

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.

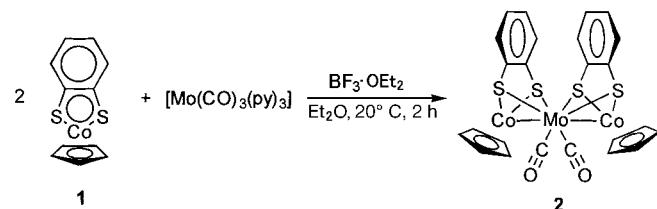
Synthese, Struktur und Redoxeigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{Mo}(\text{CO})_2$, einem neuen Metalladithiolen-Cluster**

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

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

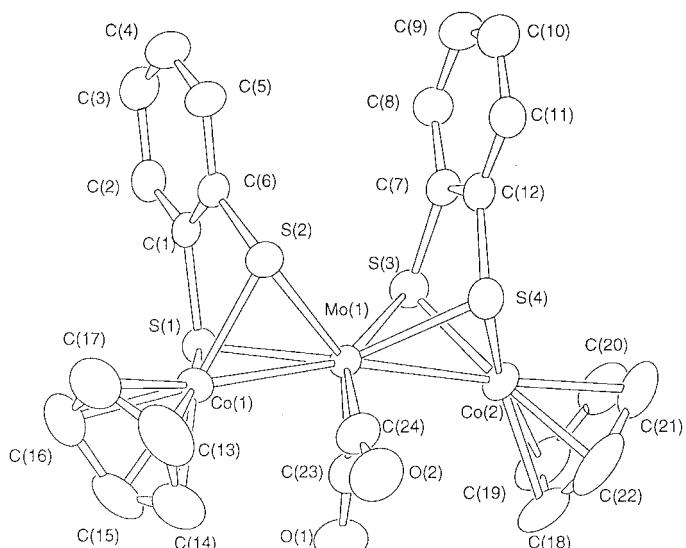


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2**; Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Co1 2.6182(8), Mo1-Co2 2.6327(9), Mo1-S1 2.478(1), Mo1-S2 2.520(1), Mo1-S3 2.514(1), Mo1-S4 2.477(1), Co1-S1 2.199(2), Co1-S2 2.237(2), Co2-S3 2.227(2), Co2-S4 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).

[*] 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.

wegen der Koordination der S-Atome an das Mo-Atom nichtplanar. Die Co-S-Bindungslänge von 2.218 Å ist um 0.107 Å länger als bei einem nicht gebundenem Cobaltadtithiolenring.^[6] Die Co-Mo-Bindungslänge beträgt 2.625 Å und entspricht dem Wert für Co-Mo-Einfachbindungen.^[7] Die Gesamtzahl der Valenzelektronen am Co₂Mo-Kern beträgt 50; die vier S-Atome steuern je drei Elektronen bei.

Das IR-Spektrum von **2** enthält zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, in Einklang mit der C_2 -Symmetrie am Mo-Zentralatom. Im UV/Vis-Spektrum von **2** tritt eine starke Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9800 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) auf. Einer MO-Berechnung für **2** mit der DV-Xα-Methode zufolge handelt es sich dabei eher um einen Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergang von Mo auf Co als um einen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang,^[8] da die Energieniveaus der d-Orbitale von Mo und Co sehr ähnlich sind. Die ¹H-NMR-Signale der Benzolringe von **2** treten bei $\delta = 6.34$ und 6.79 auf und sind gegenüber denen von **1** um $\Delta\delta = 0.79$ bzw. 1.30 hochfeldverschoben. Dies kann den Ringstromeffekten der Benzolringe zugeschrieben werden.

Ein Cyclovoltammogramm von **2** in MeCN in Gegenwart von [Bu₄N][ClO₄] ist in Abbildung 2 dargestellt. Beim ersten Cyclus zwischen -0.4 und -1.8 V gegen Ag/Ag⁺ erkennt man

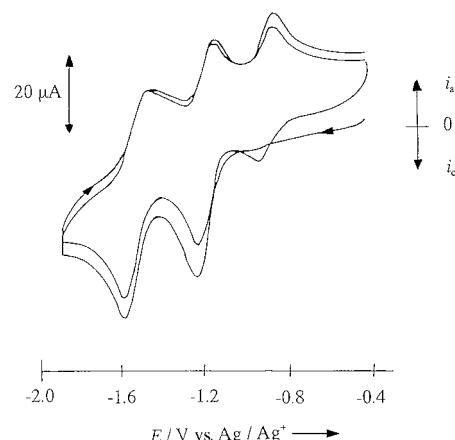


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm von **2** an einer Glaskohlenstoffelektrode in 0.1 M [Bu₄N][ClO₄] in MeCN bei einer Durchfahrgeschwindigkeit von 0.1 V s⁻¹.

zwei Paare von Reduktions- und Reoxidationspeaks bei $E^{\circ} = -1.20$ und -1.53 V und einen Oxidationspeak bei $E_{\text{p,a}} = -0.90 \text{ V}$. Ein Reduktionspeak, der diesem Oxidationspeak entspricht, wurde bei $E_{\text{p,c}} = -0.96 \text{ V}$ beim zweiten Cyclus ermittelt. Dieses zusätzliche Redoxpaar wurde **1/1⁻** zugeordnet auf der Grundlage eines Vergleichs der E° -Werte und UV/Vis-Absorptionsspektren von **1** und von dem Elektrolyseprodukt von **2**. Der Redoxpeak, der **1/1⁻** entspricht, tritt nicht auf, wenn der Cyclus nur bis -1.4 V durchlaufen wird, denn dann ist nur der erste Reduktionsschritt von **2** möglich. Diesen Resultaten nach entsteht bei der Reduktion von **2** zunächst das Monoanion und dann das Dianion, das anschließend in zwei Monoanionen **1** und ein [Mo(CO)₂]-Fragment zerfällt. Das weitere Schicksal dieses Fragments wurde nicht genauer aufgeklärt. Folglich kann der Redox-

prozeß von **2** durch einen EEC-Mechanismus beschrieben werden [Gl. (1)–(3)].



Die beiden Redoxpotentiale und die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion von $\mathbf{2}^{2-}$ wurden durch Computersimulation auf $E_1^{\circ} = -1.20 \text{ V}$, $E_2^{\circ} = -1.53 \text{ V}$ und $k = 0.19 \text{ s}^{-1}$ geschätzt. Auf dieser Grundlage kann man annehmen, daß nicht das Mo-Atom, sondern die beiden Co-Atome reduziert werden. So kann der Redoxzustand von **2** näherungsweise durch Co^{III}Mo⁰Co^{II} ausgedrückt werden, wobei die Mo-Brücke die elektronische Wechselwirkung zwischen den Co-Atomen unterstützt und so ein thermodynamisch günstiger Mischvalenz-Zustand entsteht. Diese Aussage wird durch das UV/Vis-Spektrum von **2**⁻, gebildet durch Reduktion von **2** mit Na in THF, gestützt. Dieses Spektrum enthält eine breite Bande bei 1160 nm ($\epsilon = 60 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$), die auf Intervalenzübergänge zurückgeführt wird.^[9] Zur Zeit untersuchen wir die optischen und magnetischen Eigenschaften der reduzierten Form von **2** genauer.

Experimentelles

2: Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon ausgeführt. BF₃·OEt₂ (0.134 mL, 95.0 %, 1.0 mmol) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von **1**^[10] (0.106 g, 0.40 mmol) und [Mo(CO)₃(py)₃]^[11] (0.084 g, 0.20 mmol) in Diethylether (30 mL) gegeben und die Mischung weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Komponenten des Rückstandes durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan (2:1) getrennt. Die Komponente in der ersten Fraktion (**2**) wurde mit Toluol eluiert und durch Umkristallisieren aus Hexan mit einer Ausbeute von 50 mg (0.074 mmol, 37 %) in Form feiner, brauner Kristalle erhalten. Elementaranalyse für C₂₄H₁₈Co₂MoO₂S₄: gef. (ber.): C 42.18 (42.39), H 2.82 (2.99), S 18.59 (18.85); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 5.15$ (s, 10H; Cp), 6.34 (dd, J(H,H) = 5.5, 3.3 Hz, 4H; Ph), 6.79 (dd, 4H; Ph); IR (KBr): $\nu = 1860$, 1923 cm⁻¹ (CO).

Eingegangen am 9. November 1998 [Z 12636]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1098–1100

Stichwörter: Cobalt • Cyclovoltammetrie • Gemischvalente Verbindungen • Molybdän • S-Liganden

- [1] a) J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **1969**, *2*, 72–80; b) R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 303–348.
- [2] a) Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1172–1175; b) M. Kajitani, M. Sakurada, K. Dohki, T. Suetsugu, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 19–21; c) M. Kajitani, T. Suetsugu, R. Wakabayashi, A. Igarashi, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, C15–C18; d) A. Sugimori, K. Yanagi, G. Hagino, M. Tamada, M. Kajitani, T. Akiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 807–808; e) M. Kajitani, G. Hagino, M. Tamada, T. Fujita, M. Sakurada, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 489–490.
- [3] a) R. E. Dessa, F. E. Stray, R. B. King, M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 471–476; b) R. E. Dessa, R. B. King, M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5112–5117.
- [4] A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivykh, V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 185–193.

- [5] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Ein Kristall ($0.20 \times 0.20 \times 0.60 \text{ mm}^3$) in einer Glaskapillare wurde bei 296 K in einem Rigaku-AfC7R-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) und Drehanoden-Generator vermessen. Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{MoCoS}_4$, $M_r = 680.45$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 12.040(3)$, $b = 15.858(4)$, $c = 6.587(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.89(2)$, $\beta = 98.86(2)$, $\gamma = 92.78(2)^\circ$, $V = 1211.8(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.865 \text{ g cm}^{-3}$; 7381 gemessene Reflexe ($6 < 2\theta < 60^\circ$), davon 7068 unabhängig; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 22.3 \text{ cm}^{-1}$. Eine empirische Absorptionskorrektur basierend auf azimuthalen Scans von mehreren Reflexen wurde angewendet und ergab Transmissionsfaktoren im Bereich von 0.88 bis 1.00. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden und erweiterte Fourier-Transformations-Techniken gelöst. H-Atome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. Der letzte Zyklus der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf 4707 gemessenen Reflexen ($I > 3\sigma(I)$); $R = 0.041$ und $R_w = 0.040$. Alle Berechnungen wurden mit dem teXsan-Programmpaket der Molecular Structure Corporation durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-108002“ 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).
- [6] Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7585–7591.
- [7] M. D. Curtis, Scott. H. Druker, L. Goosen, J. W. Kampf, *Organomet. Chem.* **1997**, *16*, 231–235.
- [8] a) M. J. Baker-Hawkes, E. Billif, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4870–4875; b) S. I. Shupack, E. Billif, R. J. H. Clark, R. Williams, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4594–4602; c) G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3585–3592.
- [9] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444.
- [10] R. F. Heck, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1513–1516.
- [11] W. Hieber, F. Muhlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *221*, 337–348.

Hexasupersilyl-triprismo-hexastannan (*t*Bu₃Si)₆Sn₆ – die erste molekulare Zinnverbindung mit einem Sn₆-Prisma**

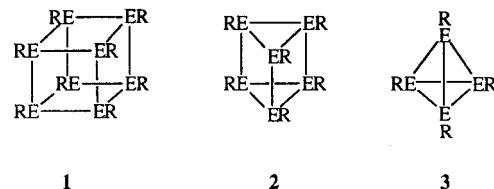
Nils Wiberg,* Hans-Wolfram Lerner, Heinrich Nöth
und Werner Ponikwar

Verbindungen R_nE_n mit kubischen (**1**), trigonal-prismatischen (**2**) oder tetraedrischen Polyedern E_n (**3**) aus Kohlenstoffhomologen E sind erst in jüngerer Zeit (seit 1988) nach Verwendung sperriger Reste R zugänglich geworden.^[1, 2] Offensichtlich schützen weniger raumerfüllende Substituen-

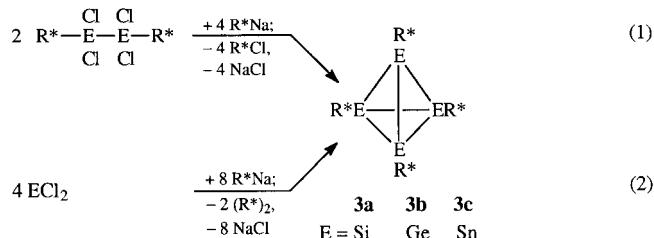
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. H.-W. Lerner, Prof. Dr. H. Nöth,
Dipl.-Chem. W. Ponikwar
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Butenandstraße 5-13 (Haus D), D-81377 München
E-mail: Niw@cup.uni-muenchen.de

[**] Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 126. Mitteilung. Sterisch überladene Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 125. Mitteilung: N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839; 17. Mitteilung: N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2869.

ten die betreffenden polyedrischen Verbindungen nur unzureichend vor ihrer erstrebten Umwandlung in spannungsunbelasteter Verbindungen.^[3, 4] Im einzelnen ließen sich für $\text{E} = \text{Si}$ und Ge sowohl Verbindungen mit Polyedergerüsten des Typs **1** als auch **2** und **3** synthetisieren,^[1, 2] während für $\text{E} = \text{Sn}$ nur solche des Typs **1**, aber nicht des Typs **2** und **3** bekannt sind. Für $\text{E} = \text{Sn}$ existieren aber zusätzlich solche mit einem pentagonalen Sn_{10} -Prisman- und einem Sn_5 -Propellangerüst,^[5] während für $\text{E} = \text{Pb}$ polyedrische Verbindungen R_nE_n noch unbekannt sind.



Nachdem wir in den vergangenen Jahren zunächst auf dem Weg (1) erstmals ein Tetrasilatetrahedran **3a**^[6] und dann auf den Wegen (1) und (2) ein Tetragermatetrahedran **3b**^[7] herstellen konnten (R in **3** jeweils Tri-*tert*-butylsilyl R* = *t*Bu₃ (Supersilyl)), gedachten wir in Fortführung unserer Arbeiten ein Tetrastannatetrahedran **3c** auf dem Weg (2) zu gewinnen. Demgemäß wurde eine Lösung von Zinndichlorid



SnCl_2 in Tetrahydrofuran (THF) zu einer auf -78°C gekühlten Lösung der doppeltmolaren Menge an Supersilylnatrium *t*Bu₃SiNa in THF getropft. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur nimmt das Reaktionsgemisch ein dunkelbraune Farbe an. Es bilden sich eine braunschwarze, unlösliche Zinnverbindung sowie – laut NMR-Spektren der Reaktionslösung – Superdisilan *t*Bu₃SiSi*t*Bu₃^[8] und eine lösliche Zinnverbindung, Tetrasupersilyltristannacyclopopen (*t*Bu₃Si)₄Sn₃.^[9, 10] Das erwünschte Tetrahedran **3c**, das in THF gut löslich sein sollte, erhält man somit nicht auf diese Weise.^[10] Übrigens entsteht das erwähnte Tristannacyclopopen auch bei Umsetzungen von Zinndi-*tert*-butoxid $\text{Sn}(\text{OtBu})_2$ sowie von Zinnbis{bis(trimethylsilyl)amid} $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit *t*Bu₃SiNa in Pentan – auf dem Wege über isomeres Tetrasupersilyltristannaallen (*t*Bu₃Si)₄Sn₃^[9] – oder durch Enthalogenierung von $\text{R}_2^*\text{SnCl}_2$ mit Natrium in Benzol.^[11]

Anders verläuft die Reaktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit *t*Bu₃SiNa (R*Na), wenn das Pentan bei -78°C durch *tert*-Butylmethylether ersetzt wird. Aus dem nach 4 h von -78°C auf -25°C erwärmten dunkelblauen Reaktionsgemisch fallen im Laufe von 2 d dunkelviolette Kristalle aus, die laut Röntgenstrukturanalyse^[12] Hexasupersilyl-triprismo-hexastannan **2a** neben Superdisilan^[8] und *tert*-Butylmethylether