

Journal of Organometallic Chemistry, 417 (1991) 397–406
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21994

Benzol-1,2,4,5-tetramethio-2-zweikernkomplexe der 1,1'-Bis(trimethylsilyl)metallocene der Titantriade— Synthese und Strukturbestimmung

von $\{(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2$
 und $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{HfS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$

H. Balz, H. Köpf* und J. Pickardt

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. April 1991)

Abstract

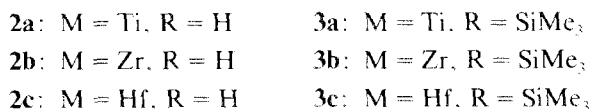
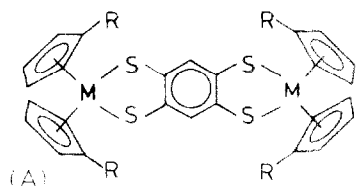
The reaction of tetrasodium 1,2,4,5-tetramercaptobenzene with the 1,1'-bis(trimethylsilyl)metallocene dichlorides $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1a**; Zr , **1b**; Hf , **1c**) gives the new dinuclear chelate-bridged complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{MS}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **3a**; Zr , **3b**; Hf , **3c**), which were characterized by IR, ^1H NMR and mass spectroscopy. The structures of **3a** and **3c** have been determined by X-ray diffraction analyses. The bridging $\text{MS}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{M}$ moieties are in chair-like conformations with the MS_2 planes inclined by 47° for **3a** and 52° for **3c** with respect to the $\text{S}_2\text{C}_6\text{S}_2$ plane. Both compounds crystallize triclinic, space group $P\bar{1}$, with two crystallographically independent centrosymmetric molecules in the unit cell; lattice parameters for **3a** are a 1174.7(5), b 1355.9(7), c 1475.9(11) pm, α 90.67(8), β 97.13(8), γ 98.03(5) $^\circ$; for **3c** a 1188.6(3), b 1363.9(7), c 1519.6(9) pm, α 91.14(6), β 98.37(5), γ 98.68(3) $^\circ$.

Zusammenfassung

Durch Reaktion von Tetranatrium-1,2,4,5-tetramercaptobenzol mit den 1,1'-Bis(trimethylsilyl)metallocen-dichloriden $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1a**; Zr , **1b**; Hf , **1c**) gelang die Synthese der neuen zweikernigen, Chelat-verbrückten Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{MS}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **3a**; Zr , **3b**; Hf , **3c**), die durch IR-, ^1H -NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert wurden. Die Strukturen von **3a** und **3c** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Die $\text{MS}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{M}$ -Brückeneinheiten liegen in einer sesselartigen Konformation vor, in der die MS_2 -Ebenen um 47° (**3a**) bzw. 52° (**3c**) gegen die $\text{S}_2\text{C}_6\text{S}_2$ -Ebene geneigt sind. Die beiden Verbindungen kristallisieren triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei kristallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen für **3a** a 1174.7(5), b 1355.9(7), c 1475.9(11) pm, α 90.67(8), β 97.13(8), γ 98.03(5) $^\circ$; für **3c** a 1188.6(3), b 1363.9(7), c 1519.6(9) pm, α 91.14(6), β 98.37(5), γ 98.68(3) $^\circ$.

Einleitung

Chelat-verbrückte Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit anionischen Tetrathiolat-Liganden sind bisher für Titan als Zentralatom und mit 1,1,2,2-Ethentetrathiolat als Ligand beschrieben worden [1,2]. In diesem Zusammenhang haben wir kürzlich über die Synthese ähnlicher Zweikernkomplexe der Titantriade vom Typ **A** mit 1,2,4,5-Benzoltetrathiolat als Ligand berichtet [3]:

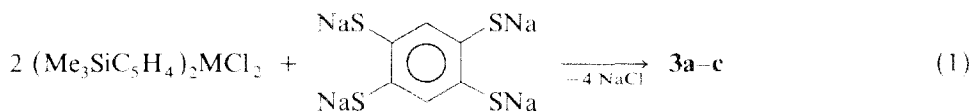


Die am Cyclopentadienylring unsubstituierten Vertreter **2a–c** (A, R = H) zeichnen sich dabei durch Schwerlöslichkeit in organischen Solvenzien aus, was die ¹H-NMR-Messung erschwerte. Es war nicht völlig auszuschließen, daß **2a–c** in fester Form oligomer oder polymer aufgebaut sind. In den Massenspektren dieser Verbindungen traten allerdings als Teilchen höchster Masse nur die Molekülionen auf. Durch die Einführung von Trimethylsilyleinheiten in die Cyclopentadienylringe war es bei **3a** gelungen, Löslichkeit und Kristallisationsbereitschaft deutlich zu verbessern [3].

Wir haben nun die noch fehlenden Vertreter **3b** und **3c** synthetisiert sowie die Molekülstrukturen von **3a** und **3c** durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. **3a** und **3c** sind isotyp und liegen im Kristall monomer als zweikernige, Chelat-verbrückte Komplexmoleküle vor.

Präparative Befunde

Die Synthese der Komplexe **3b** und **3c** erfolgte wie bei **3a** [3] durch Umsetzung von Tetranatrium-1,2,4,5-tetramercaptobenzol mit den 1,1'-Bis(trimethylsilyl)metalloen-dichloriden **1a–c** in Tetrahydrofuran (THF) nach Gl. 1.



(M = Ti, **1a**; Zr, **1b**; Hf, **1c**)

Die in fester Form luftstabilen Verbindungen **3a–c** kristallisieren nach Extraktion der Rohprodukte mit Chloroform aus der Extraktionslösung. In organischen Solvenzien wie Toluol, Chloroform und THF sind **3b** und **3c** etwas weniger löslich als **3a**, jedoch wesentlich besser als die praktisch unlöslichen unsubstituierten Cyclopentadienyl-Derivate **2a–c**. Im Vergleich zum olivgrünen **2a** bzw. gelben **2b** und **2c** sind das schwarzgrüne **3a** bzw. hellrote **3b** und **3c** tiefer farbig.

Die charakteristischen MS-, $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der neuen Komplexe **3b** und **3c** sind im experimentellen Teil aufgeführt. In den Massenspektren tritt als Teilchen mit dem höchsten m/e -Wert jeweils das Molekülion mit hoher Intensität auf. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der C_6H_2 - (Singulett), C_5H_4 - (AA'BB'-Multipllett) und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen (Singulett) liegen im Erwartungsbereich. Insbesondere sind die Signale der Cyclopentadienylprotonen gegenüber den Ausgangsverbindungen **1a–c** [4] um etwa 0.3 ppm hochfeldverschoben, entsprechend der stärkeren Donorwirkung von Thiolat- im Vergleich zu Chlorid-Liganden. Aus dem Auftreten von jeweils nur einem scharfen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Singulett für **3b** und **3c** bei Raumtemperatur läßt sich auf eine rasche Inversion der MS_2C_2 -Chelatfünfringe in den gelösten Komplexmolekülen schließen, wie sie bei **3a** durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messung bestätigt wurde [3].

Bei Temperaturerniedrigung "erstarrt" **3a** in einem Konformer mit gefalteten TiS_2C_2 -Chelatringen, wobei NMR-spektrometrisch nicht entschieden werden konnte, ob die zentrale $\text{TiS}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{Ti}$ -Einheit dabei eine sessel- oder eine wannenartige Anordnung einnimmt [3].

Röntgenstrukturanalysen von $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}; \mathbf{3a}$ und $\mathbf{3c}$)

Die Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3a**) und $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{HfS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3c**) sind isotyp; sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Untersuchung der reduzierten Zelle nach den üblichen Methoden ergab keinen Hinweis auf eine mögliche höhersymmetrische Raumgruppe. In Tab. 1 sind die Kristalldaten und Einzelheiten zur Messung und Strukturverfeinerung zusammengestellt. Von der Ti-Verbindung, **3a**, standen lediglich kleine Kristalle schlechter Qualität zur Verfügung; es wurden daher nur die Daten bis $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ gemessen, die Verfeinerung konvergierte bei einem relativ hohen R -Wert von 0.107, die Ergebnisse sind zum Vergleich mit der Hf-Verbindung **3c** jedoch trotzdem geeignet.

Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst und alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Ring-Wasserstoffpositionen wurden berechnet und die H-Atome mit festen Temperaturfaktoren dem Strukturmodell hinzugefügt, die CH_3 -Gruppen der Trimethylsilylreste wurden als starre Gruppen verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76 [5] durchgeführt, für die abschließenden geometrischen Berechnungen wurde das Programm PLATON [6] verwendet. Die Atomparameter sind in Tab. 2 and 3 angegeben. In Tab. 4 und 5 sind einige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Weitere Informationen zu den Strukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Moleküle besitzen die Symmetrie C_1 , die Zentroide der Benzolringe (vgl. Fig. 1) liegen in Symmetriezentren der Elementarzelle. Jedes zentrosymmetrische Molekül enthält zwei verzerrt tetraedrisch koordinierte Metallatome, die jeweils mit zwei *ortho*-ständigen Schwefelatomen und den zugehörigen beiden Kohlenstoffatomen des Benzolrings einen MS_2C_2 -Chelatfünfring bilden. Die längs der S,S-Achse gefalteten Chelatringe liegen in der "envelope"-Konformation vor. Die Benzolringe

Tabelle 1

Kristall- und Meßparameter für $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3a** und **3c**)

	M = Ti (3a)	M = Hf (3c)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	P1
Gitterkonstanten:		
a (pm)	1174,7(5)	1188,6(3)
b (pm)	1355,9(7)	1363,9(7)
c (pm)	1475,9(11)	1519,6(9)
α (°)	90,67(8)	91,14(6)
β (°)	97,13(8)	98,37(5)
γ (°)	98,03(5)	98,69(3)
V (pm ³)	2308,7	2407,0
Formel	Ti ₂ Si ₄ S ₄ C ₃₈ H ₅₄	Hf ₂ Si ₄ S ₄ C ₃₈ H ₅₄
Formelmasse	847,19	1108,40
Z	2	2
$D_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1,22	1,53
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator), $\lambda = 71,069$ pm	
Diffraktometer	Syntex P2 ₁	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Mode	$\omega/2\theta$	$\theta/2\theta$
2θ -Grenzen	$0 \leq 2\theta \leq 40^\circ$	$0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Anzahl unabhängige Reflexe	4174	6959
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3216	5193
Absorptionskorrektur	empirisch (DIFABS [9])	
μ (cm ⁻¹)	6,4	45,6
Korrekturfaktoren:	0,646/1,430	0,713/1,181
$R = \sum(F_o - F_c) / \sum F_o $	0,107	0,069
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$		
$w = 1/\sigma^2(F)$	0,113	0,071
Anzahl Parameter	475	475
Max. shift/ σ	0,11	0,02
Peaks in D-Map	-0,85/1,4	-2,09/1,84

sind innerhalb der Standardabweichungen planar. Die Gesamtanordnung der zentralen MS₂C₆H₂S₂M-Chelatbrücke ist sesselartig mit *trans*-angeordneten Metallatomen. Damit entsprechen die Strukturen von **3a** und **3c** weitgehend derjenigen des Tetrathiolen-Chelatbrückenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_2]_2\text{C}_2$ (**4**) [1]. In allen Fällen ist der Diederwinkel der MS₂-Ebene gegen die S₂C₂-Ebene im gefalteten Chelatring beträchtlich (**3a**: 47°; **3c**: 52°; **4**: 46°). Die verzerrt-tetraedrische Koordination an den Metallatomen wird bei der Berücksichtigung der Ringzentren der beiden Trimethylsilylcyclopentadienyl-Liganden erkennbar: während die Winkel S-M-S für beide Verbindungen bei etwa 81,5° (**3a**: 81,4; **3c**: 81,7°) liegen, sind die Winkel der Ringzentroiden Cp-M-Cp größer (**3a**: 131,3; **3c**: 129,7°), sie liegen jedoch in dem für pseudotetraedrische Metallocene üblichen Bereich.

Die sperrigen Trimethylsilylgruppen weichen dadurch einander aus, daß sie nicht zur zentralen Chelatbrücke hin orientiert sind, sondern in entgegengesetzte Richtungen "seitlich abstehen". Die Methylgruppen der Trimethylsilylreste sind offenbar geringfügig fehlgeordnet, was sich an den relativ hohen Temperaturfaktoren der entsprechenden C-Atome und an einigen Unregelmäßigkeiten in den Si-C-Bindungslängen erkennen läßt. Die beiden kristallographisch unabhängigen

Tabelle 2

Atomparameter für $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3a**)

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ti(1)	0.1267(2)	0.3085(2)	0.3224(2)	2.96
Ti(2)	-0.1136(2)	0.1968(2)	0.8012(1)	2.97
Si(1)	-0.1568(3)	0.1340(3)	0.3521(3)	3.75
Si(2)	0.4407(4)	0.3837(4)	0.2701(4)	6.29
Si(3)	-0.4310(4)	0.1293(3)	0.6862(3)	5.21
Si(4)	0.1763(4)	0.3644(3)	0.8773(3)	4.61
S(1)	-0.0408(3)	0.3973(2)	0.3026(2)	3.61
S(2)	0.2144(3)	0.4630(2)	0.4004(3)	3.64
S(3)	-0.2114(3)	0.0460(2)	0.8597(2)	3.49
S(4)	0.0451(3)	0.0984(2)	0.8122(2)	3.54
C(1)	0.0005(12)	0.1798(9)	0.3873(9)	3.70
C(2)	0.0484(13)	0.2505(9)	0.4609(9)	3.40
C(3)	0.1690(14)	0.2481(10)	0.4743(9)	4.09
C(4)	0.2011(13)	0.1824(11)	0.4105(10)	4.32
C(5)	0.0953(13)	0.1379(9)	0.3571(9)	3.73
C(6)	0.2836(14)	0.3363(11)	0.2339(10)	4.87
C(7)	0.2014(14)	0.3946(12)	0.1947(10)	4.47
C(8)	0.0978(17)	0.3328(13)	0.1620(10)	5.47
C(9)	0.1134(13)	0.2295(11)	0.1758(9)	4.13
C(10)	0.2360(16)	0.2351(11)	0.2168(10)	5.15
C(11)	-0.2473(13)	0.2111(12)	0.4091(11)	4.92
C(12)	-0.1894(16)	0.1327(13)	0.2268(12)	6.14
C(13)	-0.1820(15)	0.0033(11)	0.3917(14)	6.04
C(14)	0.4817(18)	0.3568(21)	0.3784(16)	9.86
C(15)	0.4592(19)	0.5192(16)	0.2689(27)	12.58
C(16)	0.5283(21)	0.3195(23)	0.2002(16)	10.65
C(17)	-0.0193(12)	0.4546(8)	0.4121(8)	2.76
C(18)	0.0980(11)	0.4821(8)	0.4573(9)	2.91
C(19)	0.2119(12)	0.5269(9)	0.5444(9)	3.07
C(20)	-0.2711(13)	0.1711(10)	0.6798(9)	3.71
C(21)	-0.2200(14)	0.2700(10)	0.6799(9)	3.88
C(22)	-0.1057(16)	0.2724(11)	0.6578(9)	4.89
C(23)	-0.0877(15)	0.1728(12)	0.6433(8)	4.13
C(24)	-0.1874(16)	0.1133(11)	0.6572(8)	3.92
C(25)	0.0235(13)	0.3264(9)	0.8896(9)	3.36
C(26)	-0.0268(15)	0.2589(9)	0.9504(9)	3.87
C(27)	-0.1448(14)	0.2596(11)	0.9452(10)	4.29
C(28)	-0.1734(15)	0.3296(10)	0.8784(9)	4.22
C(29)	-0.0728(13)	0.3708(9)	0.8438(10)	3.66
C(30)	0.2056(16)	0.3594(13)	0.7570(12)	6.17
C(31)	0.2140(16)	0.4978(12)	0.9214(13)	6.42
C(32)	0.2655(17)	0.2852(13)	0.9520(12)	6.45
C(33)	-0.4785(20)	0.7780(20)	0.7955(22)	10.07
C(34)	-0.4674(20)	-0.0000(23)	0.6900(25)	7.28
C(35)	-0.5067(22)	0.1855(22)	0.5873(28)	10.45
C(36)	-0.0993(12)	0.0242(8)	0.9392(8)	2.64
C(37)	0.0230(13)	0.0465(9)	0.9158(9)	3.30
C(38)	0.0139(12)	0.0201(9)	0.9794(9)	3.23

$$^a B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3)\sum_j U_{jj} a_j^* a_j$$

Tabelle 3

Atomparameter für $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4)_2\text{HfS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (3c)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Hf(1)	0.1314(1)	0.3193(0)	0.3273(0)	3.89
Hf(2)	-0.1127(1)	0.1878(0)	0.8025(0)	4.03
Si(1)	-0.1543(4)	0.1384(3)	0.3512(3)	4.69
Si(2)	0.4504(6)	0.3940(5)	0.2832(5)	7.39
Si(3)	-0.4319(5)	0.1222(4)	0.6811(4)	6.26
Si(4)	0.1780(5)	0.3636(4)	0.8831(4)	5.52
S(1)	-0.0375(4)	0.4119(3)	0.3003(3)	4.35
S(2)	0.2230(4)	0.4776(3)	0.4107(3)	4.35
S(3)	-0.2149(4)	0.0325(3)	0.8586(3)	4.68
S(4)	0.0468(4)	0.0858(3)	0.8123(3)	4.56
C(1)	0.0007(14)	0.1807(10)	0.3886(10)	4.12
C(2)	0.0506(16)	0.2497(11)	0.4637(9)	4.05
C(3)	0.1723(15)	0.2515(11)	0.4798(10)	4.07
C(4)	0.1994(16)	0.1840(10)	0.4209(11)	4.52
C(5)	0.0943(15)	0.1390(10)	0.3646(11)	4.48
C(6)	0.2946(16)	0.3453(14)	0.2372(12)	5.66
C(7)	0.2134(18)	0.4028(13)	0.1970(11)	5.33
C(8)	0.1134(19)	0.3367(16)	0.1643(11)	5.82
C(9)	0.1338(20)	0.2401(13)	0.1790(10)	5.53
C(10)	0.2421(17)	0.2456(13)	0.2220(11)	4.86
C(11)	-0.2436(13)	0.2154(12)	0.4043(14)	5.22
C(12)	-0.1856(19)	0.1425(15)	0.2286(13)	6.75
C(13)	-0.1804(19)	0.0094(14)	0.3846(16)	7.13
C(14)	0.4863(20)	0.3474(20)	0.4000(16)	8.86
C(15)	0.4703(25)	0.5367(17)	0.2844(22)	12.88
C(16)	0.5443(25)	0.3371(22)	0.2057(18)	11.09
C(17)	-0.0159(14)	0.4632(9)	0.4122(10)	3.63
C(18)	0.0979(14)	0.4877(10)	0.4598(11)	4.00
C(19)	0.1105(14)	0.5256(10)	0.5468(10)	3.82
C(20)	-0.2770(16)	0.1636(12)	0.6745(10)	4.84
C(21)	-0.2205(17)	0.2665(12)	0.6757(10)	4.64
C(22)	-0.1081(19)	0.2689(13)	0.6586(10)	5.19
C(23)	-0.0854(19)	0.1693(12)	0.6414(11)	5.01
C(24)	-0.1914(18)	0.1077(13)	0.6524(10)	5.23
C(25)	0.0240(15)	0.3238(11)	0.8944(10)	4.43
C(26)	-0.0215(18)	0.2548(10)	0.9560(9)	4.77
C(27)	-0.1421(18)	0.2568(14)	0.9523(12)	5.44
C(28)	-0.1719(18)	0.3249(12)	0.8893(13)	5.46
C(29)	-0.0709(17)	0.3690(11)	0.8539(12)	4.99
C(30)	0.2035(19)	0.3566(18)	0.7659(13)	7.06
C(31)	0.2123(20)	0.4953(15)	0.9260(16)	7.48
C(32)	0.2664(18)	0.2877(17)	0.9556(15)	7.41
C(33)	-0.4757(23)	0.1827(20)	0.7786(19)	10.45
C(34)	-0.5159(21)	0.1664(23)	0.5811(17)	10.16
C(35)	-0.4615(25)	-0.0141(16)	0.6864(17)	9.25
C(36)	-0.0945(13)	0.0161(10)	0.9363(10)	3.55
C(37)	0.0187(15)	0.0370(10)	0.9148(10)	4.26
C(38)	0.1115(15)	0.0212(11)	0.9800(10)	4.21

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) für $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3a** und **3c**)

	M = Ti (3a)	M = Hf (3c)		M = Ti (3a)	M = Hf (3c)
M(1)–S(1)	243.6(4)	251.8(4)	Si(3)–C(20)	190(2)	186(2)
M(1)–S(2)	241.4(4)	249.7(4)	Si(3)–C(33)	191(2)	186(3)
M(1)–C(1)	242(1)	254(2)	Si(3)–C(34)	188(2)	186(2)
M(1)–C(2)	244(1)	255(1)	Si(3)–C(35)	184(2)	185(2)
M(1)–C(3)	241(1)	252(1)	Si(4)–C(25)	183(2)	186(2)
M(1)–C(4)	236(1)	252(1)	Si(4)–C(30)	185(2)	185(2)
M(1)–C(5)	236(1)	252(1)	Si(4)–C(33)	189(2)	186(2)
M(1)–C(11) ^a	207(1)	222(1)	Si(4)–C(32)	188(2)	185(2)
M(1)–C(6)	238(2)	252(2)	Si(1)–C(17)	176(1)	179(2)
M(1)–C(7)	242(1)	255(1)	Si(2)–C(18)	174(1)	178(2)
M(1)–C(8)	238(1)	247(2)	S(3)–C(36) ^d	176(1)	176(2)
M(1)–C(9)	238(1)	249(1)	Si(4)–C(37)	172(1)	176(2)
M(1)–C(10)	243(1)	250(2)	C(1)–C(2)	145(2)	146(2)
M(1)–C(12)	207(1)	221(1)	C(1)–C(5)	143(2)	141(2)
M(2)–S(3) ^b	242.4(4)	250.7(4)	C(2)–C(3)	141(2)	143(2)
M(2)–S(4)	242.2(4)	250.3(4)	C(3)–C(4)	142(2)	138(2)
M(2)–C(21)	239(1)	253(2)	C(4)–C(5)	144(2)	145(2)
M(2)–C(22)	236(1)	251(1)	C(6)–C(7)	141(2)	141(2)
M(2)–C(22)	237(1)	247(2)	C(6)–C(10)	142(2)	141(2)
M(2)–C(23)	241(1)	253(2)	C(7)–C(8)	141(2)	141(3)
M(2)–C(24)	240(1)	250(2)	C(8)–C(9)	145(2)	139(2)
M(2)–C(13)	207(1)	219(1)	C(9)–C(10)	148(2)	135(3)
M(2)–C(25)	245(1)	252(2)	C(17)–C(18)	145(2)	143(2)
M(2)–C(26)	240(1)	252(1)	C(18)–C(19)	140(2)	146(2)
M(2)–C(27)	237(1)	254(2)	C(20)–C(21)	139(2)	143(2)
M(2)–C(28)	235(1)	251(1)	C(20)–C(24)	141(2)	139(2)
M(2)–C(29)	240(1)	253(1)	C(21)–C(22)	142(2)	145(2)
M(2)–C(14)	207(1)	221(1)	C(22)–C(23)	141(2)	145(3)
Si(1)–C(1)	187(2)	185(2)	C(23)–C(24)	137(2)	144(3)
Si(1)–C(11)	186(2)	185(2)	C(25)–C(26)	141(2)	144(2)
Si(1)–C(12)	184(2)	185(2)	C(25)–C(29)	145(2)	143(2)
Si(1)–C(13)	187(1)	184(2)	C(26)–C(27)	138(2)	143(3)
Si(2)–C(6)	188(2)	190(2)	C(27)–C(28)	142(2)	139(2)
Si(2)–C(14)	179(2)	191(2)	C(28)–C(29)	139(2)	144(3)
Si(2)–C(15)	182(2)	192(2)	C(36)–C(37)	145(2)	142(2)
Si(2)–C(16)	184(2)	196(2)	C(37)–C(38)	142(2)	142(2)

^a Cp(1) ist Centroid Ring C(1) ... C(5), Cp(2) C(6) ... C(10), Cp(3) C(20) ... C(24), Cp(4) C(25) ... C(29). ^b M(2) entspricht Hf1 in Fig. 1, S(3) S1', S(4) S2'. ^c Si(1) entspricht Si2 in Fig. 2, Si(2) Si1. ^d C(36) entspricht C(7) in Fig. 1, C(37) C(8)', C(38) C(9)'.

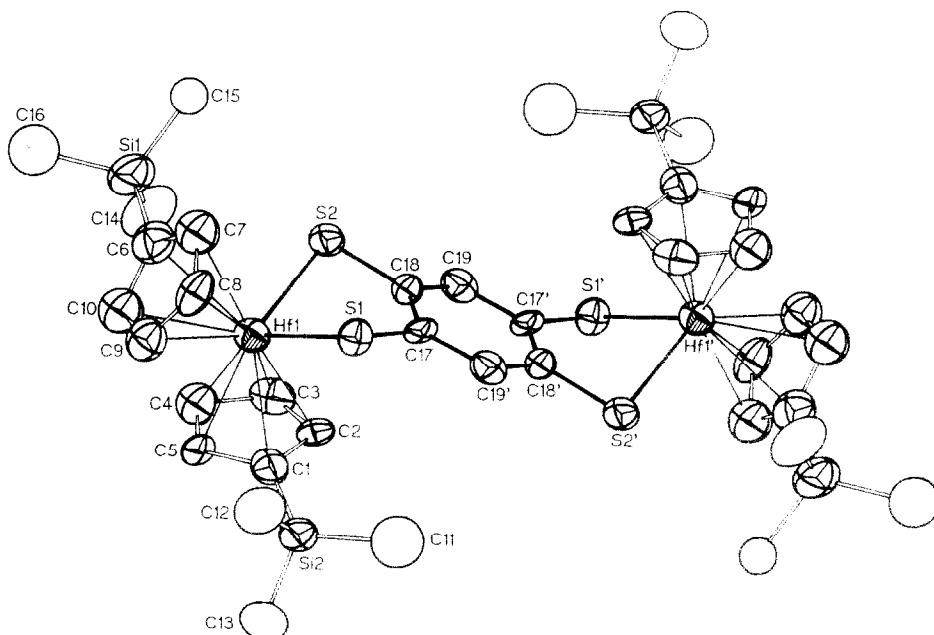
Moleküle in der Elementarzelle besitzen die gleiche Konfiguration und zeigen auch hinsichtlich der Bindungsabstände und -winkel keine signifikanten Unterschiede.

3a und **3c** sind isotyp, die Strukturen gleichen einander weitgehend. Erwartungsgemäß sind die Abstände M–S und M–Ringzentroid für M = Ti (**3a**) mit 243 bzw. 207 pm kürzer als für M = Hf (**3c**) mit 251 bzw. 220 pm; dagegen sind die Winkel S–M–S praktisch gleich. Die Diederwinkel der MS₂-Ebenen gegen die zentralen S₂C₆H₂S₂-Ebenen betragen 47° (**3a**) bzw. 52° (**3c**) und liegen damit völlig im Bereich entsprechender Werte von **4** und analoger Titanocen-Dithiolenchelate wie (C₅H₅)₂TiS₂C₂H₂ (46°) [7] und (C₅H₅)₂TiS₂C₆H₄ (46°) [8].

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungswinkel ($^{\circ}$) für $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_4)_2\text{MS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3a** und **3c**)

	M = Ti (3a)	M = Hf (3c)		M = Ti (3a)	M = Hf (3c)
S(1)–M(1)–S(2)	81.4(1)	81.9(1)	C(33)–Si(3)–C(35)	109(1)	111(1)
Cp(1)–M(1)–Cp(2)	131.6(1)	129.5(1)	C(34)–Si(3)–C(35)	115(1)	112(1)
S(3)–M(2)–S(4)	81.4(1)	81.4(2)	C(25)–Si(4)–C(30)	113(1)	112(1)
Cp(3)–M(2)–Cp(4)	130.9(1)	129.9(1)	C(25)–Si(4)–C(31)	107(1)	105(1)
C(1)–Si(1)–C(11)	110(1)	111(1)	C(25)–Si(4)–C(32)	109(1)	108(1)
C(1)–Si(1)–C(12)	110(1)	110(1)	C(30)–Si(4)–C(31)	108(1)	109(1)
C(1)–Si(1)–C(13)	106(1)	105(1)	C(30)–Si(4)–C(32)	112(1)	112(1)
C(11)–Si(1)–C(12)	112(1)	110(1)	C(31)–Si(4)–C(32)	108(1)	109(1)
C(11)–Si(1)–C(13)	109(1)	111(1)	M(1)–S(1)–C(17)	97.0(5)	93.9(5)
C(12)–Si(1)–C(13)	109(1)	110(1)	M(1)–S(2)–C(18)	97.2(4)	92.7(5)
C(14)–Si(2)–C(6)	111(1)	110(1)	M(2)–S(3)–C(36)	95.7(4)	93.2(5)
C(15)–Si(2)–C(6)	108(1)	108(1)	M(2)–S(4)–C(37)	96.9(5)	93.5(6)
C(15)–Si(2)–C(14)	104(2)	111(1)	S(1)–C(17)–C(18)	119(1)	120(1)
C(16)–Si(2)–C(6)	109(1)	107(1)	S(1)–C(17)–C(19)	123(1)	120(1)
C(16)–Si(2)–C(14)	108(1)	108(1)	S(2)–C(18)–C(17)	120(1)	123(1)
C(16)–Si(2)–C(15)	117(1)	113(1)	S(2)–C(18)–C(19)	123(1)	119(1)
C(20)–Si(3)–C(33)	112(1)	111(1)	S(3)–C(36)–C(37)	119(1)	121(1)
C(20)–Si(3)–C(34)	110(1)	107(1)	S(3)–C(36)–C(38)	120(1)	119(1)
C(20)–Si(3)–C(35)	105(1)	110(1)	S(4)–C(37)–C(36)	120(1)	122(1)
C(33)–Si(3)–C(34)	106(1)	106(1)	S(4)–C(37)–C(38)	123(1)	120(1)

Fig. 1. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_4)_2\text{HfS}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2$ (**3c**) (ORTEP-Darstellung, Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen absolutierte, mit Argon gesättigte Lösungsmittel. Tetranatrium-1,2,4,5-tetramercaptobenzol [10] und die 1,1'-Bis(trimethylsilyl)metallocendichloride **1a**–**c** [4,11] waren nach Literaturvorschriften zugänglich.

Aus den Massenspektren (Varian MAT 311 A, EI-Technik) sind nur Fragmentationen mit $I_r > 10\%$ aufgeführt; es ist jeweils der intensivste Peak des Isotopenmusters angegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Bruker WP 80) wurden an gesättigten Lösungen in THF- d_8 , die IR-Spektren (Perkin Elmer 457) an KBr-Preßlingen aufgenommen.

Tetrakis(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)(μ, η^2, η^2 -1,2,4,5-benzoltetrathiolato)dizirconium(IV) (**3b**) und -dihafnium(IV) (**3c**)

0.61 g (2.07 mmol) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SNa})_4$ werden mit 1.81 g (4.14 mmol) **1b** in 100 ml THF bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Suspension rot färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit siedendem Chloroform extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisiert **3b** in orangen Kristallen. Ausbeute: 1.87 g (46%). Analog werden aus 1.01 g (3.43 mmol) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SNa})_4$ und 3.60 g (6.86 mmol) **1c** 1.94 g (51%) **3c** in hellroten Kristallen erhalten.

3b und **3c** sind in festem Zustand luftstabil, zersetzen sich jedoch langsam in Lösung bei Luftzutritt. **3a** ist dagegen auch in Lösung stabil. Beim Erhitzen von **3c** an Luft (Heiztischmikroskop) tritt bis 350 °C kein Schmelzen, sondern allmähliche, irreversible Dunkelfärbung ein.

3b: MS, 290 °C: $m/e(I_r)$ 937(100, M^+), 795(12, $M^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$), 73(31, SiMe_3). $^1\text{H-NMR}$, 28 °C (δ in ppm): 0.26($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.30(C_5H_4), 7.73(C_6H_2). IR($\bar{\nu}$ in cm^{-1}): 3100vw $\nu(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$, 2960m $\nu(\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 1400m $\omega(\text{CC})\text{C}_5\text{H}_4$, 1040s $\delta(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$, 820vs $\gamma(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$. Gef.: C, 48.12; H, 6.07. $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Zr}_2$ (934.00) ber.: C, 48.86; H, 5.84%.

3c: MS, 340 °C: $m/e(I_r)$ 1108(12, M^+ ; Isotopenverteilung stimmt mit rechner-simuliertem Muster überein), 73(100, SiMe_3). $^1\text{H-NMR}$, 28 °C (δ in ppm): 0.25($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.20(C_5H_4), 7.56(C_6H_2). IR($\bar{\nu}$ in cm^{-1}): 3100vw $\nu(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$, 2960m $\nu(\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 1400m $\omega(\text{CC})\text{C}_5\text{H}_4$, 1050s $\delta(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$, 820vs $\gamma(\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4$. Gef.: C, 40.37; H, 4.68. $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Hf}_2$ (1108.54) ber.: C, 41.17; H, 4.92%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie finanziell unterstützt. Herrn Dipl.-Chem. M. Kempf sind wir für die Aufnahme von Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H.A. Harris, A.D. Rae und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4739.
- 2 R. Steudel und U. Westphal, J. Organomet. Chem., 388 (1990) 89.
- 3 H. Köpf und H. Balz, J. Organomet. Chem., 387 (1990) 77.
- 4 H. Köpf und N. Klouras, Chem. Scripta, 19 (1982) 122.
- 5 G.M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976.

- 6 A.L. Spek, The EUCLID Package. In D. Sayre (Hrsg.), Computational Crystallogr., Clarendon Press, Oxford, 1982, S. 528.
- 7 A. Kutoglu, Acta Crystallogr., Sect. B, 29 (1973) 2891
- 8 A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem., 390 (1972) 195.
- 9 N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect. A, 39 (1983) 158.
- 10 L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli und M. Montanucci, Synthesis, 9 (1983) 751.
- 11 P. Köpf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann und H. Köpf, Eur. J. Med. Chem., 16 (1981) 275.