

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

## Synthese und strukturelle Charakterisierung von Bis(pentamethylcyclopentadienylmolybdän- $\mu$ -sulfido)- Komplexen mit $\mu, \eta^1$ -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  $\text{NaSR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) 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

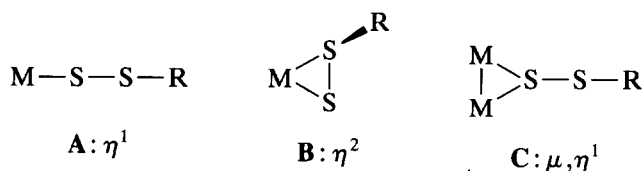
Die Reaktion von  $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit zwei Äquivalenten  $\text{NaSR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) liefert die Komplexe des Typs  $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSR})_2(\mu\text{-S})_2$  (**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.

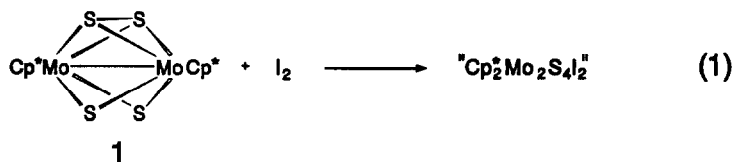


Schema 1. Bisher realisierte Koordinationsformen für  $S_2R$ -Liganden.

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].

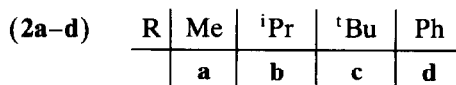
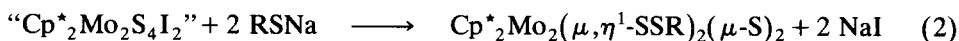
Aus strukturchemischer Sicht sind  $RSS^-$ -Liganden wegen ihrer Koordinationsvielfalt von Interesse, da sie nicht nur terminal (Koordinationsform A [4,5], Schema 1) oder side-on (B [3,6,7]) an einem Metallzentrum koordinieren, sondern auch zwei Metallzentren überbrücken können. In den die Koordinationsform 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  $\eta^1$ -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 ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) $\nu$ (S–S, Mo–S)	$^1\text{H-NMR}^a$		
		$\delta$ ( $\text{CH}_3(\text{R})$ )	$\delta$ ( $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$ )	$\delta$ ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>2a</b>	464s, 418s, 403m, 360w	<b>2a</b> 1.90 (s, 6H)	2.36 (s, 30H)	–
<b>2b</b>	468s, 425s, 405m, 388m	<b>2b</b> <sup>b</sup> 1.00 (d, 7 Hz, 12H)	2.36 (s, 30H)	–
<b>2c</b>	467s, 421s, 400m, 375m	<b>2c</b> 1.09 (s, 18H)	2.36 (s, 30H)	–
<b>2d</b>	480m, 440vs, 428sh, 405s	<b>2d</b> –	2.21 (s, 30H)	7.31 (m, 10H)

<sup>a</sup>  $\delta$  in ppm; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3/i\text{-TMS}$ . <sup>b</sup> S-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> nicht aufgelöst.

$\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Absorptionen des *i*-Propyl- bzw. des *t*-Butylrestes im Bereich um  $1380\text{ cm}^{-1}$  sind durch die Absorptionen der Methylsubstituenten der  $\text{Cp}^*$ -Liganden überlagert. Sonstige C–H- bzw. C–C-Valenz- und Deformationsschwingungen des  $\pi$ -Liganden sind wenig informativ. Dagegen zeigen sich pro Komplex vier charakteristische Absorptionsbanden im Bereich unter  $500\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{Cp}^*$ -Protonen spricht für die Gegenwart zweier  $\eta^1\text{-SSR}$ -Brücken. Aus der Präsenz von jeweils nur einem  $\text{Cp}^*$ -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  $\text{Cp}^*$ -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  $-18^\circ\text{C}$  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  $\eta^1\text{-SSPh}$ - 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  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexen sehr ähnlich, was auch für die übrigen Bindungslängen und -winkel des Metallsulfidgerüsts gilt (Tab. 4). Der Abstand  $\text{Mo}(1)\text{–S}(1)$  ( $\eta^1\text{-SSPh}$ -Brücke) ist im Vergleich zu dem Abstand  $\text{Mo}(1)\text{–S}(3)$  (S-Brücke) um ca.  $0.1\text{ \AA}$  länger. Mit  $2.139(3)\text{ \AA}$  ist der Abstand  $\text{S}(1)\text{–S}(2)$  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].

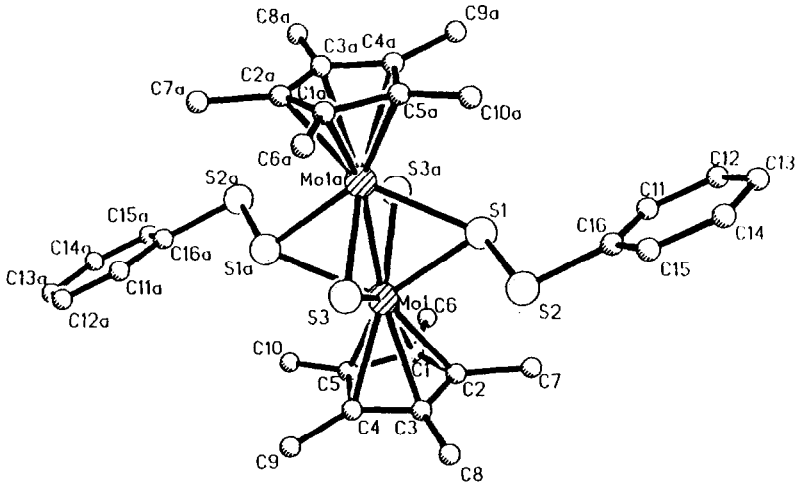


Fig. 1. Molekülstruktur von  $\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\mu, \eta^1\text{-SSPh})_2(\mu\text{-S})_2$  (**2d**).

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) und unter Verwendung von trockenen,  $\text{N}_2$ -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**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
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 <sub>Brücke</sub> (Å)	M–SR (Å)	M–S <sub>Brücke</sub> –M (°)	Literatur
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (μ, η <sup>2</sup> -S <sub>2</sub> )(μ-S) <sub>2</sub> (1)	2.599(2)	2.357(4)		66.8(1)	13
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>b</sup>	2.582(1)	2.352(2)	2.478(2)	66.6(1)	12
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2.573(1)	2.350(2)	2.482(2)	66.3(1)	11
		2.358(2)			
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (2)	2.600(2)	2.359(3)	2.449(2)	66.9(1)	<sup>a</sup>
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2.590(1)	2.357(1)	2.490(1)	66.74(1)	15
		2.352(1)	2.474(1)		
Cp <sub>2</sub> *Mo <sub>2</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.603(2)		2.46(1)		14

<sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Cp' = MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

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

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Cp<sub>2</sub>\*Mo<sub>2</sub>(μ, η<sup>1</sup>-SSR)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>; (R = Me, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, Ph) (2a–d)*

Eine Suspension von 0.70 mmol "Cp<sub>2</sub>\*Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>I<sub>2</sub>" in ca. 30 ml CH<sub>3</sub>CN wird bei Raumtemperatur mit 1.40 mmol des entsprechenden Natriumthiolats, gelöst in Methanol, versetzt. "Cp<sub>2</sub>\*Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>I<sub>2</sub>" reagiert sofort unter Orangefärbung der

Tabelle 5

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

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

<sup>a</sup> Schwerpunkt des Systems; FD-MS aus Toluollösungen.

Lösung ab. Nach 30 min Rühren erhält man einen orangen Niederschlag, der abfiltriert wird. Nach Waschen mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird der verbliebene Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. II–III, Säule  $22 \times 3.5$  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 ( $0.11 \times 0.22 \times 0.65$  mm<sup>3</sup>), monoklin  $C^6_2h - C2/c$ ; Zellkonstanten:  $a$  20.46(4),  $b$  16.16(2),  $c$  14.73(2) Å,  $\beta$  128.97(11)°;  $V$  3786.48 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 4 Reflexe  $10 < 2\theta < 26^\circ$ . Transmiss. Faktor (min./max.) 0.79/1.00),  $\mu$  1.13 mm<sup>-1</sup>.  $F(000)$  1816,  $d(\text{röntg}) = 1.57$  g/cm<sup>3</sup>; AED II der Fa. Stoe [16]. Mo- $K_\alpha$ -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/Å<sup>3</sup>, 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.