(1)–S(2) relativ groß, vergleicht man ihn mit den entsprechenden S–S-Abständen in $(\text{CpCrNO})_2(\text{SCMe}_3)(\text{SSCMe}_3)$ ($2.076(4)\text{ \AA}$) [8] oder in $[\text{Mo}_2(\text{NTol})_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2\text{S}(\text{O}_2\text{CMe}_3)(\text{SSEt})]$ ($2.068(2)\text{ \AA}$) [9]. Er liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{CMe}_3)\text{S}]^-$ ($2.114(3)\text{ \AA}$) [10].

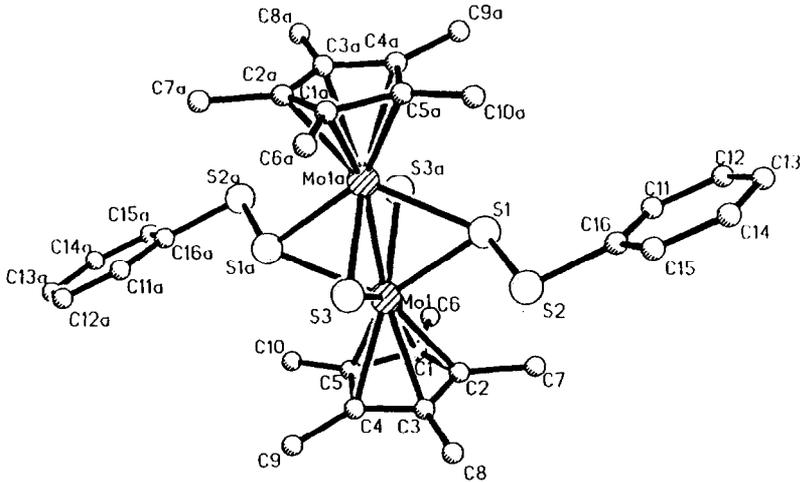


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSPh})_2(\mu\text{-S})_2$ (**2d**).

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Meßgeräte dienten für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein Varian EM 360 L-Spektrometer und für die der Infrarotspektren ein Beckman Infrarot-Gitterspektrometer Modell 4240. Die Komplexe **1** und " $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_2$ " wurden nach bereits beschriebenen Ver-

Tabelle 2

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSPh})(\mu\text{-S})_2$ (**2d**· CH_2Cl_2)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	0.26664(5)	0.77031(5)	0.09801(7)	0.032(1)
S(1)	0.1825(1)	0.6477(1)	-0.0114(2)	0.039(2)
S(2)	0.2565(2)	0.5391(1)	0.0761(2)	0.056(2)
S(3)	0.3599(1)	0.6945(1)	0.0866(2)	0.040(1)
C(1)	0.2271(6)	0.8340(1)	0.2003(9)	0.059(7)
C(2)	0.2442(7)	0.7553(7)	0.2338(9)	0.057(8)
C(3)	0.3265(9)	0.7394(7)	0.2884(9)	0.068(9)
C(4)	0.3636(6)	0.8128(9)	0.2892(8)	0.056(7)
C(5)	0.3006(8)	0.8733(6)	0.2306(9)	0.058(9)
C(6)	0.1465(7)	0.8832(8)	0.145(1)	0.15(1)
C(7)	0.1844(8)	0.6945(8)	0.225(1)	0.17(2)
C(8)	0.3784(8)	0.6623(7)	0.3532(9)	0.16(1)
C(9)	0.4561(6)	0.8279(9)	0.3457(9)	0.17(1)
C(10)	0.3122(8)	0.9628(6)	0.219(1)	0.12(1)
C(11)	0.0966(7)	0.4706(6)	-0.0470(9)	0.074(9)
C(12)	0.0435(7)	0.4026(7)	-0.096(1)	0.08(1)
C(13)	0.0727(8)	0.3241(7)	-0.089(1)	0.08(1)
C(14)	0.1554(8)	0.3132(6)	-0.033(1)	0.08(1)
C(15)	0.2093(6)	0.3802(6)	0.0154(9)	0.060(8)
C(16)	0.1801(6)	0.4592(6)	0.0078(8)	0.045(7)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2d**

Mo(1)–Mo(1a)	2.600(2)	Mo(1)–C(1)	2.350(16)
Mo(1)–S(1)	2.449(2)	Mo(1)–C(2)	2.329(17)
Mo(1)–S(1a)	2.477(4)	Mo(1)–C(3)	2.301(13)
Mo(1)–S(3)	2.359(3)	Mo(1)–C(4)	2.304(9)
Mo(1)–S(3a)	2.359(2)	Mo(1)–C(5)	2.316(12)
S(1)–S(2)	2.139(3)		
S(2)–C(16)	1.774(1)		
S(1)–Mo(1)–S(1a)	116.3(1)	Mo(1)–S(3)–Mo(1a)	66.9(1)
S(3)–Mo(1)–S(3a)	113.1(1)	S(1)–S(2)–C(16)	102.6(3)
Mo(1)–S(1)–Mo(1a)	63.7(1)		
S(2)–S(1)–Mo(1)	109.2(1)		

Tabelle 4

Vergleich relevanter Bindungsparameter verwandter Komplexe

Verbindung	M–M (Å)	M–S _{Brücke} (Å)	M–SR (Å)	M–S _{Brücke} –M (°)	Literatur
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (μ, η ² -S ₂)(μ-S) ₂ (1)	2.599(2)	2.357(4)		66.8(1)	13
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (SCH ₃) ₂ S ₂ ^b	2.582(1)	2.352(2)	2.478(2)	66.6(1)	12
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (SCH ₃) ₂ S ₂	2.573(1)	2.350(2)	2.482(2)	66.3(1)	11
		2.358(2)			
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (S ₂ Ph) ₂ S ₂ (2)	2.600(2)	2.359(3)	2.449(2)	66.9(1)	^a
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (SCH ₂ CO ₂ Et) ₂ S ₂	2.590(1)	2.357(1)	2.490(1)	66.74(1)	15
		2.352(1)	2.474(1)		
Cp ₂ ⁺ Mo ₂ (SCH ₃) ₄	2.603(2)		2.46(1)		14

^a Diese Arbeit. ^b Cp' = MeC₅H₄.

fahren erhalten [11,13]. Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe **2a–d** finden sich in Tabelle 5.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Cp₂⁺Mo₂(μ, η¹-SSR)₂(μ-S)₂; (R = Me, ⁱPr, ^tBu, Ph) (2a–d)

Eine Suspension von 0.70 mmol "Cp₂⁺Mo₂S₄I₂" in ca. 30 ml CH₃CN wird bei Raumtemperatur mit 1.40 mmol des entsprechenden Natriumthiolats, gelöst in Methanol, versetzt. "Cp₂⁺Mo₂S₄I₂" reagiert sofort unter Orangefärbung der

Tabelle 5

Ausbeuten und Analysenwerte der Verbindungen **2a–d**

	Masse (gef. (ber.)) ^a	Ausbeute (%)	Analyse (gef. (ber.)) (%)	
			C	H
2a	648.00 (648.77)	92	38.26 (38.59)	5.16 (5.30)
2b	740.00 (740.87)	97	42.24 (42.15)	5.90 (5.99)
2c	769.00 (768.93)	92	43.87 (43.74)	6.30 (6.29)
2d	808.00 (808.90)	97	48.05 (47.51)	5.27 (4.98)

^a Schwerpunkt des Systems; FD-MS aus Toluollösungen.

Lösung ab. Nach 30 min Rühren erhält man einen orangen Niederschlag, der abfiltriert wird. Nach Waschen mit CH_3CN wird der verbliebene Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert und an Al_2O_3 (Akt. II–III, Säule 22×3.5 cm) chromatographiert. Die sich jeweils entwickelnden orangefarbenen Zonen liefern nach Abziehen des Lösungsmittels die gewünschten Verbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Komplexe lassen sich aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1) umkristallisieren.

Röntgenographische Daten von Komplex $2d \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Rotbrauner Kristall ($0.11 \times 0.22 \times 0.65$ mm³), monoklin $C^6_2h - C2/c$; Zellkonstanten: a 20.46(4), b 16.16(2), c 14.73(2) Å, β 128.97(11)°; V 3786.48 Å³, $Z = 4$; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 4 Reflexe $10 < 2\theta < 26^\circ$. Transmiss. Faktor (min./max.) 0.79/1.00), μ 1.13 mm⁻¹. $F(000)$ 1816, $d(\text{röntg}) = 1.57$ g/cm³; AED II der Fa. Stoe [16]. Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, im vermessenen Bereich 3473 mögliche Reflexe, $1847 \geq 2\sigma(I)$, unabhängige 1665 ($I > 2.5\sigma(I)$). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; die H-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [17] fixiert; $R = 0.045$, $R_w = 0.037$; Restelektroendichte (max./min.) 0.53/–0.80 e/Å³, shift/esd (mean/max.) –/0.04, $GOOF = 1.76$.

Literatur

- 1 A. Shaver und S. Morris, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1926.
- 2 J.E. Hoots und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2806 und dort zitierte Literatur.
- 3 R. Prins, V.H.J. De Beer und G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31 (1989) 1.
- 4 A. Shaver, J. Hartgerink, R.P. Cal, P. Bird und N. Ansari, *Organometallics*, 2 (1983) 938.
- 5 S.N. Bhattacharya, C.V. Senoff und F.S. Walker, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L273.
- 6 S.V. Evans, P. Legzdins, S.J. Rettig, L. Sanchez und J. Trotter, *Organometallics*, 6 (1987) 7.
- 7 G.R. Clark und D.R. Russel, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 377.
- 8 I.L. Eremenko, A.A. Pasynskii, V.T. Kalinnikov, Yu.T. Struchkov und G.G. Aleksandrov, *Inorg. Chim. Acta*, 52 (1981) 107.
- 9 M.E. Noble und D.C. Williams, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 749.
- 10 X. Wu, K.S. Bose, E. Siun und B.A. Averill, *Organometallics*, 8 (1989) 251.
- 11 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, P. Weber, M.L. Ziegler, J.H. Enemark und C.G. Young, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 313.
- 12 M. Rakowski DuBois, M.C. Van Derveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7456.
- 13 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 14 N.G. Connelly und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7470.
- 15 W. Keim, Y. Zhu, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, 58 (1990) 355.
- 16 STRUCSY, Structure System Program Package, Fa. Stoe, Darmstadt, FRG, 1984.
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Program, Universität Göttingen, FRG, 1983.