

**UNTERSUCHUNG DER EIGENSCHAFTEN EINES UNGEWÖHNLICHEN
 DISCHWEFELLIGANDEN: VERGLEICHENDE BETRACHTUNG DER
 CHEMIE VON $(C_5Me_5)_2Cr_2\{(\mu,\eta^1-S_2)(\mu,\eta^2-S_2)(\mu-S)\}$ und
 $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu,\eta^2-S_2)(\mu-S)_2$**

HENRI BRUNNER, HEIKE KAUERMANN, WALTER MEIER und JOACHIM WACHTER*

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

(Eingegangen den 28. September 1983)

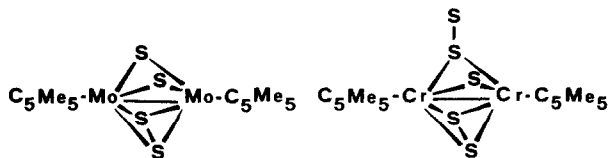
Summary

The uncoordinated sulphur of the iso- $\mu(\eta^1-S_2)$ ligand in $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ is easily abstracted by PPh_3 causing formation of $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$, isoelectronic with $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$. From the nature of the products $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_5H]PF_6$, $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_5CH_3]PF_6$, $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_4CH_3]PF_6$ and $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4CH_3]PF_6$ formed from these complexes by reaction with CF_3CO_2H and CH_3I a decrease in nucleophilicity is deduced for $\mu(\eta^1-S_2) > \mu-S > \mu(\eta^2-S_2)$. The reaction of $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ with $C_5H_5(CO)_2Mn(THF)$ gives a complex of composition $(C_5Me_5)_2Mo_2(C_5H_5)Mn(CO)_2S_4$, whereas $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ gives only the known complexes $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S_2$ and $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ together with $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$. In the reaction with H_2 (150 bar/80°C) $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ forms $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4H_2$, in contrast to $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ and $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ which give the cubane type cluster $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$.

Zusammenfassung

Der nicht koordinierte Schwefel des iso- $\mu(\eta^1-S_2)$ -Liganden in $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ lässt sich leicht mit PPh_3 unter Bildung des zu $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ isoelektronischen Komplexes $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ abstrahieren. Aus der Natur der aus diesen Komplexen durch Umsetzung mit CF_3CO_2H und CH_3I gebildeten Produkte $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_5H]PF_6$, $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_5CH_3]PF_6$, $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_4CH_3]PF_6$ und $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4CH_3]PF_6$ lässt sich eine Abnahme der Nukleophilie für $\mu(\eta^1-S_2) > \mu-S > \mu(\eta^2-S_2)$ folgern. Die Reaktion von $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ mit $C_5H_5(CO)_2Mn(THF)$ ergibt einen Komplex der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2(C_5H_5)Mn(CO)_2S_4$, während $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ nur die bereits bekannten Komplexe $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S_2$ und $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ liefert, zusammen mit $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$. Die Hochdruckreaktion von $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ mit H_2 (150 bar/80°C) erfolgt unter H_2 -Aufnahme zu $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4H_2$; $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ liefern dagegen den Cubancluster $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$.

Die Reaktion von Cyclooctaschwefel, S_8 , mit den zweikernigen Übergangsmetall-carbonylderivaten $[\eta^5-C_5Me_5M(CO)_2]_2$ ($M = Cr, Mo, W$) zeichnet sich durch eine Fülle von Produkten aus, die durch unterschiedliche Kombination verschiedener Ligandenfunktionen sowohl des einatomigen als auch des zweiatomigen Schwefels charakterisiert sind [1,2]. Besonderes Augenmerk verdient dabei der aus $[C_5Me_5Cr(CO)_2]_2$ hervorgegangene Komplex $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$, der neben einem μ -S- und einem $\mu(\eta^2-S_2)$ -Liganden das bisher einzigartige Strukturelement einer iso- $\mu(\eta^1-S_2)$ -Brücke beinhaltet [1]. Diese Anordnung ist umso überraschender, als eine Kombination aus zwei μ -S- und einem $\mu(\eta^2-S_2)$ -Liganden, wie sie in $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ anzutreffen ist [2], dem Zentralmetall genauso zu einer Edelgaskonfiguration verhelfen würde. Beide Komplextypen sind als schwefelreiche Substrate zum Aufbau von cubanartigen Clustern mit einem M_4S_4 -Kern geeignet [3]. In diesen Versuchen machte sich bereits die leichte Abspaltbarkeit des "freien", nicht-kordinierten Schwefels des $\mu(\eta^1-S_2)$ -Liganden in $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ bemerkbar. Weitere Untersuchungen sollen nun gezielt die Reaktivität dieser Gruppierung erhellen, wobei als Vergleichsmaterial der strukturell nahe verwandte Komplex $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ herangezogen wird sowie dessen in dieser Arbeit erstmals beschriebener homologer Chromkomplex I.



Präparative Ergebnisse

Reaktion von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ mit PPh_3

$(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ reagiert mit einem Moläquivalent PPh_3 in Toluol bei $45^\circ C$ unter Schwefelabstraktion zum blaugrünen Komplex $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$. Das im Vergleich zur Ausgangsverbindung wesentlich vereinfachte IR-Spektrum im Bereich der Metall-Schwefelbrücken-Schwingungen legt die Eliminierung des freien, nicht koordinierten Schwefels des iso- μ, η^1 -Liganden nahe, d. h. es würde eine zu $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ vergleichbare Ligandenanordnung erreicht. Eine ähnliche Reduzierung des Schwefelgehaltes von $(i\text{-Prop}C_5H_4)_2V_2S_5$ (dieser Komplex enthält neben einer μ -S- und einer μ, η^2-S_2 -Gruppe noch eine syn- η^1-S_2 -Brücke [4]) mit Hilfe von PBu_3 führt zu $(i\text{-Prop}C_5H_4)_2V_2S_4$. Diese Reaktion verläuft unter Abbau der η^2-S_2 -Brücke, während der η^1-S_2 -Ligand erhalten bleibt [5]. In der resultierenden Ligandenanordnung leisten alle Schwefelatome einen gleichmässigen Stabilisierungsbeitrag über π -Wechselwirkungen, wodurch ein auf reinen V-S- σ -Bindungen basierendes starkes Elektronendefizit umgangen wird. Im Gegensatz zu diesem Befund lassen sich die Strukturen von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ weitgehend durch Metall-Schwefel- σ -Donor-Wechselwirkungen beschreiben.

Versuche zur Protonierung mit Trifluoressigsäure

Aus einer Toluollösung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ erhält man mit einem Überschuss an CF_3CO_2H ein grünes Öl, das sich durch Umfällen aus ethanolischer NH_4PF_6 -Lösung

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I–VIII (KBr, cm^{-1})^a

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{PF})$	$\nu(\text{M–S–M})$	sonstige
I	–	–	1374, 1023s	–	447m, 400 vw	512vw
II	–	–	1383m, 1022w	841vs, 554m	–	–
III	–	–	1381m, 1028w	843s, 556m	–	–
IV	–	–	1382m, 1019w	839vs, 553m	463vw	418vw
V	–	–	1386m, 1023w	840vs, 558m	447vw	–
VI	1945, 1894vs, 1864m 1945vs, 1900s ^b	–	1373s, 1015m, 816s	–	–	628m, 582s, 552m, 492m, 475m, 434m, 355w
VII	–	–	1376s, 1022m	–	399w	322w
VIII	–	2419w	1378s, 1023m	–	417m	380vw

^a Beckman 4240 Spektrophotometer. ^b In Toluol.

als das grüne Komplexsalz II isolieren lässt. Während sich das PF_6^- -Anion der resultierenden Verbindung II im IR-Spektrum (Tab. 1) durch seine P–F-Schwingungen verrät, lässt sich aus dem FD-Massenspektrum des Kations entnehmen, dass das ursprüngliche S_5 -Komplexgerüst bei der Protonierung erhalten geblieben ist. Allerdings macht sich bei erhöhter Fadenheizung eine Tendenz zur Schwefelabspaltung bemerkbar. Auf die Anzahl eingeführter Protonen kann nur indirekt geschlossen werden, da diese weder aus dem IR- noch aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich sind. Trotzdem kann indirekt auf eine Einfachprotonierung geschlossen werden, da die Umsetzung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ unter den gleichen Bedingungen keinen isolierbaren Komplex liefert. In diesem Fall lässt sich nur eine reversible Farbänderung von blau nach violett beobachten, was mit einer nicht ausreichenden Basizität der $\mu\text{-S-}$ bzw. $\mu(\eta^2\text{-S}_2)$ -Liganden zu vereinbaren ist.

Methylierungsreaktionen mit Methyljodid

Die Methylierung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ mit einem Überschuss an Methyljodid führt über ein dunkelgrünes Pulver nach Umfällen aus ethanolscher NH_4PF_6 -Lösung zu dem dunkelbraunen Salz $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Me}]^+\text{PF}_6^-$ (III). Die Einführung nur einer Methylgruppe wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewiesen, in dem die Methylgruppen des C_5Me_5 -Restes mit der der SCH_3 -Gruppe ein 10/1-Verhältnis

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$ -PARAMETER (δ -Werte in ppm, i-TMS, alle Signale Singulets)

	SH	SCH_3	CH_3	C_5H_5	Lösungsmittel/Gerät
I			1.98		CDCl_3 /Varian T-60
II	^a		2.27		Aceton- d_6 /Bruker WH 90
III		1.33	2.33		CDCl_3 /Varian T-60
IV		1.51	2.16		CDCl_3 /Varian T-60
V		2.44	2.28		Aceton- d_6 /Bruker WH 90
		1.65	2.22		
VI			1.96	4.29	CDCl_3 /Varian T-60
VIII	–2.02, –1.95		2.22		CDCl_3 /Varian T-60

^a Nicht auffindbar.

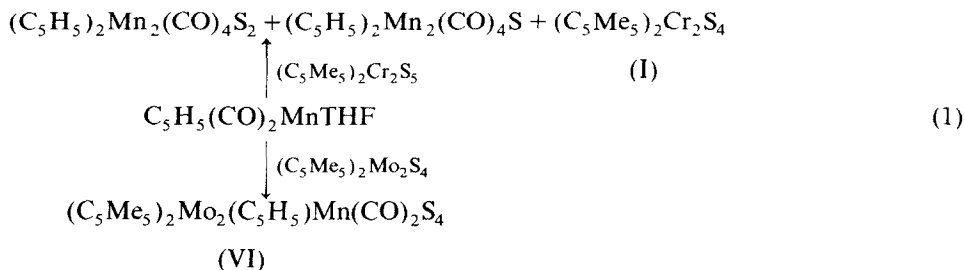
bilden. Gegenüber neutralen thiolatoverbrückten Komplexen, wie z.B. $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SMe)_2$ [6] ist eine Tieffeldverschiebung der SCH_3 -Protonen von ca. 2 ppm zu beobachten, d.h. die positive Ladung am Schwefel bewirkt eine deutliche Entschirmung. Aus der Tatsache, dass sich $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)S_2$ [2] unter den gleichen Bedingungen wie oben quantitativ zurückgewinnen lässt, schliessen wir, dass die η^2 -Disulfidbrücke ebenso wie terminale $Mo=S$ -Liganden gegenüber CH_3I inert ist. Eventuelle Inversionsisomere am neugeschaffenen $\mu-SCH_3$ -Liganden sind nicht zu beobachten, da im 1H -NMR-Spektrum die Singulets für beide Methylgruppen bis $-77^\circ C$ (CD_2Cl_2) unverändert erhalten bleiben.

Analog verläuft die Methylierung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$, die über ein dunkelbraunes Salz zu dem grünen Komplex $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_4Me]^+PF_6^-$ (IV) führt, dessen Methylresonanzen im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 2) bei 2.16 (CH_3) bzw. 1.51 ppm (SCH_3) liegen.

Bei der Methylierung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ bleibt die S_5 -Grundstruktur ebenso wie beim protonierten Komplex II bestehen, wie das FD-Massenspektrum von V bestätigt. Auch hier nimmt bei höherer Fadenheizung die Tendenz zur Schwefelabspaltung zu. Hieraus und aus der Elementaranalyse lässt sich auf eine Zusammensetzung $[(C_5Me_5)_2Cr_2S_5Me]^+PF_6^-$ schliessen. Das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 2) deutet ebenfalls auf eine Einfachmethylierung. Die vier auftretenden Signale lassen sich in zwei Paare bei 2.44 und 2.28 bzw. 1.65 und 2.22 ppm separieren, deren Verhältnis zueinander durch Chromatographie an Sephadex LH 20 (Eluens Ethanol) oder Umkristallisation beeinflusst werden kann. Die Reinisolierung eines dieser Isomeren gelang jedoch bisher noch nicht. Diese Beobachtung lässt sich so interpretieren, dass nach der Primärmethylierung entweder des $\mu(\eta^1-S_2)$ - oder eines der beiden $\mu-S$ -Liganden die Nukleophilie des gebildeten Kations so geschwächt wird, dass eine weitere Methylierung nicht mehr möglich ist.

Die Reaktion mit $C_5H_5Mn(CO)_2THF$

Die Umsetzung von $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ mit $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ im Molverhältnis 1/1 bei $15^\circ C$ liefert das dunkelbraune Addukt $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)Mo_2Mn(CO)_2S_4$ (VI). Dagegen ergibt $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ unter den gleichen Bedingungen neben $C_5H_5Mn(CO)_3$ ein Gemisch, das laut IR-, 1H -NMR- und Massenspektren den grünen Verbindungen $(C_5H_5)_2Mn_2(CO)_4S_2$ und $(C_5H_5)_2Mn_2(CO)_4S$ [7] zugeschrieben werden kann (Gl. 1). Zusammen mit unverbrauchtem Ausgangsmaterial wird noch $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ gefunden, was die Rolle von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ als Schwefelüberträger erhärtet.



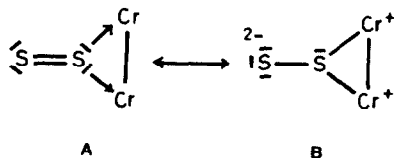
Das IR-Spektrum (Tab. 1) von Komplex VI enthält neben den terminalen $\nu(CO)$ -Frequenzen zahlreiche Absorptionen im Bereich unter 700 cm^{-1} , der neben Metall-Carbonyl auch Metall-Schwefel-Schwingungen aufweist, so dass eine

Schwefelbrücken gedeutet werden unter gleichzeitigem Verlust von elementarem Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff. Letzterer ist an seinem intensiven Geruch beim Öffnen des Autoklaven feststellbar. Für einen stabilen M_4S_4 -Kern spricht auch das Massenspektrum, in dem neben dem Molekilion und dessen doppelt geladenem Vertreter die sukzessive Abspaltung der C_5Me_5 -Liganden dominiert. Ähnliches Fragmentierungsverhalten wurde auch an $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4$ beobachtet, dessen Struktur kürzlich gesichert werden konnte [13].

Die Hochdruckhydrierung von $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ unter den gleichen Bedingungen wie oben liefert dagegen einen tiefroten Komplex der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4H_2$ (VIII). Dieser stimmt in seinen spektroskopischen Eigenschaften (Tab. 1, 2) mit einem aus $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$ und Wasserstoff unter Normaldruck gewonnenen Komplex überein, der je zwei $\mu-S$ und $\mu-SH$ -Liganden enthält [6]. Obwohl $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ nicht wie der entsprechende Mo-Komplex unter H_2 -Aufnahme und SH-Brückenbildung reagiert, erscheint die Clusterbildung doch an die Gegenwart von H_2 gebunden, wie ein weiteres Experiment zeigt: Erwärmt man eine Toluollösung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ auf $80^\circ C$, so lässt sich selbst nach 17 h Reaktionsdauer nur der Ausgangskomplex zurückgewinnen. Dagegen liefert die Druckreaktion mit 250 bar H_2 bei Raumtemperatur einen dunkelvioletten, äusserst empfindlichen Komplex, dessen Lösungen stark nach H_2S riechen, dessen IR-Spektrum in Substanz jedoch keine $\nu(SH)$ -Schwingungen aufweist. Bei Versuchen zur Reinigung erhält man die Ausgangsverbindung verunreinigt durch $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ zurück.

Diskussion

Aus der Reaktivität der Komplexe $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$, $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ gegenüber den Elektrophilen CF_3CO_2H und CH_3I lässt sich eine abgestufte Nucleophilie der Brückenschweifliganden ableiten. $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ ist als einziger Komplex protonierbar, d. h. als Reaktionspartner bietet sich nur die $\mu(\eta^1-S_2)$ -Gruppe an. Die Reaktion mit CH_3I lässt sich als Methylierung der $\mu-S$ - bzw. $\mu(\eta^1-S_2)$ -Liganden interpretieren. Je ein Methylierungsprodukt ist ausgehend von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ isolierbar. Die η^2-S_2 -Brücke bleibt dagegen intakt, sie ist wohl nur über eine reduktive Spaltung der S-S-Bindung mit nachfolgender CH_3I -Reaktion anzugreifen [14].



Je nachdem, ob man den $iso-\mu(\eta^1-S_2)$ -Liganden als 4- oder 2-Elektronendonator auffasst, erhält man die beiden Grenzstrukturen A und B. Die entsprechenden Bindungsparameter der Röntgenstrukturanalyse [1] deuten auf einen Zustand näher an Formulierung B: Beide Cr-S-S-Winkel liegen mit jeweils 108.8° im Bereich tetraedrischer Koordination, die S-S-Bindungslänge (2.101 \AA) ist signifikant länger als in anderen μ, η^1-S_1 -Liganden [15]. Dieser Befund entspräche einer Rückbindung aus besetzten Metall-d-Orbitalen in unbesetzte $p\pi^*$ -Zustände des S_2^{2-} -Liganden. Aus diesem Grund sollte das bisher nicht koordinierte Ende auch ein hervorragender

Komplexligand sein. Der direkte Nachweis für eine Stabilisierung des kompletten Liganden am koordinativ ungesättigten $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Fragment gelingt jedoch nicht. Allerdings lässt sich das Auftreten schwefelhaltiger Mn-Komplexe zusammen mit $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ als Hinweis auf die Auffüllung der am Mn-Atom vorhandenen Koordinationlücke werten. Ein ursprünglich eventuell gebildeter $\mu_3(\eta^1-S_2)$ -Ligand könnte demnach unter Zurücklassung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und eines reaktiven $C_5H_5Mn(CO)_2S$ -Bruchstücks auseinanderbrechen, das zu $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S_2$ bzw. $C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ [10] rekombinieren kann.

Weniger klar ist der Ablauf der Hochdruckhydrierungen. Die Tatsache, dass die Clusterbildung von $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ von den beiden Chromkomplexen $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ ausgehend erfolgt, während $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ nur unter einfacher Wasserstoffaufnahme abreagiert, beweist lediglich, dass die Clusterbildung weniger von reaktiven Strukturelementen geprägt wird (die Ausbeuten sind für die beiden Cr-Komplexe nahezu gleich) als von der Natur des Zentralmetalls. Fest steht ausserdem, dass neben der Anwesenheit von Wasserstoff die thermische Zersetzung etwaiger Zwischenprodukte eine Rolle zu spielen scheint. Wie vorläufige Untersuchungen zeigen, lassen sich diese in Abfangreaktionen mit Kohlenmonoxid stabilisieren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Elementaranalysen (Tab. 3) wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg und von den Analytischen Laboratorien Malissa & Reuter, D-5250 Engelskirchen (S) ausgeführt. $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ wurden aus $[C_5Me_5(CO)_2M]_2$ ($M = Cr, Mo$) und elementarem Schwefel nach einem bereits beschriebenen Verfahren erhalten [1,2], ebenso $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ durch Bestrahlen einer THF-Lösung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ [7].

Darstellung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ (I)

Eine Mischung aus 160 mg (0.3 mmol) $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$, 79 mg (0.3 mmol) Triphenylphosphin und 100 ml Toluol wird 20 h bei 45°C gerührt. Nach Konzentrieren auf 10 ml wird an SiO_2 chromatographiert. Mit Toluol/ Et_2O 10/1 isoliert man als einzige Zone den blaugrünen Komplex I, der aus Toluol/Pentan 1/1 umkristallisiert wird.

70 eV-Massenspektrum (m/e , rel. Intensitäten in %): $M^+ = 502$ (43), $[M - 2S]^+ = 438$ (100, metastabiler Übergang 382.16), $M^{2+} = 251$ (10).

Protonierung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ mit CF_3CO_2H

Die Lösung von 81 mg (0.15 mmol) $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ wird mit 0.2 ml CF_3CO_2H versetzt, wobei ein grünes Öl ausfällt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl in 15 ml 96%igem Ethanol bei 40°C gelöst und mit 15 ml Wasser sowie 50 mg NH_4PF_6 versetzt. Der sofort ausfallende graugrüne Niederschlag wird filtriert und gründlich mit Wasser und Ether gewaschen. Ein analytisch reines Produkt erhält man durch Umkristallisieren aus einem Gemisch Aceton/Methylenchlorid/Ethanol 6/1/1.

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE EIGENSCHAFTEN, AUSBEUTEN UND ANALYSENWERTE DER KOMPLEXE I-VIII

Verbindung	Farbe	Aus- beuten (%)	Molgew.	Massen- spektren (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	S
$(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ (I)	blaugrün	40	502.7	502 ^a	47.76 (47.78)	6.08 (6.02)	25.42 (25.51)
$(C_5Me_5)_2Cr_2S_5HPF_6$ (II)	grün	53	680.7	534 (535.7) ^b	35.08 (35.29)	4.99 (4.59)	21.05 (23.55)
$(C_5Me_5)Mo_2S_4MePF_6$ (III)	dunkelbraun	28	750.6	597 (605.6) ^b	33.91 (33.60)	3.89 (4.43)	16.32 (17.09)
$(C_5Me_5)_2Cr_2S_4MePF_6$ (IV)	grün	47	662.7	517 (517.7) ^b	38.00 (38.06)	5.00 (5.02)	
$(C_5Me_5)_2Cr_2S_5MePF_6$ (V)	grün	56	694.8	549 (549.8) ^b	36.54 (36.30)	5.35 (4.97)	25.22 (23.07)
$(C_5Me_5)_2(C_5H_5)Mo_2Mn(CO)_2S_4$ (VI)	braun	30	766.7	758 ^c	42.39 (42.30)	4.30 (4.60)	15.07 (16.73)
$(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ (VII)	schwarzgrün	33	877.1	876 ^a	54.02 (54.77)	6.35 (6.89)	14.16 (14.62)
$(C_5Me_5)_2Mo_2S_4H_2$ (VIII)	tiefrot	82	592.6	584 ^c	40.32 (40.53)	5.45 (5.44)	

^a 70-eV-Spektrum (Gerat Varian 311 A). ^b Felddesorption aus Acetonlösung (Gerat Varian 311-A), es findet sich jeweils nur das Kation. Die Mo-Spektren sind auf ⁹²Mo bezogen. ^c Felddesorption aus Toluollösung, auf ⁹²Mo bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Komplexe $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$, $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ mit CH_3I

0.2 mmol des betreffenden Komplexes werden in 30 ml Toluol gelöst, mit 0.1 ml Methyljodid versetzt und noch 15 min gerührt. Die auftretenden Niederschläge (dunkelgrün im Fall von Mo, dunkelbraun für die beiden Cr-Komplexe) werden abfiltriert, in möglichst wenig 96%igem Ethanol gelöst und mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Die nach Zugabe von 100 mg NH_4PF_6 ausfallenden PF_6^- -Salze III–V werden abfiltriert und gründlich mit Wasser und Ether gewaschen. Analysenreine Produkte erhält man durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether 1/1.

Darstellung von $(C_5Me_5)_2(C_5H_5)Mo_2Mn(CO)_2S_4$ (VI)

Die rote Lösung von 1.0 mmol $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$ in 230 ml Tetrahydrofuran (THF) wird langsam und unter Wasserkühlung zur dunkelblauen Lösung von 245 mg (0.5 mmol) $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)(\mu-S)_2$ in 50 ml THF getropft. Es wird noch ca. 16 h gerührt, wobei sich eine allmähliche Farbänderung nach dunkelbraun zeigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der dunkelbraune Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und an SiO_2 (Säule 40×3.5 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Petrolether ($40-60^\circ C$) 1/1 eluiert man der Reihe nach $C_5H_5Mn(CO)_3$ als gelbe Zone, eine schwach grüne bzw. schwach rote Zone, beide aufgrund zu geringer Substanzmengen nicht charakterisierbar, und das gewünschte Produkt als dunkelbraune Zone. Den analysenreinen Komplex VI erhält man durch Umkristallisation aus Toluol/Ether/Pentan 10/3/4 bei $-18^\circ C$.

Umsetzung von $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ mit $C_5H_5Mn(CO)_2THF$

108 mg (0.2 mmol) $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ werden wie oben mit der äquimolaren Menge des $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ -Komplexes umgesetzt und noch etwa 16 h gerührt. Dabei tritt eine allmähliche Farbänderung von hellbraun nach dunkelgrün ein. Bei der Chromatographie an SiO_2 eluiert man zunächst mit Toluol gelbes $C_5H_5Mn(CO)_3$ und anschliessend eine grüne Zone, die das Produktgemisch $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S_2/[C_5H_5(CO)_2Mn]_2S$ im Verhältnis 1/1 enthält (35 mg, Nachweis IR- und 1H -NMR-spektroskopisch [10] sowie FD-Massenspektrum aus Toluollösung mit Molekülionen bei 416 und 384). Eine nachfolgende, mit Toluol/Ether 25/1 eluierte Zone enthält laut 1H -NMR- und IR-Spektrum ein Gemisch aus $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ und $(C_5Me_5)_2Cr_2S_4$ im ungefähren Verhältnis 2/3.

Darstellung von $(C_5Me_5)_4Cr_4S_4$ (VII)

Die Lösung von 315 mg (0.6 mmol) $(C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ in 20 ml Toluol wird in einem 100-ml-Rollautoklaven nach mehrmaligem Spülen mit Wasserstoff mit 150 bar H_2 bei $80^\circ C$ zur Reaktion (24 h) gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich schwarzgrüne Kristalle von VII, die abfiltriert und mit Pentan gewaschen werden.

70-eV-Massenspektrum (m/e , (rel. Intensitäten in %)): $M^+ = 876$ (100), $[M - CH_4]^+ = 860$ (17), $[M - C_5Me_5]^+ = 741$ (21), $[M - C_5Me_5 - CH_4]^+ = 752$ (2), $[M - 2C_5Me_5]^+ = 606$ (21), $[M - 2C_5Me_5 - CH_4]^+ = 590$ (4), $[M - 3C_5Me_5]^+ = 471$ (32), $[M - 3C_5Me_5 - CH_4]^+ = 455$ (2), $M^{2+} = 438$ (42), $[M - 4C_5Me_5] = 336$ (11).

Darstellung von $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4H_2$ (VIII)

Die dunkelblaue Lösung von 354 mg (0.6 mmol) $(C_5Me_5)_2Mo_2S_4$ in 20 ml Toluol

wird in einem 100 ml Rollautoklaven nach mehrmaligem Spülen mit H₂ mit 150 bar H₂ bei 80°C zur Reaktion (24 h) gebracht. Die nunmehr tiefrote Lösung wird nach dem Abkühlen an SiO₂ (Säule 20 × 3 cm) chromatographiert. Das Produkt wird mit Toluol als dunkelrote Bande eluiert. Umkristallisieren aus Toluol bei -35°C ergibt analysenreine Kristalle von VIII.

Dank

Wir danken Herrn M. Muschiol für die Durchführung der Hochdruckversuche.

Literatur

- 1 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 2 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 3 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C41; H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 567; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 549.
- 4 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1551.
- 5 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 6 M. Rakowski DuBois, M.C. VanDerveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7456.
- 7 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 8 A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, B. Orazsakhov, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 211.
- 9 S.A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 373; D. Seyferth, R.S. Henderson und M.K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C75; V.W. Day, D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1290.
- 10 D.L. DuBois, W.K. Miller und M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3429.
- 11 T. Toan, R. Broach und L.F. Dahl, VI. Int. Conf. Organomet. Chem., Amherst 1973.
- 12 Prof. M.L. Ziegler sind wir für Diffraktometermessungen an Einkristallen von VII zu Dank verpflichtet.
- 13 A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, Y.V. Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G. Ellert, V.T. Kalinnikov, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, S.V. Lindeman, T.K. Kurbanov und G.S. Gasanov, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 309.
- 14 D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) C1.
- 15 $\mu(\eta^1\text{-S}_2)$ -Liganden finden sich z. B. in [C₅Me₅MoS₅]₂ [16] (*d*(S-S) zwischen 2.026 und 2.040 Å), in (MeC₅H₄)₂V₂S₅ [4] (*d*(S-S) 2.023 Å) und in [C₅H₅Mn(CO)₂]₂S₂ [7] (*d*(S-S) 2.007 Å). Weitere Beispiele in A. Müller und W. Jaegermann, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2631.
- 16 M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, M.C. VanDerveer und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3064.