

Ligandensubstitution an *cis*-Mo(CO)₂(PPh₃)₂(MeCN)(η²-SO₂), Kristall- und Molekülstruktur von *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₃(η²-SO₂) [1]

Ligand Substitution at *cis*-Mo(CO)₂(PPh₃)₂(MeCN)(η²-SO₂),
Crystal and Molecular Structure of *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₃(η²-SO₂) [1]

Franz-Erich Baumann, Christian Burschka und Wolfdieter A. Schenk*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
Z. Naturforsch. **41b**, 1211–1218 (1986); eingegangen am 6. Mai 1986

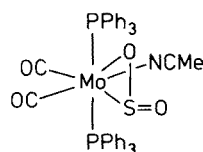
Molybdenum-Sulfur Dioxide Complexes, Ligand Displacement, Structure, Stereochemistry,
Linkage Isomerism

Mo(CO)₂(PPh₃)₂(MeCN)(η²-SO₂) reacts with a number of unidentate or tridentate phosphines with displacement of both MeCN and PPh₃. Mixtures of up to three different isomers are obtained the structures of which are assigned by IR, ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR, and in one case by X-ray crystallography. The results support earlier observations concerning the relationship between the disposition of donor and acceptor ligands around the metal and the bonding mode of SO₂.

Einleitung

Schwefeldioxid ist ein faszinierend vielseitiger Ligand. Allein in einkernigen Komplexen kann es auf vier verschiedene Weisen gebunden vorliegen (Abb. 1). Während die η¹-O-Koordination auf harte Lewis-Säuren beschränkt ist, findet man gegenüber weichen Metallzentren ein vielfältiges Wechselspiel zwischen η¹-coplanarer, η¹-pyramidaler und η²-gebundener Form [2]. Um weitere Informationen über den Zusammenhang zwischen der Ligandenanordnung und der bevorzugten Koordination des SO₂ in oktaedrischen d⁶-Systemen zu erhalten [3], haben wir die Substitution von Acetonitril und Triphenylphosphan an Acetonitrildicarbonyl-bis(triphenylphosphan)(η²-schwefeldioxid)molybdän (**1**) [4] mit verschiedenen ein- und dreizähligen Phosphanliganden untersucht. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Aufklärung der Stereochemie der Produkte, auf die vollständige Trennung der z. T. recht

komplizierten Isomerengemische wurde in einigen Fällen verzichtet.

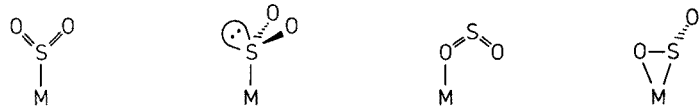


1

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen mit dreizähligen Phosphanen

Am übersichtlichsten verläuft die Umsetzung mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan. Dieser Chelatligand erlaubt aus geometrischen Gründen nur die Bildung eines Isomers (**2**) (Gl. (1)), welches



η¹ - planar

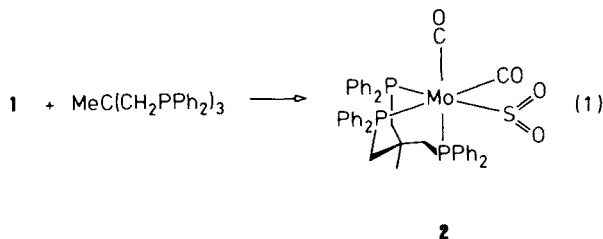
η¹ - pyramidal

η¹ - O - geb.

η² - gebunden

Abb. 1. Koordinationsweisen des SO₂ in einkernigen Komplexen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Schenk.



als rostrottes Kristallpulver in guter Ausbeute isoliert wird. Die linearen dreizähligen Liganden $\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) können am Oktaeder sowohl drei faciale als auch drei meridionale Positionen besetzen. Demgemäß ist die Bildung mehrerer Isomere möglich, von denen drei auch tatsächlich gefunden werden (Gl. (2)). Versuche zur chromatographischen Trennung scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindungen. Die meridionalen Derivate **3a** und **4a** lassen sich jedoch durch fraktionierte Kristallisation als orangefarbene feinkristalline Pulver gewinnen, die faciale Verbindungen **3b, c** und **4b, c** wurden in den Gemischen spektroskopisch identifiziert.

3a und **4a** gehören dem gleichen Strukturtyp an wie die auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{PR}_3)\text{SO}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [3]. Diese Ligandenanordnung, bei der das SO_2 nicht mit den Carbonylgruppen um die besetzten d-Orbitale am Metall konkurrieren muß, repräsentiert offenbar das Energieminimum für Komplexe dieser Art.

Vom präparativen Standpunkt gesehen unbefriedigend verliefen die Umsetzungen mit den Triphosphanen $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$,

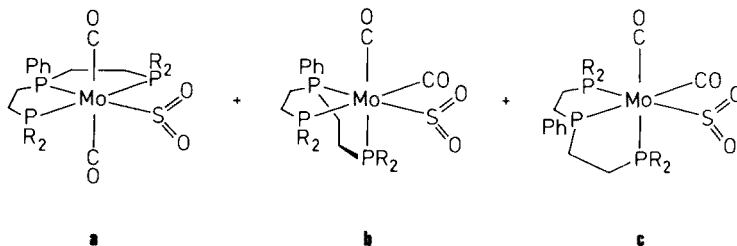
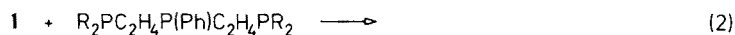
$\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{P}(\text{Ph})\text{C}_3\text{H}_6\text{PPh}_2$. Es bildeten sich auch bei höherer Verdünnung stets oligomere schwer lösliche Produkte, die nach ihren spektroskopischen Eigenschaften (IR, ^{31}P -NMR) im wesentlichen aus ligandverbrückten *cis*- und *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-SO}_2)$ -Einheiten bestehen.

Reaktionen mit einzähligen Phosphanen

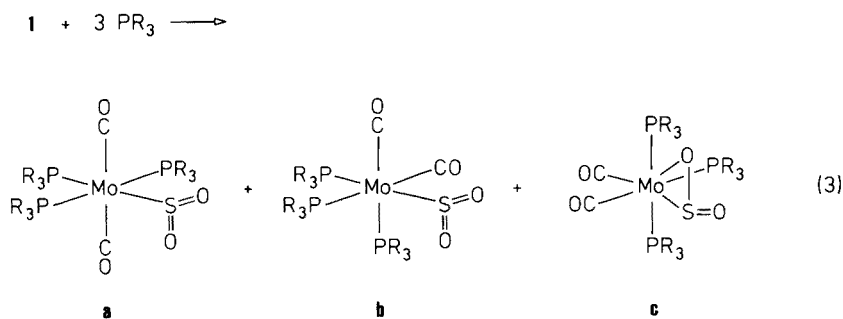
Bei der Reaktion von **1** mit den einzähligen Phosphanen PMe_3 , PMe_2Ph und PMePh_2 entsteht zusätzlich zu den schon beschriebenen Strukturtypen noch ein Isomer mit meridionaler Anordnung der Phosphanliganden und η^2 -koordiniertem SO_2 . Dieses Isomer, das die gleiche Anordnung von Donor- und Akzeptorliganden aufweist wie die Ausgangssubstanz, ist allerdings nur für $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ das Hauptprodukt (Gl. (3)). **5b, 5c, 7a** und **8a** konnten in reiner Form isoliert werden, die übrigen Verbindungen wurden nach teilweiser Anreicherung spektroskopisch identifiziert, von **5c** wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Spektroskopische Eigenschaften der Produkte

Die Infrarotspektren der neuen Verbindungen (Tab. I) geben Auskunft über die Lage der beiden Carbonylgruppen zueinander sowie über die Bindungsweise des Schwefeldioxid. SO -Valenzschwingungen um 1200 cm^{-1} ($\nu(\text{as})$) und 1050 cm^{-1} ($\nu(\text{sy})$) sind typisch für η^1 -planare Koordination, die η^2 -Komplexe **5c** und **6c** weisen deutlich kleinere Werte auf [2]. Die Anordnung der Phosphanligan-



$\text{R} = \text{Ph}$: **3** $\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$: **4**



Nr.	PR ₃	a	b	c		
5	PMe ₃	o	+	++	++	Hauptprodukt
6	PMe ₂ Ph	+	+	+	+	Nebenprodukt
7	PMePh ₂	++	o	o	o	Spur
8	P(OMe) ₃	++	o	-	-	nicht nachgewiesen

Tab. I. Infrarotabsorptionen der SO₂-Komplexe (ν in cm⁻¹).

Nr.	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SO})$ (Nujol)		
2	1940 (s)	1880 (s) ^a	1210 (m)	1063 (s)
3a	1986 (vw)	1885 (vs) ^a	1195 (m)	1047 (s)
3b, c	1947 (s)	1882 (s) ^a	1188 (m)	1053 (s)
4a	1983 (vw)	1879 (vs) ^b	1200 (m)	1054 (s)
4b, c	1949 (s)	1883 (s) ^a	1193 (m)	1054 (s)
5b	1930 (s)	1863 (s) ^b	1197 (m)	1055 (s)
5c	1917 (s)	1833 (s) ^b	1089 (s)	874 (m)
6a	1965 (vw)	1863 (vs) ^b	1174 (m)	1042 (s)
6b	1932 (s)	1859 (s) ^b	1201 (m)	1054 (s)
6c	1913 (s)	1832 (s) ^b	1098 (s)	887 (s)
7a	1975 (vw)	1863 (s) ^a	1196 (w)	1054 (s)
7b	1939 (s)	1861 (s) ^a		
7c	1918 (s)	1843 (s) ^a		
8a	1998 (vw)	1902 (vs) ^a	1222 (m)	1088 (s)
8b	1968 (s)	1880 (s) ^a		

^a In CH₂Cl₂; ^b in THF; ^c nicht beobachtet, da von Absorptionen des Hauptisomers verdeckt.

den kann aus den ³¹P-NMR-Spektren (Tab. II) zweifelsfrei abgeleitet werden, in einigen Fällen wurde die Zuordnung noch anhand der ¹H- und ¹³C-Resonanzen überprüft.

Die Verbindungen **2**, **3a** und **4a** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils die erwarteten AX₂-Systeme. An **2** ist zu erkennen, daß die Resonanz eines Phosphorkerns *trans* zu SO₂ deutlich tieffeldverschoben erscheint, die extreme Tieffeldverschiebung des

zentralen Phosphors bei **3a** und **4a** ist darüber hinaus auf die Verknüpfung zweier fünfgliedriger Chelatringe zurückzuführen [5]. Die IR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Isomerenpaare **3b/3c** bzw. **4b/4c** lassen sich ebenfalls leicht zuordnen: Die symmetrischen Verbindungen **3b** und **4b** ergeben AX₂-Spektren, die unsymmetrischen Isomere **3c** und **4c** zeigen Drei-Spin-Systeme 1. Ordnung, wobei von den beiden terminalen Phosphorkernen wieder derjenige mit der Tieffeldresonanz *trans* zum SO₂-Liganden steht.

Die Spektren der Derivate einzähniger Phosphane sind analog zu interpretieren. Die *trans*-Dicarbonyle **5a**, **6a**, **7a** und **8a** geben AB₂-Spektren mit *cis*-Kopplungen in der erwarteten Größe um 30 Hz. An **5a** konnte zusätzlich die im ³¹P-NMR nicht beobachtbare *trans*-Kopplung $J(\text{P}_B-\text{P}_B)$ aus dem ¹³C-NMR-Spektrum bestimmt werden. Die *cis*-Dicarbonyle **5b** und **6b** sind Analoga des Komplexes **2** und weisen dementsprechend ähnliche Spektren auf. Problematisch schien nur die Zuordnung der Spektren von **5c** und **6c**. Während das ¹³C-NMR-Spektrum von **5c** eindeutig die in Gl. (3) gezeigte Stellung der CO-Gruppen belegte, fehlte im ³¹P-NMR die bei etwa 50 Hz zu erwartende ²J(P-P)(*trans*)-Kopplung. Die Röntgenstrukturanalyse von **5c** zeigte schließlich den Grund dafür: Beide Mo-P-Bindungen bilden miteinander einen Winkel von 155°. Angesichts der Tatsache, daß in oktaedrischen Mo(O)-Komplexen

Nr.	$\delta(P_A)$	$\delta(P_B)$	$\delta(P_C)$	$J(P_A-P_B)$	$J(P_A-P_C)$	$J(P_B-P_C)$	Solvens
2	25,9	10,8		24			CDCl ₃
3a	89,9	61,6		15			CDCl ₃
3b	83,4	48,9		5			CDCl ₃
3c	79,3	58,0	51,9	5	6	21	CDCl ₃
4a	89,6	59,2		15			CDCl ₃
4b	83,6	47,1		6			CDCl ₃
4c	79,4	56,0	49,9	5	6	21	CDCl ₃
5a^a	- 12,5	- 13,7		30			CD ₂ Cl ₂
5b^b	- 10,5	- 20,0		27			CD ₂ Cl ₂
5c^c	2,3	- 3,2	-18,6	5	16	16	CD ₂ Cl ₂
6a	- 0,1	- 0,6		27			CDCl ₃
6b	1,9	7,7		25			CDCl ₃
6c	11,8	6,5	- 9,7	10	15	16	CDCl ₃
7a	17,2	16,0		31			CD ₂ Cl ₂
8a	166,1	165,9		30			C ₆ D ₆

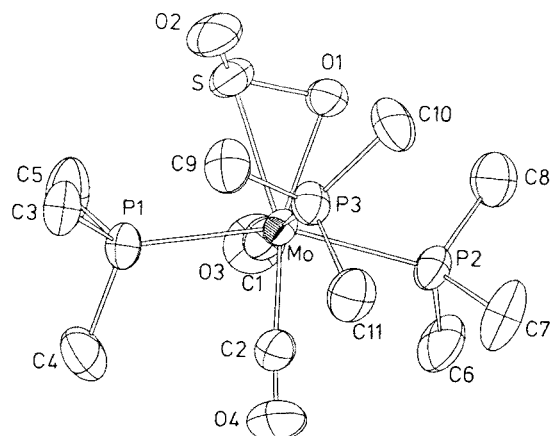
Tab. II. ³¹P-NMR-Spektren der SO₂-Komplexe (δ in ppm gegen H₃PO₄, J in Hz).

^a ¹³C-NMR: Me_A 20,5 ppm, $J(P-C)$ 20 Hz; Me_B 22,3 ppm, $J(P-C)$ 20 Hz, $J(P_B-P_B)$ 52 Hz; CO 210,1 ppm, $J(P-C)$ 8 Hz; ^b ¹³C-NMR: Me_A 20,7 ppm, $J(P-C)$ 25 Hz; Me_B 21,3 ppm, $J(P-C)$ 23 Hz, $J(P_B-P_B)$ 28 Hz; CO 220,5 ppm, $J(P-C)_{cis}$ -8 Hz, -10 Hz, $J(P-C)_{trans}$ +24 Hz; ^c ¹H-NMR: 1,30 ppm, $J(P-H)$ 16 Hz; 1,75 ppm, $J(P-H)$ 15 Hz; 1,90 ppm, $J(P-H)$ 15 Hz. ¹³C-NMR: Me_A 17,9 ppm, $J(P-C)$ 20 Hz; Me_B 19,0 ppm, $J(P-C)$ 22 Hz; Me_C 21,0 ppm, $J(P-C)$ 27 Hz; CO 221,1 ppm, $J(P_A-C)$ 13 Hz, $J(P_B-C)$ 13 Hz, $J(P_C-C)$ 48 Hz; CO 242,0 ppm, $J(P_A-C)$ 8 Hz, $J(P_B-C)$ 19 Hz, $J(P_C-C)$ 23 Hz.

die *trans*-Kopplung von Trialkylphosphanen etwa +50 Hz, die *cis*-Kopplung hingegen etwa -25 Hz beträgt [6], ist ein starkes Absinken bei einer Abweichung des Bindungswinkels vom Idealwert 180° verständlich.

Beschreibung der Struktur von **5c**

Das Koordinationspolyeder von **5c** läßt sich am zutreffendsten als Grenzfall zwischen Oktaeder und pentagonaler Bipyramide beschreiben (Abb. 2). Die

Abb. 2. Molekülstruktur von *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₃(η^2 -SO₂) (**5c**).

pentagonale Ebene wird von den Atomen O1, S, P1, C2 und P2 aufgespannt, die Atome C1, Mo und P3 bilden die quasi-fünzfähige Achse. Die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie macht sich vor allem im Winkel P1-Mo-P2 (155°) bemerkbar, der schon im Zusammenhang mit dem ³¹P-NMR-Spektrum diskutiert wurde. Die Mo-P3-Bindung ist deutlich länger als die beiden anderen Mo-P-Bindungen, hervorgerufen durch den großen *trans*-Einfluß der CO-Gruppe. Die beiden Mo-C-Abstände sind hingegen innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Tab. III).

Die Geometrie der MoSO₂-Einheit entspricht weitgehend der in anderen Mo(η^2 -SO₂)-Komplexen

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände in *cis*-Mo(CO)₂(PMe₃)₃(η^2 -SO₂) (**5c**) (in pm, Standardabweichungen in Klammern).

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Mo-S	247,0(1)	S-O1	154,2(3)
Mo-O1	218,6(3)	S-O2	147,7(3)
Mo-P1	247,3(1)	P1-C ^a	181,9(6)
Mo-P2	250,7(1)	P2-C ^a	181,6(6)
Mo-P3	258,2(1)	P3-C ^a	182,4(5)
Mo-C1	195,9(4)	C1-O3	115,1(5)
Mo-C2	197,6(5)	C2-O1	114,6(6)

^a Mittelwert.

[7, 8]. Der Unterschied der Abstände Mo–S und Mo–O1 gleicht genau der Differenz der Kovalenzradien von Schwefel und Sauerstoff. Die Bindung S–O1 wird durch die Ladungsübertragung vom Metall in das antibindende $3b_1$ -Orbital des SO_2 um 11 pm aufgeweitet, auch die Bindung S–O2 ist noch um 4,5 pm länger als im freien SO_2 . Die beiden von den Atomen Mo, S, O1 bzw. S, O1, O2 aufgespannten Ebenen bilden miteinander einen Winkel von 114° . Mit Ausnahme des Mo(III)-Derivats $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\eta^2\text{-SO}_2)$ [8] enthalten alle $\eta^2\text{-SO}_2$ -Komplexe eine lineare Gruppierung aus Donorligand, Metallatom und Akzeptorligand; die koordinierte S–O-Bindung stellt sich dazu parallel mit dem Sauerstoff zum Donorliganden hin [2]. In **5c** orientiert sich der SO_2 -Ligand hingegen parallel zur P–Mo–P-Gruppierung, so daß das in dieser Ebene liegende HOMO des Metallfragments mit dem LUMO des SO_2 in Wechselwirkung treten kann.

Überlegungen zu Reaktionsverlauf und Stereochemie der Produkte

Zweifellos der überraschendste Befund an den hier vorgestellten Reaktionen ist, daß nur in *einem* Fall das Hauptprodukt der Ligandensubstitution die gleiche Stereochemie aufweist wie die Ausgangsverbindung **1**. Daß dies gerade bei der Umsetzung mit dem stark basischen und sterisch anspruchslosen PMe_3 der Fall ist, deuten wir als besonders rasche Reaktion dieses Phosphans mit den verschiedenen koordinativ ungesättigten Zwischenstufen. Mit zunehmender Größe des eintretenden Liganden (PMe_2Ph , PMePh_2) bzw. abnehmender Nukleophile ($\text{P}(\text{OMe})_3$) haben die Intermediate zunehmend Gelegenheit zur Umlagerung, so daß schließlich der stabilste Typ **a** gebildet wird. Interessanterweise erhielten Kubas *et al.* bei der Spaltung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{py})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SO}_2)]_2$ mit einem großen Überschuß $\text{P}(\text{OMe})_3$ ein Produkt, das mit **8b** identisch zu sein scheint [4]. Die im Zweikernkomplex vorgebildete *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{SO}_2)$ -Einheit bleibt unter diesen Bedingungen offenbar erhalten.

Ähnliche Überlegungen zum Verlauf der Substitution gelten für die Umsetzungen mit den dreizähligen Phosphanen. Die Vermutung, daß die Schließung des Chelatringes kinetisch in jedem Fall bevorzugt sei, wird durch die Bildung polymerer Produkte eindeutig widerlegt. Aus kinetischen Untersuchungen geht hervor, daß der Ringschluß mit abnehmen-

der Ringgröße und zunehmender Raumerfüllung der Endgruppen aus Entropiegründen begünstigt wird [9]. Damit wird verständlich, warum sich gerade mit flexiblen Chelatliganden koordinationspolymere Verbindungen bilden.

Die hier vorgestellten neuen SO_2 -Komplexe bestätigen weiterhin die schon an anderer Stelle erläuterten Zusammenhänge zwischen der Anordnung von Donor- und Akzeptorliganden am Metall und der Koordinationsweise des SO_2 [3]. Während in Komplexen vom Typ *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3(\text{L-L})(\text{SO}_2)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = \text{bipy}, \text{phen}$ [10], *dmpe* [3], *dppe* [11]) das Schwefeldioxid *side-on* koordiniert ist, erhält man bei Einführung eines weiteren Donors *trans* zum SO_2 (z. B. **2**, **3b**, **3c**, **4b**, **4c**, **5b**, **6b**) wieder die η^1 -coplanare Anordnung. Somit zeigt sich auch hier, daß gute Donoren in *trans*-Position die *side-on*-Koordination des SO_2 energetisch benachteiligen. η^2 -Koordination tritt dementsprechend wieder bei den Verbindungen **5c**, **6c** und **7c** auf, die *trans* zum SO_2 den guten Akzeptorliganden CO tragen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})(\text{SO}_2)$ (**1**) [4], PMe_3 [12], PMe_2Ph [13], PMePh_2 [14], $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ [15], $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ [16], $(\text{MeC}_6\text{H}_4)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2$ [16] wurden nach Literaturangaben hergestellt. – IR: Perkin-Elmer 283. – $^1\text{H-NMR}$: Varian XL 100. – ^{13}C - und $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WH 90 und Bruker WM 400. Spektren höherer Ordnung wurden mit Hilfe der üblichen Simulationsmethoden interpretiert [17].

Darstellung von

$\text{Mo}(\text{CO})_2((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe})(\eta^1\text{-SO}_2)$ (**2**)

Eine Lösung von 1,20 g **1** (1,53 mmol) und 0,95 g $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (1,53 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird über Nacht bei R.T. gerührt. Nach Filtration über Celite wird auf 5 ml eingeeengt und das Produkt durch Zutropfen von Methanol gefällt. Man filtriert ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0,91 g (71%), rostrot Pulver. Zers. 155°C .

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{MoO}_4\text{P}_3\text{S}$ (840,7)

Ber. C 61,43 H 4,68 S 3,81,
Gef. C 61,36 H 4,49 S 3,54.

Umsetzung von 1 mit Ph₂PC₂H₄P(Ph)C₂H₄PPh₂

Eine Lösung von 1,20 g **1** (1,53 mmol) und 0,82 g des Triphosphans (1,53 mmol) in 50 ml THF wird über Nacht bei R.T. gerührt. Nach Filtration über Celite wird auf 5 ml eingengt und bei 0 °C mit Ether gefällt. Man filtriert ab, wäscht mit Ether und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0,98 g (85%), orange-gelbes Pulver, nach ³¹P-NMR ein Gemisch der Isomere **3a**, **3b** und **3c**. Schmp. 140 °C (Zers.).

C₃₆H₃₃MoO₄P₃S (750,6)

Ber. C 57,61 H 4,43 S 4,27,
Gef. C 58,37 H 4,67 S 3,39.

Das Isomerengemisch wird bei R.T. in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit Hexan versetzt. Dabei fällt zuerst das meridionale Isomere **3a** aus, das nach Filtration, Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum als orangefarbenes Pulver erhalten wird. Ausbeute 0,46 g (40%, bez. auf **1**).

Gef. C 56,90 H 4,57 S 3,57.

*Umsetzung von 1 mit**(MeC₆H₄)₂PC₂H₄P(Ph)C₂H₄P(C₆H₄Me)₂*

Man verfährt wie oben beschrieben, dabei entsteht ein Gemisch der Isomere **4a**, **4b** und **4c**. Ausbeute 0,64 g (52%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 130 °C (Zers.).

C₄₀H₄₁MoO₄P₃S (806,7)

Ber. C 59,56 H 5,12 S 3,97,
Gef. C 59,57 H 5,31 S 3,57.

Das meridionale Isomere **4a** konnte durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ethanol in geringer Menge rein erhalten werden.

Umsetzung von 1 mit PMe₃

Zu einer Lösung von 1,17 g Trimethylphosphan (15,4 mmol) in 50 ml THF gibt man 4,00 g **1** (5,12 mmol). Man läßt über Nacht bei R.T. rühren, filtriert über Celite und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 15 ml Ether gelöst, nach längerem Stehen bei -20 °C kristallisiert das Isomerengemisch aus **5a**, **5b** und **5c** als violettes Kristallpulver aus. Ausbeute 1,90 g (84%). Dieses Gemisch wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 15 ml Hexan versetzt. Man engt vorsichtig auf die Hälfte ein, gibt 5 ml Hexan zu und läßt erst bei 0 °C, dann bei -20 °C stehen. Dabei kristallisiert ein Gemisch aus dunkelroten Rauten (**5c**) und einem feinkristallinen braunen Pulver, lt. ³¹P-NMR 9/10 **5b** und 1/10 **5a**, welches durch Aufschlännen mit Hexan leicht getrennt werden kann. Ausbeute 0,68 g (30%)

5c und 0,57 g (25%) **5b+5a**. **5c**: Schmp. 95 °C (Zers.).

C₁₁H₂₇MoO₄P₃S (444,3)

Ber. C 29,74 H 6,13 S 7,22,
Gef. C 30,72 H 6,27 S 6,66.

5b+5a: Zers. 150 °C.

Gef. C 30,96 H 6,09 S 6,60.

Umsetzung von 1 mit PMe₂Ph

Zu einer Lösung von 0,91 g Dimethylphenylphosphan (6,60 mmol) in 40 ml THF gibt man 1,70 g **1** (2,18 mmol). Man läßt über Nacht bei R.T. rühren, filtriert über Celite, engt auf 5 ml ein und tropft bei 0 °C 40 ml Ether zu. Dabei fällt ein orangefarbenes feinkristallines Pulver aus, das mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0,47 g (34%), lt. ³¹P-NMR ein 2:1-Gemisch aus **6a** und **6b**. Schmp. 120 °C (Zers.).

C₂₆H₃₃MoO₄P₃S (630,5)

Ber. C 49,53 H 5,28 S 5,09,
Gef. C 48,98 H 5,31 S 4,88.

Aus der Mutterlauge fällt bei -20 °C ein Gemenge aus dunkelbraunem Pulver und tiefroten Rauten aus, das abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 0,43 g (31%), lt. ³¹P-NMR ein 1:1-Gemisch aus **6b** und **6c**. Schmp. 115 °C (Zers.).

Gef. C 49,25 H 5,28 S 4,47.

Umsetzung von 1 mit PMePh₂

Zu einer Lösung von 0,78 g Methylphenylphosphan (3,90 mmol) in 50 ml THF gibt man 1,00 g **1** (1,28 mmol). Nach 7 h bei R.T. ist in der Lösung IR-spektroskopisch neben **7a** noch eine Spur **7b** und **7c** nachweisbar. Man arbeitet wie oben auf und kristallisiert das Rohprodukt aus Dichlormethan/Hexan um, wobei das Solvat **7a** · 1,5 CH₂Cl₂ erhalten wird. Ausbeute 0,57 g (47%), orangefarbene Kristalle. Schmp. 75 °C (Zers.).

C₄₁H₃₉MoO₄P₃S (816,7) · 1,5 CH₂Cl₂

Ber. C 54,07 H 4,48 S 3,40 Cl 11,27,
Gef. C 54,83 H 4,47 S 3,05 Cl 10,17.

Umsetzung von 1 mit P(OMe)₃

Zu einer Lösung von 0,57 g Trimethylphosphit (4,60 mmol) in 50 ml Dichlormethan gibt man 1,20 g **1** (1,53 mmol). Nach 24 h bei R.T. ist in der Lösung IR-spektroskopisch neben **8a** noch eine Spur **8b** nachweisbar. Man filtriert über Celite, engt auf 3 ml ein und setzt bei 0 °C 25 ml Methanol zu. Das ausge-

fallene Triphenylphosphan wird abfiltriert, die Mutterlauge wird auf 10 ml eingengt, mit 10 ml Hexan versetzt und auf -70°C gekühlt. Das ausgefallene orangefarbene **8a** wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,23 g (26%). Zers. 65°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{MoO}_{13}\text{P}_3\text{S}$ (588,2)

Ber. C 22,46 H 4,63 S 5,45,

Gef. C 23,01 H 4,76 S 4,81.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungswinkel in *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-SO}_2)$ (**5c**) (in Grad, Standardabweichungen in Klammern).

Bindungen	Winkel	Bindungen	Winkel
S-Mo-O1	38,06(7)	P3-Mo-C1	175,3(1)
S-Mo-P1	79,30(4)	P3-Mo-C2	87,9(1)
S-Mo-C1	92,5(1)	C1-Mo-C2	95,8(2)
S-Mo-C2	156,7(1)	Mo-S-O1	61,0(1)
S-Mo-P3	85,23(4)	Mo-S-O2	119,4(1)
O1-Mo-C1	91,4(1)	O1-S-O2	113,0(2)
O1-Mo-C2	162,3(2)	Mo-O1-S	81,0(1)
O1-Mo-P2	83,70(7)	Mo-C1-O3	179,3(4)
O1-Mo-P3	84,30(7)	Mo-C2-O4	175,9(4)
P1-Mo-C1	81,8(1)	Mo-P1-C ^a	117
P1-Mo-C2	80,4(1)	Mo-P2-C ^a	116
P1-Mo-P2	154,97(4)	Mo-P3-C ^a	117
P1-Mo-P3	101,63(4)	C-P1-C ^a	101
P2-Mo-C1	83,5(1)	C-P2-C ^a	102
P2-Mo-C2	81,0(1)	C-P3-C ^a	101
P2-Mo-P3	94,23(4)		

^a Mittelwert.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-SO}_2)$ (**5c**)

Für die röntgenographischen Untersuchungen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator) wurde ein $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm großer dunkelroter Einkristall ausgewählt. Polaroid-Drehkristallaufnahmen und eine least-squares-Rechnung basierend auf 20 zentrierten Reflexen dieses Kristalles ($20^\circ < 2\theta < 25^\circ$) führten zu einer monoklinen Elementarzelle mit $a = 1344,0(6)$ pm, $b = 946,8(7)$ pm, $c = 1697,1(7)$ pm und $\beta = 113,2(3)^\circ$ ($V = 1984,9$ pm³ · 10⁶). Die Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ war aus den systematischen Auslöschungen zu ermitteln ($Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,49$ mg/mm³). Vermessen wurden in einem Quadranten der Reflexionsphäre ($5^\circ < 2\theta < 45^\circ$, ω -Abtastung, $\Delta\omega = 1^\circ$) 2917 Intensitäten, von denen 2583 symmetrieunabhängig und 2374 als beobachtet klassifiziert waren ($I > 3\sigma(I)$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht

vorgenommen ($\mu_{\text{Mo}} = 1,0$ mm⁻¹). Nach Lösung der Struktur auf konventionellem Wege (Patterson-Synthese) und Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für 20 Atome ergab sich $R = 0,042$. Bei diesem Stand konnten auch die meisten der H-Atome lokalisiert werden, die übrigen wurden auf idealisierten Positionen berechnet. Eine abschließende Verfeinerung mit 181 Variablen für 2374 (2583) Reflexe lieferte die in Tab. V angegebenen Koordinaten, $R_1 = 0,026$ (0,029), $R_2 = 0,036$ (0,036). Sämtliche Rechnungen wurden erstellt unter Verwendung von teilweise modifizierten Programmen des Systems Syntex-XTL bei Berücksichtigung anomaler Dispersion und analytisch approximierten Formfaktoren für ungeladene Atome.

Tab. V. Atomkoordinaten von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-SO}_2)$ (**5c**) (B-Werte in 10⁴ pm²).

Atom	x	y	z	B
Mo	0,22161(2)	0,08793(3)	0,22202(2)	2,71(2)
P1	0,09194(8)	0,26174(11)	0,12745(6)	3,50(5)
P2	0,30046(9)	-0,15370(10)	0,26544(6)	3,51(5)
P3	0,21159(8)	0,14169(11)	0,36789(6)	3,40(5)
S	0,33729(8)	0,30026(10)	0,25074(7)	4,29(5)
O1	0,38986(19)	0,15647(26)	0,28587(17)	3,88(13)
O2	0,34011(25)	0,39931(27)	0,31886(22)	5,65(16)
O3	0,25483(27)	0,02172(36)	0,05459(21)	6,55(18)
O4	0,01042(28)	-0,08878(36)	0,17722(25)	6,91(20)
C1	0,24198(31)	0,04567(40)	0,11638(27)	3,77(19)
C2	0,08577(35)	-0,02023(43)	0,19141(25)	3,91(19)
C3	0,05482(36)	0,41319(41)	0,17568(27)	4,64(21)
C4	-0,04156(37)	0,19682(54)	0,05721(30)	5,41(25)
C5	0,13478(43)	0,34621(56)	0,04993(33)	7,13(29)
C6	0,26110(43)	-0,27945(43)	0,17650(32)	5,86(26)
C7	0,27593(47)	-0,25802(48)	0,34552(33)	7,16(29)
C8	0,44636(39)	-0,15596(49)	0,30415(36)	6,10(27)
C9	0,16494(35)	0,31199(45)	0,39035(26)	4,75(22)
C10	0,34207(35)	0,12928(49)	0,45868(25)	4,63(22)
C11	0,12753(36)	0,02441(49)	0,40086(28)	5,26(23)

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51958, der Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] VII. Mitteil. der Reihe Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden. V. Mitteil.: W. A. Schenk, *Z. Naturforsch.* **41b**, 663 (1986); VI. Mitteil.: W. A. Schenk und J. Leißner, *J. Organomet. Chem.* **311**, C 27 (1986).
- [2] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, *Structure and Bonding*, Bd. 46, S. 47, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [3] W. A. Schenk und F.-E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* **256**, 261 (1983); *idem*, *ibid.* **260**, C6 (1984).
- [4] G. J. Kubas, G. D. Jarvinen und R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1883 (1983).
- [5] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981).
- [6] R. D. Bertrand, F. B. Ogilvie und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1908 (1970); F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins und J. G. Verkade, *ibid.* **92**, 1916 (1970).
- [7] G. J. Kubas, R. R. Ryan und V. Mc Carty, *Inorg. Chem.* **19**, 3003 (1980).
- [8] J. A. Broomhead, N. S. Gill, B. C. Hammer und M. Sterns, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1234.
- [9] J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones und G. K. McEwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 347; J. A. Connor und G. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **73**, 351 (1974); J. A. Connor und P. I. Riley, *ibid.* **94**, 55 (1975).
- [10] C. G. Hull und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 710.
- [11] W. A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.* **115**, 2615 (1982).
- [12] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4**, 149 (1974).
- [13] F. R. Benn, J. C. Briggs und C. A. Mc Auliffe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 293.
- [14] R. T. Markham, E. A. Dietz und D. R. Martin, *Inorg. Synth.* **16**, 153 (1976).
- [15] W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [16] D. L. du Bois, W. M. Myers und D. W. Meek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1011.
- [17] Lokale Version des LAOCOON-III-Programms von A. A. Bothner-By und S. M. Castellano.