Substitutionsreaktionen an Alkinkomplexen des Nb(III) und Mo(II) mit dem Liganden Bis(benzylthio)acetylen

Substitution Reactions of Nb(III) and Mo(II) Bis(benzylthio)acetylene Complexes

Wolfram W. Seidel, Markus Schaffrath, Matthias J. Meel, Tracy Hamilton, Susana Castelar Ariza und Tania Pape

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 30/36, D-48149 Münster, Germany

Sonderdruckanforderungen an Dr. Wolfram W. Seidel. Fax: 0251-8333108. E-mail: seidelww@uni-muenster.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 791 – 798; eingegangen am 21. Dezember 2006

Substitution reactions of the bis(benzylthio)acetylene complexes [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$] and [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)$_2$](PF$_6$) (Tp′ = hydro-tris(3,5-dimethyl)pyrazolylborate, Bn = benzyl) have been investigated. The coordination of the alkyne ligand turned out to be very stable, while one chloride ion in [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$], and either one or both of the CO ligands in [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)$_2$](PF$_6$) can be substituted. The dissociative mechanism of the reactions with [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)$_2$](PF$_6$) and [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)Cl] leads to the primary and exclusive reaction with the solvent. In the course of these studies the structures of [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$], [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)(MeCN)](PF$_6$), [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)Cl] and [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$][Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)ClF] have been determined by X-ray diffraction. Comparison of the closely related compounds allows conclusions how the number of *d* electrons and the character of the co-ligands influence the alkyne bonding.

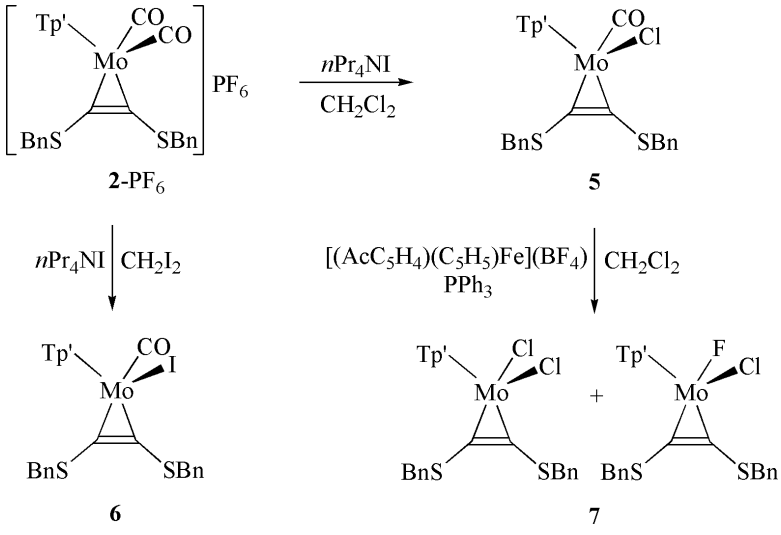
Key words: Dithioalkynes, Alkyne Complexes, Substitution Reactions, Crystal Structure

Einleitung

Das zweifach anionische Acetylendithiolat $(C_2S_2)^{2-}$ ist als potentieller Brückenligand sowohl für mehrkernige Komplexe als auch für Koordinationspolymere interessant. Im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten konnten wir zeigen, dass das Acetylendithiolat zwei Metallzentren über einen μ-η^2-*C,C′*-η^2-*S,S′*-Bindungsmodus verknüpfen kann, indem die beiden Schwefelatome chelatartig koordinieren [1]. In zwei- und dreikernigen Komplexen dieses Typs, wie beispielsweise [Tp′W(CO)$_2$(C$_2$S$_2$)Ru(η^5-C$_5$H$_5$)(PPh$_3$)] [1a] {Tp′ = Hydro-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat} und [{Tp′W(CO)$_2$(C$_2$S$_2$)}$_2$M] (M = Ni, Pd, Pt) [1b], wurde eine starke elektronische Kopplung der beteiligten Metallzentren festgestellt. Der präparative Zugang zu derartigen Komplexen führt – der intrinsischen Instabilität des freien Liganden Acetylendithiol wegen [2] – über die Isolierung des Acetylendithiolat-Alkinkomplexes K[Tp′W(CO)$_2$(C$_2$S$_2$)], indem man aus entsprechenden kationischen Alkinkomplexen mit dem Liganden Bis(benzylthio)acetylen die Benzylgruppen reduktiv entfernt [3]. Dabei bleibt die Frage zu klären, in welcher Breite diese Synthese-Strategie anwendbar ist, da die reduktiven Bedingungen (Cobaltocen, Kaliumgraphit) auch unerwünschte Reaktionen an der Metall-Alkin-Komplexeinheit nach sich ziehen können [3].

In diesem Zusammenhang untersuchen wir verschiedene Alkinkomplexe mit Bis(benzylthio)acetylen und darüber hinaus Wege, diese Komplexe durch einfache Substitutionsreaktionen unter Erhalt der Metall-Alkin-Bindung zu variieren [3b]. Obwohl Alkinkomplexe mit Thioether-substituierten Alkinen – vorwiegend mit Bis(methylthio)acetylen – in begrenzter Zahl bekannt sind [4], wurde bisher wenig über ihre spezifische Reaktivität wie beispielsweise die Toleranz gegenüber Substitutionsreaktionen berichtet. Ausgehend von der Synthese und Charakterisierung der η^2-Alkinkomplexe des Bis(benzythio)acetylens mit [Tp′NbCl$_2$] und [Tp′Mo(CO)$_2$]$^+$ berichten wir hier über Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen. Darüber hinaus werden die strukturellen Auswirkungen der einzelnen Substitutionen anhand der Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalysen diskutiert.

0932–0776 / 07 / 0600–0791 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 1. Substitutionsreaktionen an der [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)]-Einheit.

Ergebnisse und Diskussion

Der d^2-Komplex [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$], **1**, ist in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift [5] durch Umsetzung von [NbCl$_3$(DME)] (DME = Dimethoxyethan) mit Bis(benzylthio)acetylen in Dichlormethan und nachfolgende Reaktion des Rohprodukts mit KTp′ in THF zugänglich. Eine konkurrierende Koordination durch die Sulfidfunktionen wird nicht beobachtet. Die Darstellung des verwandten d^4-Komplexkations [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)$_2$](PF$_6$), **2**-PF$_6$, aus [Tp′Mo(CO)$_3$] ist bereits beschrieben worden [3a]. Sowohl **1** als auch **2**-PF$_6$ sind als 4-Elektronendonor-Alkinkomplexe anzusehen, da die ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoffatome in beiden Komplexen über 200 ppm liegen [6]. Der Nb(III)-Komplex **1** mit formal 16 Valenzelektronen zeigt mit 246.4 und 222.0 ppm eine stärkere Tieffeldverschiebung der Alkin-Signale als der 18-Valenzelektronen-Komplex **2**-PF$_6$ (227.0 and 205.8 ppm) [3a].

Der Nb(III)-Komplex **1** zeigt im Zyklovoltammetrie-Experiment ein quasi-reversibles Signal (ΔE = 110 mV), wobei das Redoxpotenzial zu $E_{1/2}$(Fc/Fc$^+$) = −1.52 V bestimmt wurde. Die direkte Reduktion von **1** in Gegenwart von CO (wie für den entsprechenden Komplex mit PhC$_2$Ph bzw. MeC$_2$Me beschrieben [7]) oder alternativ Trimethylphosphin führt zu Produktmischungen, da sich offenbar Metallreduktion und Abspaltung der Benzylgruppen am Schwefel überlagern. Für die geplante reduktive Entfernung der Benzylgruppen wurde deshalb die nukleophile Substitution der beiden Chlorid-Liganden in **1** versucht. Der Komplex **1** erwies sich allerdings als überraschend substitutionsinert. Versuche mit zweizähnigen, einfach anionischen Liganden wie Acetylacetonat mit dem Ziel der Bildung eines kationischen Komplexes oder mit Cyaniden im Überschuss in verschiedenen Lösungsmitteln führen auch bei erhöhter Temperatur nicht zur Reaktion mit **1**. Auch die mehrtägige Reaktion mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat in siedendem THF führt lediglich zur Substitution eines Chlorid-Liganden [5b]. Der Komplex [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)(OCH$_3$)Cl], **3**, ist auf diese Weise gut zugänglich. In den NMR-Spektren von **3** ist neben der Diastereotopie der benzylischen Protonen infolge der Chiralität des Komplexes die Hochfeldverschiebung der Alkin-^{13}C-Resonanzen im Vergleich zu **1** auffällig.

Substitutionsreaktionen am Dicarbonyl-Komplex **2**-PF$_6$ wurden mit dem Ziel durchgeführt, einen Carbonyl-Liganden durch ein Phosphin zu ersetzen. Während der Acetonitril-Komplex [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)(CH$_3$CN)](PF$_6$), **4**-PF$_6$, in siedendem Acetonitril ohne Probleme zugänglich und auch als Ausgangsstoff zur Synthese entsprechender Isonitrilkomplexe geeignet ist [3b], gelingt die Umsetzung von **4**-PF$_6$ mit Phosphinen und Phosphiten {PPh$_3$, PMe$_3$, P(OMe)$_3$} in halogenierten Lösungsmitteln oder THF nicht.

Die Molekülstruktur von **4**-PF$_6$ (Abb. 2) verdeutlicht, dass für die gewünschte Substitution lediglich ein dissoziativer Mechanismus in Frage kommt. Die IR-spektroskopisch nachweisbare Substitution

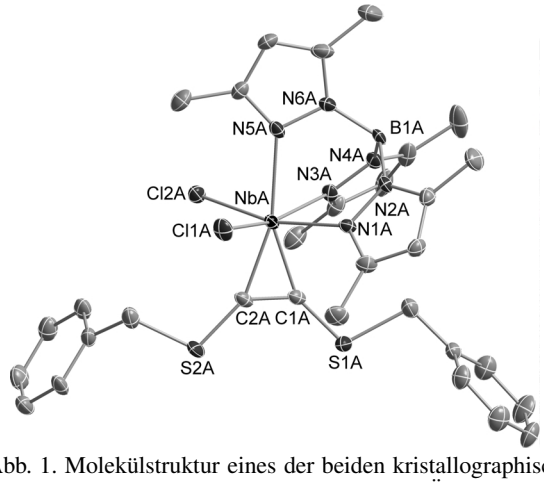


Abb. 1. Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** im Kristall, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

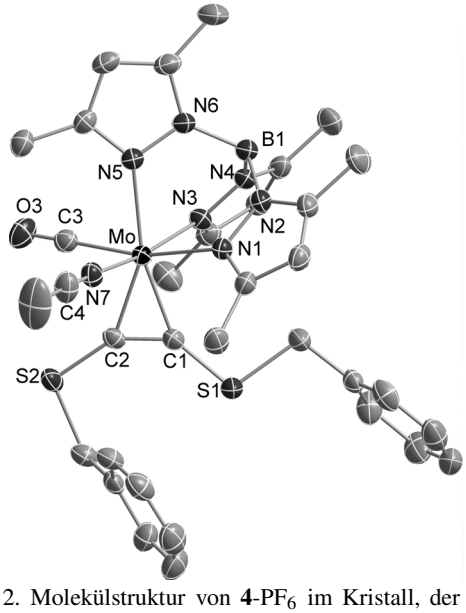


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**-PF_6 im Kristall, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome und PF_6^--Anion (Auslenkungsellipsoide: 50 %).

des Acetonitrils bei erhöhter Temperatur führt zu schwer identifizierbaren Produkten, die nach NMR-spektroskopischem Befund koordiniertes Alkin, jedoch kein Phosphin enthalten. Als Alternative zur thermischen Substitution wurde deshalb versucht, [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)(CO)I] durch Umsetzung von **2**-PF_6 mit ($n$$Pr_4N$)I zu synthetisieren, um darauf folgend durch die Umsetzung mit Thalliumsalzen oder durch Oxidation das Phosphin unter milderen Be-

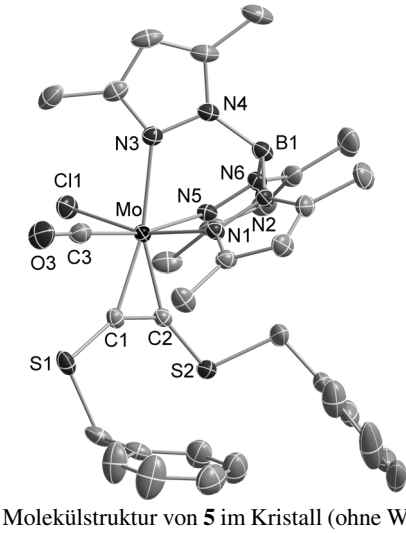


Abb. 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Auslenkungsellipsoide: 50 %).

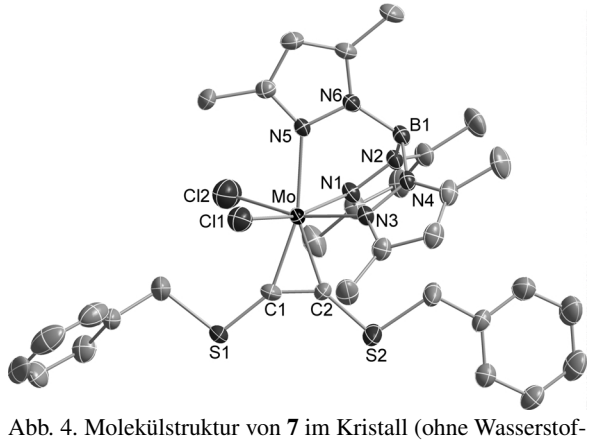


Abb. 4. Molekülstruktur von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Auslenkungsellipsoide: 50 %).

dingungen einführen zu können. Die Reaktion von **2**-PF_6 mit ($n$$Pr_4N$)I in Dichlormethan in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [8] führt zu einem Produkt **5**, dessen IR- und NMR-Spektrum zwar mit dem Grundmotiv [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)(CO)] vereinbar sind, die Elementaranalyse weist jedoch deutliche Abweichungen auf, und auch der Nachweis eines Iodo-Komplexes [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)-(CO)I] durch MALDI-Massenspektrometrie gelingt nicht. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte **5** dann als der Chloro-Komplex [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)(CO)Cl] identifiziert werden (Abb. 3). Sowohl die Elementaranalyse von **5** als auch die NMR-spektroskopischen Daten belegen diese Zusammensetzung. Während die Umsetzung von **2**-PF_6 mit ($n$$Pr_4N$)Cl in Dichlormethan tatsächlich ebenfalls **5** liefert (ν_{CO} = 1937 cm^{-1}),

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [Å, °] in **1**, **4**-PF_6, **5** und **7**.

	1A[a]	**1B**[a]	**4**-PF_6	**5**	**7**
M–C1	2.041(4)	2.040(4)	2.029(3)	2.058(2)	2.028(4)
M–C2	2.052(4)	2.045(4)	2.032(3)	2.016(2)	2.016(4)
M–N1	2.224(3)	2.231(3)	2.223(3)	2.178(2)	2.164(3)
M–N3	2.222(3)	2.224(3)	2.173(3)	2.251(2)	2.180(3)
M–N5	2.328(3)	2.311(3)	2.212(3)	2.257(2)	2.248(3)
M–C3			1.992(3)	1.966(3)	
M–N7			2.151(3)		
M–Cl1	2.402(1)	2.411(1)		2.427(1)	2.389(1)[b]
C1–C2	1.320(5)	1.328(5)	1.330(4)	1.329(4)	1.299(5)
C1–C2–S2	133.9(3)	134.4(3)	138.0(3)	135.3(2)	137.1(3)
C2–C1–S1	133.9(3)	133.9(3)	145.1(3)	143.5(2)	142.0(3)
Cl1–M–Cl2	99.1(1)	101.83(3)			93.9(1)

[a] Die Kristallstruktur von **1** enthält zwei kristallographisch unabhängige, strukturell sehr ähnliche Moleküle **1A** und **1B**; [b] Mo-F1 1.963(5).

bildet sich der Iodo-Komplex [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)(CO)I], **6**, (ν_{CO} = 1946 cm^{-1}) durch Umsetzung von **2**-PF_6 mit ($n$$Pr_4N$)I in Diiodmethan (Schema 1). Offensichtlich spielt in allen Substitutionsreaktionen das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle. Die Dissoziation eines Carbonyl-Liganden führt zu einem Intermediat hoher Lewis-Acidität, das offenbar das Lösungsmittel Dichlormethan vorrangig komplexiert. Der Halogenaustausch am koordinierten Dichlormethan findet danach schneller statt als eine Substitution durch das Iodid. Eine aktive Funktion der Sulfidgruppen am Alkinliganden muss dabei deshalb in Betracht gezogen werden, weil ein Halogenaustausch in der gleichen Reaktion mit Alkinen auf reiner Kohlenstoff-Basis nicht beobachtet wurde [8].

Das Zyklovoltammogramm von **5** zeigt eine reversible Redoxwelle bei einem Potenzial von $E_{1/2}$(Fc/Fc^+) = 100 mV. Die stöchiometrische Oxidation von **5** mit [{η^5-(CH_3CO)C_5H_4}(η^5-C_5H_5)Fe](BF_4) in Dichlormethan führt zur schnellen Freisetzung des Carbonyl-Liganden, wie sich IR-spektroskopisch zweifelsfrei zeigen lässt. Die Durchführung dieser Oxidation in Anwesenheit mehrerer Äquivalente PPh_3 führte zu unserer Überraschung jedoch auch hier nicht zur Koordination des Phosphins. Stattdessen konnte in mehreren Versuchen ein orangefarbenes, paramagnetisches Produkt **7** isoliert werden, dessen Röntgenstrukturanalyse sich als Schlüssel zum Verständnis der beobachteten Reaktivität erwies. Bei der Verbindung **7** handelt es sich um einen Mischkristall der Zusammensetzung [Tp′Mo($BnSC_2SBn$)Cl_2][Tp′Mo($BnSC_2SBn$)FCl] (Schema 1, Abb. 4). Der Reaktionsverlauf zeigt offensichtlich bemerkenswerte Parallelen zur Umsetzung von **2**-PF_6 mit Halogeniden. Der Verlust des Carbonyl-Liganden als Ergebnis der Oxidation führt wiederum zu einem stark Lewis-sauren Metallkomplex, der vorrangig mit dem BF_4^--Anion oder dem Lösungsmittel Dichlormethan reagiert und daraufhin eine Substitution nicht mehr zulässt. Da die Ausbeuten an kristallisiertem **7** durch die Oxidation von **5** in Gegenwart von PPh_3 bei 40 % liegen, bleibt die Frage offen, ob der zweite Chloroligand in **7** aus Dichlormethan stammt oder ob **7** durch Disproportionierung der gemischten Fluoro-Chloro-Spezies entsteht. Da das BF_4^--Anion als Fluorid-Ionenquelle wirken muss, wird BF_3 offenbar durch das Phosphin abgefangen. In keiner der Reaktionen konnte eine Koordination des Phosphins nachgewiesen werden. Auch in der erfolgreichen Substitution des koordinierten Acetonitrils in **4**-PF_6 durch Isonitrile ($Me_2C_6H_3NC$, *tert*-BuNC) ist die relativ hohe Inertheit des Acetonitril-Liganden auffällig [3b].

Die grundsätzliche Verwandtschaft der Molekülstrukturen der Komplexe **1** (Abb. 1), **4**$^+$ (Abb. 2), **5** (Abb. 3) und **7** (Abb. 4) erlaubt Rückschlüsse auf den spezifischen Einfluss einzelner Coliganden bzw. der d-Elektronenkonfiguration des Metallatoms. Betrachtet man das Alkin als einzähnigen Liganden, so lässt sich das Koordinationspolyeder in allen Komplexen als oktaedrisch ansehen. Dabei liegt die Alkin-Metall-Ebene in **1** und **7** annähernd auf der Spiegelebene zwischen den beiden Halogenid-Liganden. Die C_s-Symmetrie der Komplexe **1** und **2**-PF_6 in Lösung ist in den NMR-Spektren offensichtlich, wobei sich die Ausrichtung des Alkins in der Spiegelebene durch die Beobachtung eines doppelten Signal-Satzes für das Alkin widergespiegelt. In **4**-PF_6 und **5** dagegen ist der C_{sp}–C_{sp}-Vektor weitgehend auf den verbleibenden CO-Liganden ausgerichtet. Die Bindungsparameter der Metall-Alkin-Bindung in **1**, **4**$^+$, **5** und **7** unterscheiden sich im Mittel lediglich geringfügig, wobei die stärkere Abwinkelung der Schwefelsubstituenten am koordinierten Alkin in **1** am auffälligsten ist. Die sich verändernden elektronischen Verhältnisse lassen sich deutlicher an den Trends der Metall-Stickstoff-Bindungen zum Tp′-Liganden ablesen. Beim Vergleich des Niobkomplexes **1** und des kationischen Molybdänkomplexes **4**$^+$ ist auffällig, dass der formale Austausch von CO/CH_3CN in **4**$^+$ gegen Cl^- (**1**) die Bindungslängen zum Pyrazol-Stickstoffatom in *trans*-Stellung nur wenig beeinflusst, während die Metall-Stickstoff-Bindung in *trans*-Stellung zum Alkin in **1** deutlich länger ist als in **4**$^+$ (Nb–N5 2.328 Å in **1**, Mo–N5 2.212 Å in **4**$^+$), wobei man sich die Ähnlichkeit der Ionenradi-

en von Nb(III) und Mo(II) vergegenwärtigen muss. Offenbar führt der Übergang vom d^4- zum d^2-System zu einem verstärkten *trans*-Einfluss des Alkin-Liganden. In **4**$^+$, **5** und **7** werden die kürzesten Mo–N-Bindungen erwartungsgemäß in *trans*-Stellung zum Acetonitril bzw. Chloro-Liganden gefunden, wobei die übrigen Mo–N und die Mo–C1/Mo–C2-Bindungen in der Neutralverbindung **5** etwas länger sind als im Kation **4**$^+$. Die Mo–C3-Bindung zum Carbonylliganden dagegen ist im elektronenreichsten Komplex **5** deutlich kürzer als in **4**$^+$. Der Übergang vom d^4-System **5** zum d^3-System **7** unter formaler Substitution eines Carbonyl- durch einen Chloro-Liganden führt zwar zur erwarteten Verkürzung der Mo–N-Bindung in *trans*-Stellung zur Substitutionsposition, jedoch ist kein Einfluss auf die Mo–N-Bindung in *trans*-Stellung zum Alkin festzustellen, wie er für das Paar **1/4**$^+$ offensichtlich ist. Die gedankliche Brücke bildet hier der Vergleich von **7** und **1**, die sich lediglich durch das Zentralatom unterscheiden. Der Austausch von Mo(III) gegen das größere Nb(III) führt prinzipiell zu einer Bindungsverlängerung, diese fällt jedoch für die Bindung Mo–N5 in *trans*-Stellung zum Alkin auffällig groß aus.

In diesem Zusammenhang verdeutlichen die stärkere Abwinkelung der Schwefel-Substituenten und die relative Tieffeld-Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen des Alkin-Liganden den stärkeren Donorbeitrag und damit den stärkeren *trans*-Einfluss des Alkinliganden im d^2-Komplex **1**.

Schlussfolgerung

Die vorgestellten Substitutionsreaktionen an den verwandten Komplexen [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$], **1**, und [Tp′Mo(BnC$_2$SBn)(CO)$_2$](PF$_6$), **2**-PF$_6$, mit Nukleophilen verlaufen generell unter Erhalt der side-on-Bindung des Alkinliganden. Die sterische Beladung in den Hydro-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat-Komplexen erschwert allerdings diese Substitution und bedingt offenbar einen dissoziativen Mechanismus. Die hohe Lewis-Acidität der Intermediate führt zu einer bevorzugten Koordination der Lösungsmittel oder des Gegenions. Diese Komplexe sind zumindest so stabil, dass Folgereaktionen mit potentiellen Nukleophilen bevorzugt am koordinierten Lösungsmittel bzw. Gegenion ablaufen.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter einer Argon-Atmosphäre mit Hilfe von Schlenk- und Glovebox-Technik durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon frisch destilliert. [NbCl$_3$ · DME] (DME = Dimethoxyethan) [9], BnSC$_2$SBn [10], KTp′ {Tp′ = hydro-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat} [11], [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)$_2$]PF$_6$, **2**-PF$_6$ [3a], [Tp′Mo-(BnSC$_2$SBn)(CO)(CH$_3$CN)]PF$_6$, **4**-PF$_6$ [3b] und [{η^5-(CH$_3$CO)C$_5$H$_4$}(η^5-C$_5$H$_5$)Fe](BF$_4$) [12] wurden nach publizierten Methoden dargestellt. Die Messung der NMR-Spektren wurde an Bruker AC 200 oder Bruker Avance 400 NMR-Spektrometern vorgenommen. Die Elementarzusammensetzung wurde mit einem Vario EL III CHNS-Elementaranalysator bestimmt. Für die MALDI-TOF-Massenspektrometrie fand ein Bruker Reflex IV-Gerät mit [(2*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril (DCTB) als Matrix Verwendung. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Bruker Vektor 22-Gerät. Die Zyklovoltammogramme wurden mit Hilfe eines ECO/Metrohm PGSTAT 30 Potentiostaten in einer Zelle mit Dreielektrodenanordnung an einer Glaskohlenstoff-Elektrode, einer Ag/0.01 mol L^{-1} AgNO$_3$/CH$_3$CN-Referenzelektrode, (NBu$_4$)(PF$_6$) als Leitelektrolyten und Ferrocen als internem Standard aufgenommen.

*Synthese von [Tp′Nb(BnSC$_2$Bn)Cl$_2$] (**1**)*

Eine Lösung von [NbCl$_3$(DME)] (0.25 g, 0.86 mmol) in frisch destilliertem Dichlormethan (10 mL) wurde mit dem Alkin BnSC$_2$SBn (0.233 g, 0.86 mmol) versetzt und für 12 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der dunkelrote, ölige Rückstand direkt mit THF (20 mL) aufgenommen, mit KTp′ (290 mg, 0.7 mmol) versetzt und erneut für 12 h gerührt. Das THF wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand in Toluol aufgenommen und einer chromatographischen Reinigung an SiO$_2$ mit dem Laufmittel Toluol unterzogen. Die Entfernung des Toluols im Vakuum lieferte das Rohprodukt, das in Form großer Kristalle aus heißem Benzol als [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$] · 2.5 C$_6$H$_6$ kristallisiert werden konnte. Ausbeute: 418 mg (0.48 mmol, 56 %). – ^{1}H NMR (200.13 MHz, C$_6$D$_6$): δ = 7.65 – 7.04 (m, 10 H, Ph), 5.93 (s, 3 H, Tp′-C*H*), 5.33 (s, 2 H, SC*H*$_2$Ph), 3.16 (s, 2 H, SC*H*$_2$Ph), 2.69 (s, 3 H, Tp′-C*H*$_3$), 2.43 (s, 9 H, Tp′-C*H*$_3$), 2.18 (s, 6 H, Tp′-C*H*$_3$). – ^{13}C NMR (50.33 MHz, C$_6$D$_6$): δ = 246.4, 222.0 (BnS*CC*SBn), 153.6, 153.1, 144.7, 144.2 (Tp′-*C*Me), 137.0, 135.8, 129.6, 128.8, 128.6, 127.4, 127.3 (Ar-*C*, zwei Resonanzen zufällig isochron), 108.2, 107.5 (Tp′-*C*H), 41.1, 39.5 (S*C*H$_2$), 15.8, 15.5, 12.8, 12.6 (Tp′-*C*H$_3$). – C$_{31}$H$_{36}$BCl$_2$N$_6$NbS$_2$ · 1/3 C$_6$H$_6$ (757.46): ber. C 52.33, H 5.06, N 11.09; gef. C 51.94, H 5.04, N 11.02.

*Synthese von [Tp′Nb(BnSC$_2$SBn)Cl(OMe)] (**3**)*

Eine Lösung von **1** (150 mg, 0.21 mmol) in THF (30 mL) wurde mit NaOMe (24 mg, 0.45 mmol) versetzt und 12 h

unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Toluol (20 mL) aufgenommen und filtriert. Einengen des Filtrats auf 1/10 des Volumens lieferte einen gelben Feststoff. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und das Produkt **3** im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 129 mg (0.18 mmol, 87 %). – ^{1}H NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.65 – 7.05 (m, 10 H, Ph), 5.99, 5.91, 5.82 (3 × s, 1 H, Tp′-C*H*), 5.17 (d, ^2J = 12.7 Hz, 1 H, SCH*H*), 4.98 (d, ^2J = 12.7 Hz, 1 H, SC*H*H), 4.23 (s, 3 H, OCH_3), 3.28 (d, ^2J = 11.5 Hz, 1 H, SCH*H*), 3.06 (d, ^2J = 11.5 Hz, 1 H, SC*H*H), 2.66, 2.49, 2.48, 2.41, 2.30, 2.23 (6 × s, 3 H, Tp′-CH_3). – ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 216.9, 199.2 (BnSC*C*SBn), 152.6, 151.8, 151.7, 144.3, 143.7, 143.6 (Tp′-*C*Me), 138.2, 136.8, 129.2, 128.8, 128.3, 128.0, 127.0, 126.8 (Ar-*H*), 108.2, 108.0, 107.5 (Tp′-*C*H), 66.0 (O*C*H_3), 41.1, 38.5 (S*C*H_2), 14.8, 14.4, 14.0, 12.8, 12.6, 12.5 (Tp′-*C*H_3). – $C_{32}H_{39}BClN_6NbOS_2$ (727.00): ber. C 52.87, H 5.41, N 11.56, S 8.82; gef. C 53.09, H 5.51, N 11.43, S 8.64.

*Synthese von [Tp′Mo(BnSC$_2$Bn)(CO)Cl] (**5**)*

Eine Mischung aus **2**-PF_6 (500 mg, 0.58 mmol) und (nPr$_4$N)I (362 mg, 1.16 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurde für 72 h zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bis auf wenige Milliliter wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an SiO_2 gereinigt, wobei zuerst Toluol und schließlich THF als Laufmittel dienten. Nach Einengen der grünen Fraktion erhält man einen hellgrünen Feststoff. Ausbeute: 256 mg (54 %). – IR (KBr) ν = 2553 (s, BH), 1936 (st, CO), 1543 cm^{-1} (m, Pyrazol). – IR (CH_2Cl_2): ν = 1937 cm^{-1} (s, CO). – ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48 – 7.20 (m, 8 H, Ar-*H*), 6.97 (m, 2 H, Ar-*H*), 5.94 (s, 1 H, C*H*(CCH$_3$)$_2$), 5.88 (s, 1 H, C*H*(CCH$_3$)$_2$), 5.86 (s, 1 H, C*H*(CCH$_3$)$_2$), 5.09 (d, ^2J = 12.5 Hz, 1 H, SCH_2), 5.04 (d, ^2J = 12.5 Hz, 1 H, SCH_2), 3.53 (d, ^2J = 11.9 Hz, 1 H, SCH_2), 2.92 (s, 3 H, CCH_3), 2.90 (d, ^2J = 11.9 Hz, 1 H, SCH_2), 2.50 (s, 3 H, CCH_3), 2.49 (s, 3 H, CCH_3), 2.39 (s, 3 H, CCH_3), 2.29 (s, 3 H, CCH_3), 1.56 (s, 3 H, CCH_3). – ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 239.3, 204.9, 199.9 (BnSC*C*SBn, *C*O), 153.6, 152.9, 149.4, 145.3, 144.3, 144.0 (Tp′-*C*Me), 135.6, 135.7, 129.2, 128.8, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5 (Ar-*C*), 107.5, 107.1, 106.9 (Tp′-*C*H), 41.9, 39.5 (S*C*H_2), 15.8, 15.0, 14.5, 12.6, 12.5 (Tp′-*C*H_3, zwei Resonanzen zufällig isochron). – $C_{32}H_{36}BClN_6OS_2Mo$ (727.00): ber. C 52.87, H 4.99, N 11.56, S 8.82; gef. C 53.05, H 5.09, N 11.44, S 8.60.

*Synthese von [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)(CO)I] (**6**)*

Eine Mischung aus **2**-PF_6 (200 mg, 0.23 mmol) und (nPr$_4$N)I (144 mg, 0.46 mmol) in CH_2I_2 (5 mL) wurde für 24 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt an SiO_2 mit dem Laufmittel Toluol/THF (1 : 1) säulenchromatographisch gereinigt, wobei nach Verdampfen der Laufmittel im Vakuum ein rostrotes Pulver anfiel. Ausbeute 116 mg (0.14 mmol, 62 %). – IR (CH_2Cl_2): ν = 1946 cm^{-1} (s, CO). – MS (MALDI-TOF): *m/z* = 820 [M]$^+$, 701 [M–Bn–CO]$^+$, 550 [M–BnSC$_2$SBn]$^+$. – ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.28 – 7.19 (m, 10 H, Ph), 5.98, 5.84, 5.83 (3 × s, 1 H, Tp′-C*H*), 5.19 (d, ^2J = 9.2 Hz, 1 H, SCH*H*), 5.06 (d, ^2J = 9.2 Hz, 1 H, SC*H*H), 3.68 (d, ^2J = 8.6 Hz, 1 H, SCH*H*), 3.25 (d, ^2J = 8.6 Hz, 1 H, SC*H*H), 2.91, 2.57, 2.51, 2.38, 2.23, 1.56 (6 × s, 3 H, Tp′-CH_3). – ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 238.3, 204.4, 196.1 (BnSC*C*SBn, *C*O), 154.2, 153.6, 149.2, 145.2, 144.5, 137.5 (Tp′-*C*Me), 135.1, 134.8, 129.2, 128.7, 128.5, 128.4, 127.6, 127.4 (Ar-*C*), 107.8, 107.5, 107.2 (Tp′-*C*H), 42.2, 39.6 (S*C*H_2), 18.3, 18.2, 14.8, 12.8, 12.6, 12.5 (Tp′-*C*H_3). – $C_{32}H_{36}BIMoN_6OS_2$ (818.45): ber. C 46.96, H 4.43, N 10.27, S 7.84; gef. C 47.12, H 4.51, N 10.18, S 7.72.

*Synthese von [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$][Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)-ClF] (**7**)*

Eine Lösung von **5** (218 mg, 0.3 mmol) und PPh_3 (262 mg, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde bei Raumtemperatur mit festem [{η^5-(CH$_3$CO)C$_5$H$_4$}(η^5-C$_5$H$_5$)Fe](BF_4) (95 mg, 0.3 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung schlug sofort von grün nach rot um und die vollständige Oxidation konnte im IR-Spektrum durch die Abwesenheit der CO-Bande bei 1936 cm^{-1} und durch die Carbonylbande des Acetylferrocens bei 1668 cm^{-1} (Acetylferrocenium: 1700 cm^{-1}) nachgewiesen werden. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf etwa ein Viertel wurde die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb einiger Tage bildeten sich orange Kristalle. Ausbeute: 87 mg (40 %). MS (MALDI-TOF): *m/z* = 719 [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)ClF]$^+$, 735 [Tp′Mo(BnSC$_2$SBn)Cl$_2$]$^+$, beide mit korrektem Isotopenmuster.

Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden in Perfluorpolyether auf einem Glasfaden eingefroren. Die Strukturbestimmungen erfolgten auf einem Bruker AXS Apex Gerät mit CCD-Flächenzähler und rotierender Anode bzw. auf einem STOE IPDS-1 (**5**). Die Daten wurden entweder durch MoK_α-Strahlung mit Graphit-Monochromator (**4**-PF_6, **5**, **7**) oder durch CuK_α-Strahlung mit Göbelspiegel (**1**) aufgenommen. Datensammlung, Zellverfeinerung, Datenreduktion, Integration und Absorptionskorrektur wurden mit den Bruker AXS Programmpaketen SMART, SAINT und SADABS durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit SHELXS [13] durch Direkte Methoden gelöst und mit SHELXL [14] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit fixen Auslenkungsparametern berechnet. Die

Tab. 2. Kristallstrukturdaten.

	1·2.5 C_6H_6	**4**-PF_6	**5**	**7**
Formel	$C_{46}H_{51}BCl_2N_6NbS_2$	$C_{34}H_{39}BF_6MoN_7OPS_2$	$C_{32}H_{36}BClMoN_6OS_2$	$C_{31}H_{36}BCl_{1.5}F_{0.5}MoN_6S_2$
M_r	926.71	877.57	727.00	726.22
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	13.8409(2)	10.3296(14)	13.500(2)	13.298(3)
b [Å]	14.7411(2)	20.855(3)	16.778(4)	16.278(3)
c [Å]	23.5779(4)	18.509(3)	15.257(2)	15.873(3)
α [°]	104.327(1)	90	90	90
β [°]	102.064(1)	102.983(3)	107.740(15)	106.372(4)
γ [°]	91.933(1)	90	90	90
V [Å^3]	4539.47(12)	3885.3(9)	3291.4(10)	3296.4(11)
Z	4	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	1.356	1.500	1.467	1.463
$2\Theta_{\max}$ [°]	142.5	60.14	51.10	55.0
Temperatur [K]	153	153	163	153
μ [mm^{-1}]	4.403	0.553	0.643	0.681
Reflexe (gemessen)	26428	44286	15767	32011
Reflexe (unabhängig)	15106	11325	5622	7572
Reflexe (beobachtet)	10794	9329	4851	5900
R_{int}	0.0446	0.0466	0.0415	0.0627
Parameter	1057	469	403	398
R [$I \geq 2\sigma(I)$]/wR_2	0.0445/0.0994	0.0627/0.1671	0.0317/0.0782	0.0513/0.1210
ρ_{fin} (min/max) [eÅ^{-3}]	0.984/−1.356	1.999/−0.938	0.411/−0.569	1.763/−1.186

Fehlordnung in Komplex **7** durch wechselnde Besetzung einer Halogenid-Position mit Chlor oder Fluor erforderte die Fixierung auf den Besetzungsfaktor 0.5 Cl/0.5 F und die Festlegung der Mo–Cl2-Bindungslänge auf den Wert der Mo–Cl1-Bindung, um zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen. Die betroffenen Atome Cl2 und F1 wurden lediglich isotrop verfeinert. Kristallographische Details zu den einzelnen Verbindungen sind in Tab. 2 angegeben.

Die kristallographischen Daten zu den Strukturbestimmungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Nummern CCDC-631521 (**1**), CCDC-631522 (**4**-PF_6), CCDC-631523 (**5**), CCDC-631524 (**7**) hinterlegt und können kostenlos angefordert werden unter http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung. W. W. S. dankt Herrn Prof. Hahn für die großzügige Unterstützung der Arbeiten.

[1] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976 – 7979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798 – 7800; b) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999 – 4000.

[2] a) F. Diehl, H. Meyer, A. Schweig, B. A. Hess (Jr.), J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7651 – 7653; b) D. Vijay, G. N. Sastry, *Theochem.* **2005**, *732*, 71 – 78.

[3] a) W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791 – 4800; b) W. W. Seidel, B. López Sánchez, M. J. Meel, A. Hepp, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 936 – 943.

[4] a) J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 159 – 164; b) D. C. Miller, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 235 – 249; c) D. B. Werz, J. H. Schulte, B. J. Rausch, R. Gleiter, F. Romiger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2585 – 2593.

[5] a) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3801 – 3803; b) M. Etienne, F. Biasotto, R. Matthieu, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 1106 – 1112.

[6] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1 – 100.

[7] P. Lorente, M. Etienne, B. Donnadieu, *Anales de Química Int. Ed.* **1996**, *92*, 88 – 94.

[8] a) I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **1999**, 2403 – 2404; b) C. J. Adams, I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2007**, 62 – 72.

[9] E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6551 – 6553.

[10] T. R. Klein, M. Bergemann, N. A. M. Yehia, E. Fanghänel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4626 – 4631.

[11] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170 – 3177.

[12] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877 – 910.
[13] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1986 – 1997**.
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.