

- [13] H. Müller, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 1.
 [14] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630.
 [15] Ein Einkristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm wurde unter Nujol in ein Lindemann-Röhrchen überführt und auf ein Siemens-P4-Diffraktometer montiert. Die Daten wurden bei 173 K gesammelt (Mo_{Ka} , 0.71069 Å, ω -Scan): 8588 gemessene Reflexe, 2421 symmetriunebenhängig, 2418 beobachtet; 81 Parameter. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Si}_{14}$, $M_r = 1245.46$ g mol⁻¹, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 18.247(3)$, $c = 15.574(4)$ Å, $V = 4491(2)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.382$ g cm⁻³, $\mu = 5.421$ mm⁻¹, $wR_2 = 0.0837$ ($R_1 = 0.0355$ für 1838 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Max./min. Differenzelektronendichte +3.014/-1.940 e Å⁻³ (an Hg). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXTL-PLUS Programm paket: G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Structures from Diffraction Data, Rel.5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., 1989). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL93 nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F_o^2 . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103313“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [16] E. Dorm, *Chem. Commun.* **1971**, 466.
 [17] H. Stammreich, T. Teixeira Sans, *J. Mol. Struct.* **1967**, *1*, 55.
 [18] P. Bleckmann, M. Solimann, K. Reuter, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, C18.
 [19] T. F. Schaaf, A. K. Hovland, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 169.
 [20] M. J. Albright, T. F. Schaaf, A. K. Hovland, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 37.
 [21] B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 271.
 [22] J. Arnold, T. D. Tilley, A. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2106.

Synthese und Koordinationseigenschaften von Molybdocenalkoxiden – das erste Heterodimetallalkoxid mit Molybdän und Bismut**

Marc Hunger, Christian Limberg* und Peter Kircher

Es wird immer noch intensiv diskutiert, welche speziellen Eigenschaften $[\text{Bi}_2\text{MoO}_6]$ zu einem Heterogenkatalysator für technische Propenoxidationen machen.^[1a,b] Neuesten Untersuchungen zufolge, findet die Oxygenierung an $\text{Bi}-\mu\text{O}-\text{Mo}$ -Einheiten statt,^[1c] was Untersuchungen zu molekularen Spezies stimuliert, in denen Zentren beider Metalle in

sauerstoffreichen Umgebungen vorliegen. In diesem Zusammenhang sind Bismut-Molybdän-Heterometallalkoxide von besonderem Interesse, denn systematische Studien haben das Potential von Metallalkoxiden bei der Simulierung der Eigenschaften und Strukturen von Metalloxiden klar belegt.^[2] Allerdings mangelt es bereits an Informationen über Bismut-Homometallalkoxide.^[3] Auch wenn mehrere Arbeitsgruppen das Auftreten von Bismut-Übergangsmetall-Vorstufen in Sol-Gel-Prozessen postuliert haben,^[4] konnten bisher erst zwei Heterodimetallalkoxidkomplexe mit Bismut und einem Übergangsmetall (V^[3] und Ti^[5]) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Dies ist besonders deshalb überraschend, weil viele Oxidmaterialien auf Bismutbasis interessante Eigenschaften aufweisen^[5] und Mischmetallalkoxide als Einkomponentenvorstufen für derartige Oxide dienen könnten. Wir haben unsere Untersuchungen zur Synthese neuer Molybdänalkoxide^[6] ausgeweitet und berichten hier über das erste gemischte Bi-Mo-Alkoxid, das unseres Wissens auch die erste molekulare Verbindung mit einer diskreten sauerstoffhaltigen Brücke zwischen Bi- und Mo-Zentren ist.

Für die Synthese von Heterodimetallalkoxiden haben sich mehrere Methoden etabliert^[7] – z.B. Lewis-Säure-Base-Reaktionen ausgewählter Alkoxide sowie Umsetzungen, bei denen die Prinzipien des nichthydrolytischen Gelbildungsprozesses genutzt werden^[8] –, doch diese führten, wie auch von anderen berichtet wurde,^[4] angewendet auf das BI/Mo-System zu unlöslichen Feststoffen unbekannter Zusammensetzung. Da dies auch das Resultat einer starken Aggregations- und Kondensationstendenz ist, haben wir Reaktanten verwendet, in denen ein Teil der Koordinationssphäre am Mo-Zentrum von fest gebundenen organischen Liganden geschützt wird. Aus mehreren Gründen schienen $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OR})_2]$ -Verbindungen ideal geeignet zu sein, doch ist in der umfangreichen Literatur^[9] über Molybdocene kein einziges Dialkoxid beschrieben. Dies liegt vermutlich an der Cp_2Mo -Einheit, die elektronenreich ist, so daß starke π -Donor-Liganden nicht an das Metallzentrum binden können (die entsprechenden Thiolate hingegen können problemlos hergestellt werden!^[9]). Als alternatives Reagens zur Umsetzung mit Bismutalkoxiden wurde daher $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ gewählt, dessen Oxofunktion wegen des nucleophilen Charakters^[10] in der Lage sein sollte, schwach gebundene Liganden an Bi-Zentren zu verdrängen. Die Auswahl an verwendbaren Bismutalkoxiden war klein, und die Entscheidung zu Gunsten von $[(\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf}))_2]$ fiel wegen des der Kristallstruktur^[11] zufolge geringen Aggregationsgrades dieses Komplexes, der labil koordinierte THF-Moleküle als Liganden aufweist. Die Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ in THF lieferte nach der Aufarbeitung ein unlösliches, amorphes Material sowie einen rotbraunen Feststoff, der aus Toluol umkristallisiert wurde. Die spektroskopische Untersuchung der rotbraunen Kristalle und die Strukturanalyse eines Einkristalls^[12] ergaben, daß bei der Umsetzung nicht etwa ein Bi-haltiges Alkoxid, sondern die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ **1** entsteht, die zur Gruppe der bisher unbekannten Molybdocenalkoxide gehört (Abbildung 1).^[13] Dies ist vermutlich den vergleichsweise schlechten π -Donor-Eigenschaften der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Liganden zu verdanken (siehe oben). Die Mo-O-Bindungen sind wie erwartet recht lang (2.065(5) und 2.101(5) Å, verglichen mit

[*] Dr. C. Limberg, M. Hunger, Dr. P. Kircher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-545707
E-mail: Limberg@sun0.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Professor G. Huttner für seine großzügige Unterstützung.

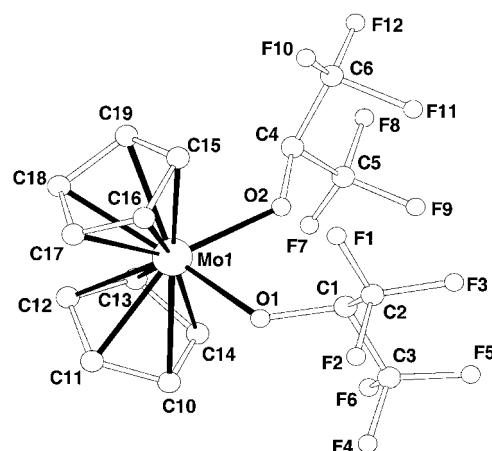
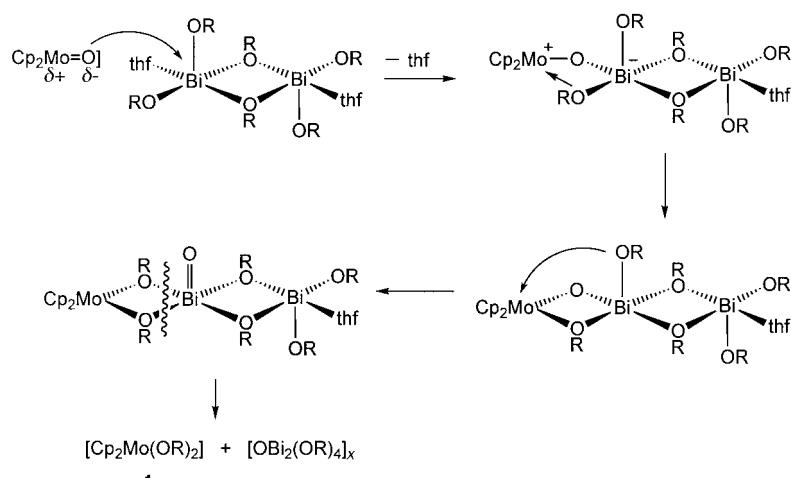


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **1** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1-O2 2.065(5), Mo1-O2 2.101(5), O1-C1 1.384(8), O2-C4 1.376(9); O2-Mo1-O1 78.84(18), C1-O1-Mo1 126.5(4), C4-O2-Mo1 129.4(5).

1.880(1) \AA in $[\text{Mo}_2\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_6]$ ^[14]), und der O-Mo-O-Winkel ($78.8(2)^\circ$) liegt im für MoX_2 -Einheiten in Cp_2MoX_2 -Verbindungen erwarteten Bereich.

Wie kann die Bildung von **1** verstanden werden? Nach einem Angriff von $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ an einem Bi-Zentrum unter Verdrängung von THF würde die entstandene Mo-O-Bi-Einheit des Intermediates sicherlich durch Alkoxidbrücken stabilisiert werden (Schema 1). Dies könnte jedoch eine Zersetzung zu **1** und einer oxohaltigen Bi-Verbindung initiieren, von der ein hoher Aggregationsgrad sowie schlechte Löslichkeit – wie beobachtet – erwartet werden können. Der in Schema 1 postulierte Mechanismus impliziert, daß **1** – anders als die Thiolate $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2]$, die als Liganden für Übergangsmetallhalogenide und metallorganische Fragmente eingesetzt werden – nicht als eine Art Pinzette für Lewis-saure BiL_x -Fragmente fungieren kann. Diese Befürchtung bewahrheitete sich in vielen Experimenten, in denen Bismutalkoxide und -chloride mit **1** umgesetzt wurden: Die Donorkapazität der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Liganden in **1** ist nicht ausreichend, um ein zweites Metallzentrum zwischen diesen zu komplexieren. Daher sollte nun auf „klassische“ Alkoxidliganden



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Bildung von **1**. R = $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$.

zurückgegriffen werden, doch abgesehen von wenigen Ausnahmen – z.B. dem sterisch anspruchsvollen und daher ungeeigneten $[\text{Bi}(\text{OrBu})_3]_\infty$ – sind die entsprechenden Bi-Verbindungen schwer löslich und nurdürftig charakterisiert.^[15] Die In-situ-Herstellung von $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]$ durch Ethanololyse von $[\text{Bi}(\text{OrBu})_3]_\infty$ verläuft zwar quantitativ,^[16] doch da sich $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ in Gegenwart von Ethanol zersetzt, erschien die Umsetzung dieser Verbindungen nicht sinnvoll. Als Reaktionspartner für $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]$ sollte daher ein anderes Molybdocenderivat zum Einsatz kommen: Viele Heterodimettallalkoxide lassen sich durch Umsetzung von Metallchloriden mit Metallalkoxiden synthetisieren, wobei nach schnellen Ligandenaustauschreaktionen jeweils die thermodynamisch stabilsten Produkte isoliert werden. Daher wurde $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ mit in situ hergestelltem $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]$ bei 70°C umgesetzt, und nach der Aufarbeitung konnten braune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle erhalten werden. Einer Kristallstrukturanalyse^[12] zufolge handelt es sich um die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu-\text{OEt})_2\text{Bi}(\text{OEt})_2\text{Cl}]$ **2**, und wie erhofft enthält diese tatsächlich je ein über zwei Ethanolatliganden miteinander verbrücktes Bi- und Mo-Zentrum (Abbildung 2). Die Koordinationssphäre des Bi-Zentrums wird durch zwei terminale

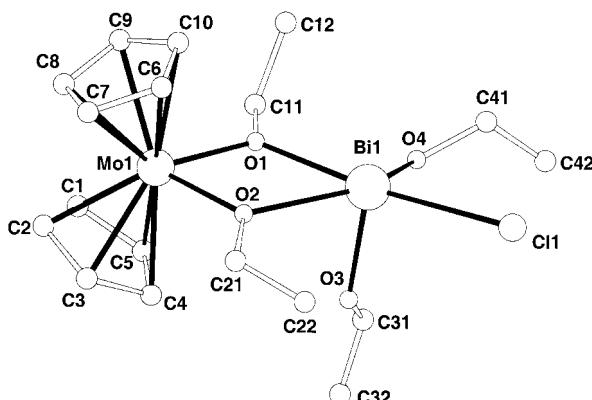


Abbildung 2. Ansicht der Struktur von **2** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Bi1-O3 2.093(10), Bi1-O4 2.095(10), Bi1-O1 2.323(8), Bi1-O2 2.537(8), Bi1-Cl1 2.918(4), Mo1-O2 2.041(9), Mo1-O1 2.116(8); O3-Bi1-O4 88.9(5), O4-Bi1-O1 85.1(4), O1-Bi1-O2 61.6(3), O2-Bi1-Cl1 119.3(2), O1-Mo1-O2 73.7(3).

Ethanolat- und einen Chloridliganden vervollständigt und kann als quadratisch-pyramidal beschrieben werden, wobei das stereoaktive freie Elektronenpaar am Bi-Zentrum die Koordinationsstelle besetzt, die zu einem oktaedrischen Ligandenfeld fehlt. Die terminalen Bi-OEt-Abstände (2.09(1) und 2.09(1) \AA) liegen im typischen Bereich für derartige Liganden in Bismutalkoxiden. Wegen unterschiedlicher Liganden in *trans*-Stellung unterscheiden sich die beiden Bi- μ -OEt-Bindungslängen signifikant (2.537(8) (O2) und 2.323(8) \AA (O1)), aber sie sind beide durchaus Bi- μ -OR-Abständen ähnlich, die in anderen bekannten Heterometall-Bismutalkoxiden nachgewiesen wurden.^[3, 5] Die Bi-Cl-Bindung ist hingegen mit 2.918(4) \AA sehr lang (im Vergleich mit

dem Durchschnittswert von 2.532 Å in einer Verbindung mit $\text{Cl}_3\text{Bi}(\mu\text{-OR})_3$ -Anordnung^[3]). Die Mo-O-Abstände (2.041(9) (O2) und 2.116(8) Å (O1)) können als für $\text{Mo}(\mu\text{-OEt})_2$ -Einheiten normal bezeichnet werden,^[6a] und die Tatsache, daß die Abstände der terminalen Liganden in **1** ähnlich sind, unterstreicht, daß Cp_2Mo -Zentren die π -Donor-Kapazität terminaler Alkoxid-Liganden zurückweisen.

Offenbar ermöglicht in Übereinstimmung mit obigen Argumenten der Elektronenschub des Ethylrestes eine $\mu\text{-OR}$ -Verbrückung zwischen dem Cp_2Mo -Fragment und dem Bi-Zentrum, während das Bi-Zentrum durch Elektronenzug synergetisch dafür sorgt, daß die π -Elektronendichte am Cp_2Mo -Fragment nicht zu groß wird (diese Rolle übernehmen in **1** die F-Atome). Der Kristallstruktur zufolge sollte das diamagnetische **2** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signalsätze von vier verschiedenen CH_3CH_2 -Gruppen bedingen. Spektren von CD_2Cl_2 -Lösungen der Verbindung enthielten hingegen nur zwei Signalsätze. Bei abnehmender Temperatur verbreitern sich allerdings alle Signale^[17] und spalten schließlich bei ca. -40°C auf, so daß ein recht komplexes Spektrum von **2** erhalten wird. Demzufolge weist **2** bei Raumtemperatur in Lösung ein dynamisches Verhalten auf, was durch den schnellen Platzwechsel der terminalen Liganden am Bi-Zentrum bedingt wird, durch den nicht nur diese, sondern auch die verbrückenden Ethanolatliganden äquivalent werden.

Die Bildung von **2** wird vermutlich durch die Koordination der Chloridliganden von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ an den Bi-Zentren des in situ gebildeten, koordinativ ungesättigten $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]$ initiiert. So werden schnelle Ligandenaustauschreaktionen eingeleitet, wobei die verbrückenden Positionen schließlich von EtO-Liganden besetzt werden, die die geeigneteren Eigenschaften für Verbrückungen aufweisen.^[6a] Von den Chloridliganden des $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ bindet nur einer das Bi-Zentrum von **2**, der zweite ist durch externes EtO⁻ ersetzt.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß Molybdocenalkoxide nur dann isoliert werden können, wenn die π -Donorstärke der Alkoxidliganden durch elektronenziehende Reste oder durch Komplexierung an einem Lewis-sauren Zentrum herabgesetzt wird. Dieses Prinzip wurde zur Synthese des ersten Bi-Mo-Alkoxides genutzt, womit ein erster Schritt zur Herstellung von molekularen Struktur- und Funktionsmodellen von Fragmenten der $[\text{Bi}_2\text{MoO}_6]$ -Oberfläche getan wurde. Fluorierte Alkoxidliganden ermöglichen die Isolierung der ersten Verbindung der $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OR})_2]$ -Substanzklasse. Im Hinblick auf die Antitumoreigenschaften von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$, deren Grundlagen zur Zeit intensiv untersucht werden,^[18] erscheint die Verwendung von Verbindungen wie **1** ebenfalls reizvoll.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 0.64 g (0.4 mmol) $[[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})_2]]^{[11]}$ in 20 mL THF wird tropfenweise zu einer Lösung von 0.20 g (0.82 mmol) $[\text{Cp}_2\text{MoO}]^{[10]}$ in 40 mL THF gegeben. Nach 1 h Röhren wird das Lösungsmittel von der resultierenden braunen Lösung entfernt und der zurückbleibende braune Feststoff mit Toluol extrahiert. Das Filtrat wird auf ca. 20 mL eingengt und bei -40°C gelagert, wobei 0.32 g (0.58 mmol, 70 % Ausbeute) analysenreines **1** erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 5.69$ (s, 10H, H_{Cp}), 4.54 (sept., 1H, $^3J_{\text{HF}} = 6.83$ Hz, CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 124.1$ (q, 2C, $^1J_{\text{CF}} = 287.7$ Hz, CF_3), 103.0 (s, 10C, Cp), 73.6 (sept., $^3J_{\text{CF}} = 28.5$ Hz, CH); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 75.56$ (d, 6F, CF_3); MS (EI): m/z (%): 563

(100) $[(\mathbf{1}+\text{H})^+]$, 498 (8) $[(\mathbf{1}+\text{H}-\text{Cp})^+]$, 396 (51) $[(\mathbf{1}+\text{H}-\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)^+]$, 366 (50) $[[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CF}_3)_2]^+]$, 228 (44) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^+]$, 198 (38) $[[\text{MoOCH}(\text{CF}_3)]^+]$.

2: 0.74 g (2.5 mmol) $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{[10]}$ werden in 30 mL EtOH suspendiert und zu 2.15 g (5.0 mmol) $[\text{Bi}(\text{OtBu})_3]_\infty$ gelöst in 30 mL EtOH gegeben. 2 h Röhren liefert eine braune Lösung, die 40 min auf 70°C erhitzt wird. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Substanzen wird der Rückstand in 15 mL THF aufgenommen. Man kühlte die Lösung auf -80°C und erhält 0.60 g (0.9 mmol, 37 % Ausbeute) analytisch reines **2**. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): siehe Lit. [17]; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 101.6$ (Cp), 73.8 (t-OCH₂), 59.9 ($\mu\text{-OCH}_2$), 26.0 (t-OCH₂CH₃), 19.9 ($\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_3$).

Eingegangen am 9. Dezember 1998 [Z 12762]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105–1108

Stichwörter: Alkoxide • Bismut • Heterodimetallverbindungen • Molybdän

- [1] a) R. K. Grasselli, J. D. Burrinton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 394; b) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 267; c) T. Ono, H. Numata, N. Ogata, *J. Mol. Catal.* **1996**, *105*, 31; M. Kinne, A. Heidenreich, K. Rademann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2509.
- [2] M. H. Chisholm in *Inorganic Chemistry Towards the 21st century*, American Chemical Society, Washington, DC, **1983**, Kap. 16, S. 243.
- [3] J. W. Pell, W. C. Davis, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5754; P. Hodge, S. C. James, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4049, zit. Lit.
- [4] a) M. Toyoda, D. A. Payne, *Mater. Lett.* **1993**, *18*, 84; b) O. Yamaguchi, N. Maruyama, K. Hirota, *Ceram. Trans. J.* **1991**, *90*, 111; c) K. Hirota, G. Komatsu, H. Takemura, O. Yamaguchi, *Ceram. Int.* **1992**, 285; d) N. Y. Turova, V. G. Kessler, S. I. Kucheyko, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2617.
- [5] S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Hakansson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4631.
- [6] a) C. Limberg, S. Parsons, A. J. Downs, D. J. Watkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1169; b) C. Limberg, M. Büchner, K. Heinze, O. Walter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 872, zit. Lit.
- [7] R. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 215.
- [8] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
- [9] Vergleiche: *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8. Aufl., Part 12, Organomolybdenum Compounds, Springer, Berlin, **1994**, S. 6.
- [10] L. Luo, G. Lanza, I. L. Fragalà, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3111.
- [11] M. C. Jones, M. D. Burkhardt, R. E. Bachmann, D. L. Serra, S. J. Hwu, K. H. Witmire, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5136.
- [12] Kristallstrukturanalysen: **1**: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{MoO}_2$, $M_r = 560.19$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$, $a = 13.905(3)$, $b = 10.138(2)$, $c = 13.887(3)$ Å, $\beta = 105.14(3)^\circ$, $V = 1889.80$ Å³, $3.0 < 2\theta < 52.1^\circ$, o-scan, $T = 200$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.962$ g cm⁻³, 10057 gemessene, 3553 unabhängige, und 2141 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Lp-Korrektur ($\mu = 0.820$ mm⁻¹), 283 verfeinerte Parameter mit $R = 0.068$, max./min. Restelektronendichte $0.484/-0.589$ e Å⁻³; wegen der geringen Qualität des Kristalls sind die anisotropen Temperaturfaktoren der F-Atome relativ hoch. – **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{BiClMoO}_4 \cdot 0.25\text{EtOH}$, $M_r = 662.310$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$, $a = 12.549(3)$, $b = 13.796(3)$, $c = 16.112(3)$ Å, $\alpha = \beta = 105.48(3)^\circ$, $V = 2688.20$ Å³, $3.9 < 2\theta < 51.9^\circ$, o-scan, $T = 298$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.636$ g cm⁻³, 39626 gemessene, 5222 unabhängige und 3261 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Lp-Korrektur ($\mu = 7.120$ mm⁻¹), 247 verfeinerte Parameter mit $R = 0.074$, max./min. Restelektronendichte $2.747/-1.984$ e Å⁻³ (verursacht durch die Aufnahme der Datensätze bei Raumtemperatur und das stereoaktive freie Elektronenpaar an Bi). In beiden Fällen wurde Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) verwendet, und die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Die kristallographischen Daten (ohne

Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-112043 und -112044“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: + (44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] Eine In-situ-Charakterisierung ergab, daß sich **1** auch bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ mit $\text{NaOCH}(\text{CF}_3)_2$ bildet.
- [14] T. M. Gilbert, A. M. Landes, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3438.
- [15] R. C. Mehrotra, K. A. Rai, *Ind. J. Chem.* **1966**, *4*, 537.
- [16] M. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, *Polyhedron* **1991**, *10*, 437.
- [17] Der den terminalen EtO-Liganden zugeordnete ^1H -NMR-Signalsatz ($\delta = 1.06$ (t), 4.66 (q)) verbreiterte sich stärker als der andere ($\delta = 1.23$ (t), 3.50 (q) für $\mu\text{-OEt}$); $\delta(\text{Cp}) = 5.74$.
- [18] Siehe z.B.: M. H. Harding, G. Mokdsi, J. P. Mackay, M. Prodigalidad, S. W. Lucas, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2432.

Synthese, Struktur und Redoxeigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{Mo}(\text{CO})_2$, einem neuen Metalladithiolen-Cluster**

Masayuki Nihei, Takuya Nankawa, Masato Kurihara und Hiroshi Nishihara*

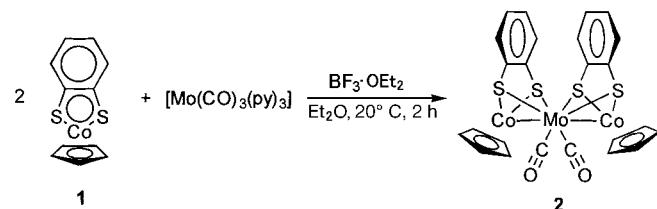
Dithiolatokomplexe der späten Übergangsmetalle haben interessante physikalische und chemische Eigenschaften wie reversible Redoxaktivität und intensive Farbe,^[1] und sie gehen interessante Substitutions- und Additionsreaktionen ein, die auf den quasiaromatischen und elektronisch ungesättigten Zustand des Metalladithiolenrings zurückzuführen sind.^[2] Bisher ist unseres Wissens aber noch nichts über die Bildung von Metall-Metall-Bindungen durch Metalladithiolenkomplexe bekannt. Hier beschreiben wir erstmals die Bildung eines Clusters aus einem Cobaltadithiolenkomplex: $[\text{CoCp}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ **1** ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) reagiert mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ und BF_3 zu $[(\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{Mo}(\text{CO})_2]$ **2**. Dieser Cluster weist eine nahezu lineare Co-Mo-Co-Anordnung und vier μ -S-Brücken auf. Er besteht aus zwei Cobaltadithiolenringen, die über eine Molybdändicarbonyl-Einheit verbrückt sind. Die Redoxeigenschaften von **2** könnten darüber Aufschluß geben, wie die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Cobaltatomen über das Molybdänatom übertragen wird, da das Cobaltadithiolen eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion erfährt.^[3]

Der Cluster **2** wurde durch die Reaktion von zwei Äquivalenten **1** mit einem Äquivalent $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ in

[*] Prof. Dr. H. Nishihara, M. Nihei, T. Nankawa, Dr. M. Kurihara
Department of Chemistry, School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 (Japan)
Fax: (+81) 3-5800-6890
E-mail: nishihara@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Wir danken Dr. H. Imoto für die DV-X α -Berechnung und hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch die Asahi Glass Foundation unterstützt.

Gegenwart von mehr als drei Äquivalenten BF_3 in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten (Schema 1). Die Kombination von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ mit BF_3 ist eine wirkungsvolle



Schema 1. Synthese von **2**.

Methode zur Herstellung von reaktiven $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Einheiten, die an Arene binden können.^[4] Wir konnten dennoch keine Reaktionsprodukte identifizieren, die Mo mit dem Benzolring verbunden enthielten, auch nicht bei Änderung des molaren Verhältnisses von **1** zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$. Dies liegt möglicherweise daran, daß beim elektronisch ungesättigten Cobaltadithiolenring eine gögtere Tendenz zu Additionen besteht als bei Benzol. Wir nehmen an, daß $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ an **1** bindet, wodurch ein 1:1-Komplex mit einer Co-Mo- und zwei Co-S-Mo-Bindungen entsteht. Wegen der ungeraden Elektronenzahl am Mo-Atom reagiert dieser Komplex unter Verlust von CO weiter mit einem Molekül **1** zum 2:1-Komplex **2**.

Die Struktur von **2** im Kristall ist in Abbildung 1 dargestellt.^[5] Das Mo-Zentralatom ist achtfach koordiniert und hat eine tetragonal-antiprismatische (oder dodekaedrische) Geometrie, die zwei S-Mo-S-Ebenen sind um 28.17° gegeneinander verdreht. Die Koordinationsumgebung des Mo-Zentrums ist hinsichtlich der nichtmetallischen Liganden (S und CO) trigonal-prismatisch verzerrt. Daraus ergibt sich eine C_2 -Symmetrie des Moleküls. Die Cobaltadithiolenringe sind

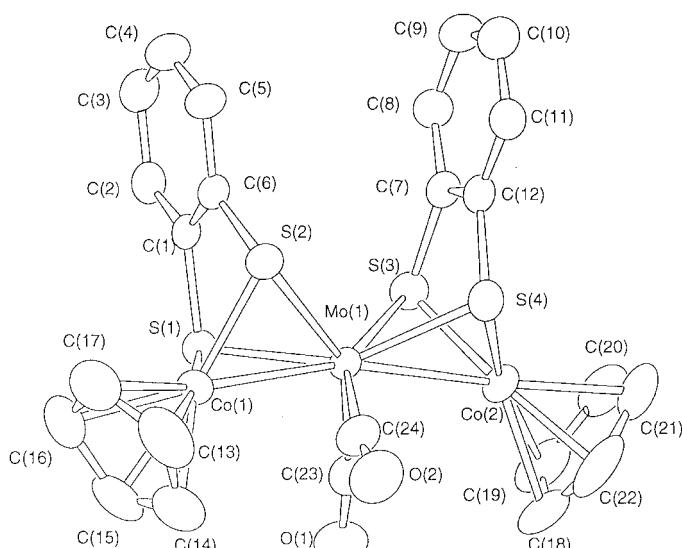


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2**; Ellipsoide für 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1-Co1 2.6182(8), Mo1-Co2 2.6327(9), Mo1-S1 2.478(1), Mo1-S2 2.520(1), Mo1-S3 2.514(1), Mo1-S4 2.477(1), Co1-S1 2.199(2), Co1-S2 2.237(2), Co2-S3 2.227(2), Co2-S4 2.191(2); Co1-Mo1-Co2 165.03(3), Co1-Mo1-S1 51.04(4), Co1-Mo1-S2 51.58(4), Mo1-C23-O1 171.8(5).