

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LIV *. Schwefelhaltige Organorhenium(V)- und Organovanadium(V)-oxide

Jürgen Kulpe, Eberhardt Herdtweck, Georg Weichselbaumer und Wolfgang A. Herrmann *

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Januar 1988)

Abstract

Reaction of the organorhenium(V) complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$ (**1**) with the pentasulfidotitanium compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ (**2**) in carbon disulfide or methylene chloride solution at room temperature yields the novel compound oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -tetrasulfido)rhenium(V) (**3**) as black, air-stable crystals. An X-ray structural study revealed the presence of two crystallographic independent molecules with nonplanar cyclic ReS_4 units and rhenium–sulphur distances of 226.4(1) and 224.4(2) pm, respectively. The overall geometry around rhenium is best described as a distorted pyramid, with the π -bonded pentamethylcyclopentadienyl ligand in the apical position of this polyhedron. A similar geometry around the heavy-metal atom (X-ray crystallography) has been determined for the related organovanadium(V) complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (**5a**) which is obtained from the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VOCl}_2$ (**4**) with the sodium salt of thiophenol.

Zusammenfassung

Der Organorhenium(V)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$ (**1**) reagiert mit der Pentasulfidotitan-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ (**2**) in Schwefelkohlenstoff- oder Methylenchlorid-Lösung zur neuen Verbindung Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3**), einer luftstabilen, schwarzen, kristallinen Substanz. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse weist zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle nach, jedes mit einer nichtebenen cyclischen ReS_4 -

* LIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

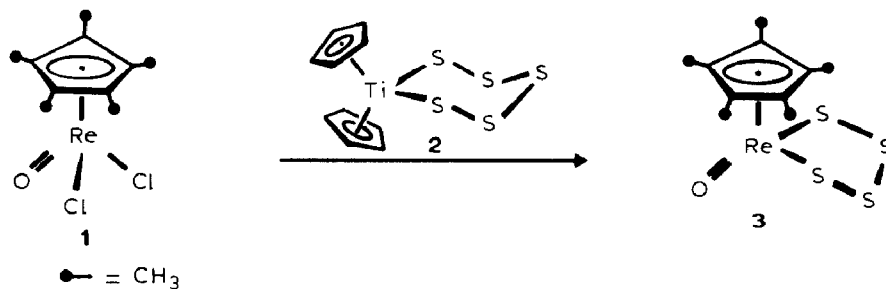
Einheit und Rhenium–Schwefel-Bindungslängen von 226.4(1) und 224.4(2) pm. Das Metallatom ist verzerrt-pyramidal konfiguriert, wenn man dem (zentral π -gebundenen) Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nur eine Koordinationsstelle zuweist. Eine analoge Geometrie um das Schwermetallatom (Röntgenstrukturanalyse) besitzt der Organovanadium(V)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (**5a**), der aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VOCl}_2$ (**4**) und Natriumthiophenolat entsteht.

Einleitung

In raschem Aufbau begriffen, hat die Chemie der Organometalloxide mithilfe der Schlüsselverbindungen $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{ReO}_3$ [2] und CH_3ReO_3 [3] mittlerweile zahlreiche Derivate ergeben, von denen einige in der Olefin-Metathese katalytisch aktiv sind [2c,d]. Die entsprechenden Schwefelverbindungen sind bisher nicht bekannt, doch können wir jetzt zumindest ein cyclisches ReS_4 -Derivat vorstellen, welches sich als mögliche Vorstufe für die angestrebten Monosulfido-Komplexe anbietet.

Präparative und kristallographische Ergebnisse

Lässt man den TiS_5 -Komplex **2** [4] in Schwefelkohlenstoff- oder Methylenchlorid-Lösung bei Raumtemperatur auf die an den Rhenium–Chlor-Bindungen funktionalisierbare Organorhenium(V)-Verbindung **1** einwirken, so bildet sich unter Übertragung von vier Schwefelatomen in > 90% Ausbeute die neue Rhenium(V)-Verbindung **3** als erstes schwefelhaltiges Organorheniumoxid (Schema 1). Die Reinigung der Verbindung gelingt durch Säulenchromatographie an (silanisiertem) Kieselgel.



Schema 1

Über die analytische und spektroskopische Charakterisierung hinaus erfolgte die Konstitutionsermittlung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1 und 2). Wie Fig. 1 zeigt, ist durch Schwefelübertragung von Titan auf Rhenium ein nichtebenes ReS_4 -Ringsystem entstanden, welches noch eine Oxo-Gruppe und den π -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden enthält. Im Gegensatz zu den meisten anderen strukturellchemisch untersuchten Derivaten der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, etc. [2b]) ist die Abweichung des Ringliganden von seiner zentralen Bindung an das Metall hier nur gering (Fig. 1, Tab. 2). Im kristallinen Zustand werden zwei kristallographisch unabhängige

Tabelle 1

Atomparameter für **3**. Die anisotrop verfeinerten thermischen Parameter sind in der äquivalenten isotropen Form angegeben, definiert durch: $B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2\beta(1, 1) + b^2\beta(2, 2) + c^2\beta(3, 3) + ab(\cos \gamma)\beta(1, 2) + ac(\cos \beta)\beta(1, 3) + bc(\cos \alpha)\beta(2, 3)]$

Atom	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Re(1)	0.16957(2)	0.34913(1)	0.38316(1)	2.929(3)
Re(2)	0.52659(2)	0.21125(1)	0.89180(1)	2.636(3)
S(11)	-0.0337(2)	0.2240(1)	0.3536(1)	4.94(3)
S(12)	0.0068(2)	0.0629(1)	0.3987(1)	5.99(4)
S(13)	0.1264(2)	0.0018(1)	0.3187(1)	6.34(6)
S(14)	0.2691(2)	0.1820(1)	0.3642(1)	4.20(3)
S(21)	0.5975(2)	0.4089(1)	0.8923(1)	4.54(3)
S(22)	0.8158(2)	0.4489(1)	0.9302(1)	4.37(3)
S(23)	0.8275(2)	0.2839(1)	0.8291(1)	5.15(4)
S(24)	0.7063(1)	0.1433(1)	0.8594(1)	3.85(3)
O(1)	0.2441(5)	0.4519(2)	0.5191(2)	5.6(1)
O(2)	0.5531(4)	0.2312(2)	1.0238(1)	4.9(1)
C(11)	0.2653(6)	0.5187(2)	0.3420(3)	3.8(1)
C(12)	0.1271(6)	0.5253(3)	0.3304(3)	3.7(1)
C(13)	0.0389(5)	0.4080(2)	0.2415(2)	3.2(1)
C(14)	0.1194(5)	0.3319(2)	0.2038(3)	3.4(1)
C(15)	0.2614(5)	0.3975(2)	0.2686(2)	3.2(1)
C(21)	0.3937(7)	0.6219(2)	0.4270(4)	5.5(2)
C(22)	0.0845(7)	0.6352(2)	0.3942(4)	5.8(2)
C(23)	-0.1185(6)	0.3815(3)	0.1939(4)	5.1(2)
C(24)	0.0660(7)	0.2047(3)	0.1035(3)	5.3(2)
C(25)	0.3825(7)	0.3556(6)	0.2408(5)	5.2(1)
C(31)	0.3824(5)	0.0824(3)	0.7029(2)	2.8(1)
C(32)	0.3822(5)	0.0095(2)	0.7728(3)	2.9(1)
C(33)	0.3142(5)	0.0719(3)	0.8421(3)	2.8(1)
C(34)	0.2872(5)	0.1827(5)	0.8219(2)	2.4(1)
C(35)	0.3260(5)	0.1884(2)	0.7343(3)	2.8(1)
C(41)	0.4290(6)	0.0428(3)	0.6101(3)	5.0(2)
C(42)	0.4197(6)	-0.1169(2)	0.7580(3)	4.1(1)
C(43)	0.2829(6)	0.0283(3)	0.9242(5)	4.9(1)
C(44)	0.2150(6)	0.2758(2)	0.8724(4)	4.9(2)
C(45)	0.2993(7)	0.2833(3)	0.6802(3)	4.3(1)

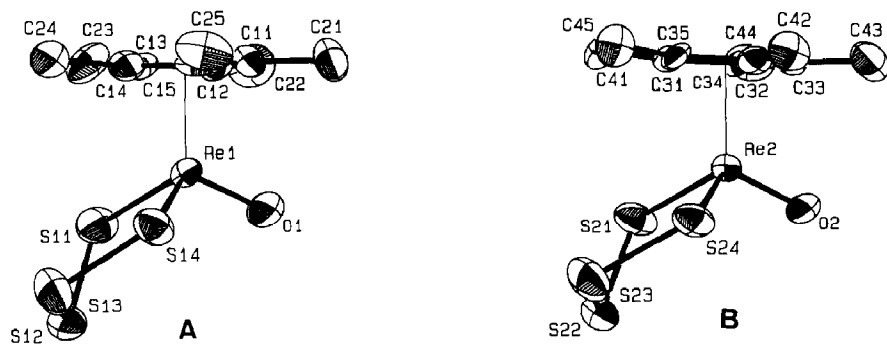


Fig. 1. Beide Moleküle (ORTEP-Darstellung) der ReS_4 -Verbindung **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome) [15]. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2

Wichtigste Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$). Cp bezeichnet den jeweiligen Schwerpunkt im C_5Me_5 -Liganden

Molekül A		Molekül B	
Re(1)–S(11)	226.4(1)	Re(2)–S(21)	226.3(1)
Re(1)–S(14)	224.4(2)	Re(2)–S(24)	225.5(1)
Re(1)–O(1)	171.8(3)	Re(2)–O(2)	170.3(3)
Re(1)–(C(11)–C(15))	229.7–237.7(3)	Re(2)–(C(31)–C(35))	231.5–240.5(3)
S(11)–S(12)	214.2(2)	S(21)–S(22)	214.6(1)
S(12)–S(13)	199.3(2)	S(22)–S(23)	198.8(2)
S(13)–S(14)	215.3(2)	S(23)–S(24)	215.8(2)
C–C(Ring)	138.3–143.3(5)	C–C(Ring)	140.2–146.3(5)
C–CH ₃	149.0–153.8(5)	C–CH ₃	148.9–150.1(5)
S(11)–Re(1)–S(14)	92.32(4)	S(21)–Re(2)–S(24)	92.91(4)
S(11)–Re(1)–O(1)	108.2(1)	S(21)–Re(2)–O(2)	107.2(1)
S(14)–Re(1)–O(1)	107.9(1)	S(24)–Re(2)–O(2)	107.4(1)
S(11)–Re(1)–Cp	116.1	S(21)–Re(2)–Cp	115.1
S(14)–Re(1)–Cp	115.8	S(24)–Re(2)–Cp	114.6
O(1)–Re(1)–Cp	114.3	O(2)–Re(2)–Cp	116.8

Moleküle A und B beobachtet, die sich in ihrer Geometrie nur unwesentlich unterscheiden. Lediglich die C_5Me_5 -Liganden sind bezüglich des $ReO(S_4)$ -Gerüsts, bedingt durch Packungseffekte, unterschiedlich orientiert. Die Rhenium–Schwefel-Abstände im Bereich von 224.4(2) und 226.4(1) pm (Molekül A) sind als Einfachbindungen zu interpretieren, so dass diese Verbindung dem Vanadium(V)-Komplex ($\eta^5-C_5H_5$)VO(SC₆H₅)₂ (**5a**) an die Seite zu stellen ist.

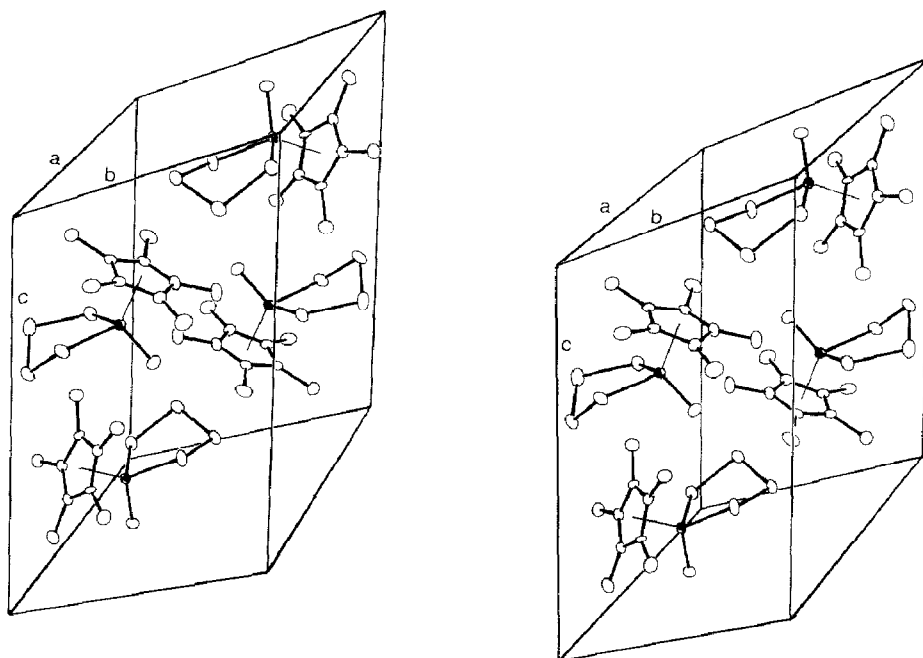


Fig. 2. Stereodarstellung der Elementarzelle des ReS_4 -Komplexes 3.

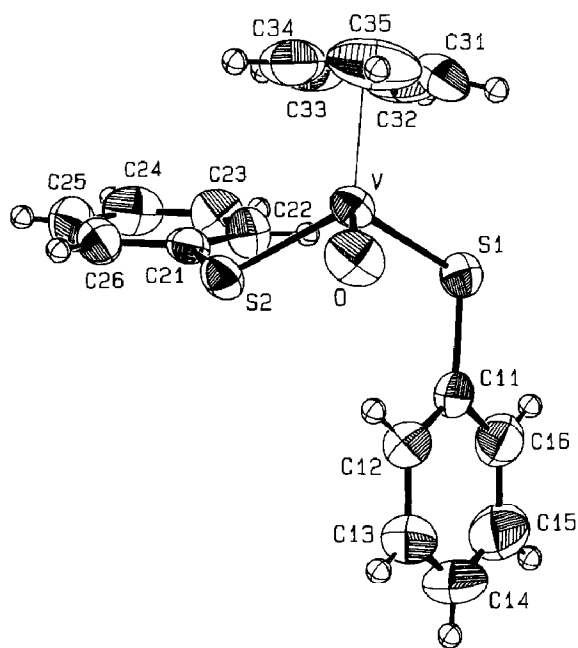
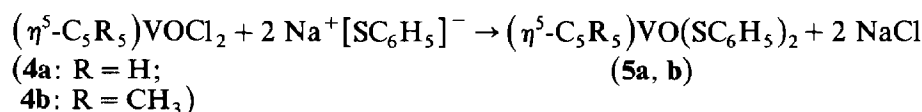


Fig. 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Thiolato-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (**5a**) im Kristall [15]. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das einzige andere ReS_4 -System haben soeben Cotton et al. im Re^{IV} -Komplexanion $[\text{ReS}_9]^-$ aufgefunden [5]. Dieses Ion ist durch Umsetzung von Li_2S_5 mit $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^-$ erhältlich. Es besitzt eine annähernd quadratisch-pyramidale, durch die Formel $[\text{Re}(\text{S}_4)_2\text{S}]^{2-}$ repräsentierte Struktur. Das apikale Schwefelatom bildet zum Metallatom eine Doppelbindung aus (207.5(4) pm); die anderen vier Rhenium-Schwefel-Abstände (230 pm, Mittelwert) entsprechen wie in **3** typischen Einfachbindungen. Analoge Strukturdaten ergab eine Strukturanalyse des Dithiolato-Komplexanions $[\text{Re}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]^-$ [6].

Die Vanadium-Verbindungen **5a** und **5b** entstehen nach der Gleichung



durch Substitution der beiden Chloratome in **4a** bzw. **4b** [7] mit Natriumthiophenolat unter Nutzung der starken Affinität zwischen Vanadium und Schwefel. Da es sich bei **5** um Vertreter einer bisher wenig untersuchten Substanzklasse handelt [7,8], erfolgte die Charakterisierung neben analytischen und spektroskopischen Methoden zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 3 und 4). Geeignete Kristalle von **5a** konnten aus Diethylether/*n*-Hexan-Lösung bei -30°C gezüchtet werden.

Nach Fig. 3 und Tab. 4 besitzt der Komplex ebenfalls eine trigonale Pyramidenstruktur. Der Vanadium-Sauerstoff-Abstand (159.9(1) pm) unterscheidet sich nicht signifikant von jenem der (ringsubstituierten) Vorstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VOCl}_2$ (**4b**: $d(\text{V}-\text{O})$ 157.9(8) pm) und entspricht unter Berücksichtigung anderer Vanadyl-

Tabelle 3

V=O-Bindungsabstände ausgewählter anorganischer Verbindungen

Verb.	V=O-Abstand (pm)	Ref.
$K_2V_3O_8$	158.2(5)	9a
	162.8(1)	9a
$O=V(acac)_2^a$	157.1	9b
	159.6	9b
$O=VCl_2[OP(C_6H_5)_3]_2$	158.4(5)	9c
$O=VCl_2[N(CH_3)_3]_2$	159.0(2)	9d
$O=VCl_3$	159.5	9e

^a acac = 2,4-Pentandionato(O, O).

Tabelle 4

Atomparameter für Verbindung **5a** (Wasserstoffatome isotrop verfeinert (*)). Anisotrop verfeinerte thermische Parameter sind in der äquivalenten isotropen Form angegeben, definiert durch: $B_{eq} = (4/3)[a^2\beta(1, 1) + b^2\beta(2, 2) + c^2\beta(3, 3) + ab(\cos \gamma)\beta(1, 2) + ac(\cos \beta)\beta(1, 3) + bc(\cos \alpha)\beta(2, 3)]$

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
V	0.09545(5)	0.26236(4)	0.20118(3)	3.286(8)
S(1)	0.24774(8)	0.086887(6)	0.34539(5)	4.22(2)
S(2)	0.30055(8)	0.41323(6)	0.11616(5)	3.58(1)
O	0.1387(2)	0.2162(2)	0.0859(1)	5.0(1)
C(11)	0.4821(3)	0.0018(2)	0.2805(2)	3.9(1)
C(12)	0.5492(3)	0.0349(2)	0.1570(2)	4.6(1)
C(13)	0.7319(4)	-0.0284(3)	0.1173(3)	6.3(1)
C(14)	0.8496(4)	-0.1211(3)	0.1978(3)	8.1(1)
C(15)	0.7855(4)	-0.1533(3)	0.3196(3)	7.3(1)
C(16)	0.6024(4)	-0.0929(3)	0.3615(2)	5.3(1)
C(21)	0.3141(3)	0.5028(2)	0.2082(2)	3.3(1)
C(22)	0.3107(3)	0.4329(2)	0.3324(2)	4.3(1)
C(23)	0.3343(4)	0.5065(3)	0.3978(2)	5.3(1)
C(24)	0.3608(4)	0.6453(3)	0.3430(2)	5.7(1)
C(25)	0.3666(4)	0.7142(3)	0.2195(2)	5.7(1)
C(26)	0.3419(3)	0.6429(2)	0.1532(2)	4.4(1)
C(31)	-0.1841(4)	0.2159(3)	0.3230(3)	7.8(1)
C(32)	-0.1222(4)	0.2845(4)	0.3771(2)	6.7(1)
C(33)	-0.1185(4)	0.4215(3)	0.2983(3)	6.6(1)
C(34)	-0.1749(4)	0.4378(4)	0.1964(3)	7.4(1)
C(35)	-0.2180(4)	0.3132(4)	0.2133(3)	8.2(1)
H(12)	0.464(3)	0.102(2)	0.103(2)	4.2(5) *
H(13)	0.768(3)	-0.006(2)	0.038(2)	4.9(5) *
H(14)	0.962(4)	-0.148(3)	0.173(2)	8.4(8) *
H(15)	0.861(3)	-0.217(2)	0.378(2)	6.9(7) *
H(16)	0.552(3)	-0.116(2)	0.447(2)	4.4(5) *
H(22)	0.288(3)	0.339(2)	0.369(2)	4.4(5) *
H(23)	0.334(4)	0.454(3)	0.481(2)	7.7(7) *
H(24)	0.373(3)	0.701(2)	0.385(2)	6.2(6) *
H(25)	0.372(3)	0.797(2)	0.185(2)	6.4(6) *
H(26)	0.345(3)	0.687(2)	0.074(2)	4.9(5) *
H(31)	-0.182(4)	0.129(3)	0.348(3)	11(1) *
H(32)	-0.082(4)	0.248(3)	0.444(3)	12(1) *
H(33)	-0.090(4)	0.499(3)	0.298(2)	7.8(7) *
H(34)	-0.171(4)	0.517(3)	0.133(3)	11(1) *
H(35)	-0.237(5)	0.298(4)	0.159(3)	15(1) *

Tabelle 5

Wichtigste Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) für **5a** (Cp bezeichnet den Schwerpunkt von C(31), C(34) und C(35))

V–S(1)	229.7(<1)	S(1)–V–S(2)	103.06(1)
V–S(2)	226.4(<1)	S(1)–V–O	106.60(3)
V–O	159.9(1)	S(2)–V–O	93.35(3)
V–(C(31)–C(35))	223.0–238.0(2)	S(1)–V–Cp	116.8
S(1)–C(11)	177.7(1)	S(2)–V–Cp	126.5
S(2)–C(21)	176.8(1)	O–V–Cp	106.8

Verbindungen [9a–e] einer Doppelbindung (Tab. 5). Die aus der Chemie strukturell verwandter Rheniumkomplexe [2b] bekannte dezentrale Metallkoordination des C_5R_5 -Liganden kann auch bei **5a** beobachtet werden (Tab. 5). Die Vanadium–Schwefel-Abstände liegen mit 229.7(<1) bzw. 226.4(<1) pm im Bereich verkürzter Einfachbindungen [10,11].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen in trockener N_2 -Atmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel ausgeführt werden; Arbeitstechniken vgl. Ref. 12.

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -tetrasulfido)rhenium(V) (**3**)

Variante A. Eine Lösung von 250 mg (0.61 mmol) **1** [13] in 25 ml Schwefelkohlenstoff wird mit einer Suspension von 200 mg (0.60 mmol) **2** [4] in 25 ml desselben Lösungsmittels vereinigt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit verschwindet der grüne, von **1** herrührende Farbton der Lösung. Nun wird ausgefallenes $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ durch Filtration über eine mit Kieselgur belegte G4-Fritte abgetrennt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird an einer mit silanisiertem Kieselgel/*n*-Pentan beschickten, wassergekühlten Säule ($\varnothing = 1.5$ cm, l 25 cm) chromatographiert. Das Produkt **3** wird mit Toluol/*n*-Pentan (5 + 1 Vol.-Teile) eluiert und aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Ausb. 260 mg (92%).

Variante B. Die Lösungen von 330 mg (0.81 mmol) **1** und 270 mg (0.80 mmol) **2** in jeweils 20 ml Methylenchlorid werden vereinigt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung über eine G4-Fritte (l 40 cm; \varnothing 3 cm) filtriert, die 20 cm hoch mit Kieselgel 60 (Akt. II–III)/ CH_2Cl_2 beschickt ist. Nun wird mit Methylenchlorid nachgewaschen bis die Waschflüssigkeit farblos ist (ca. 150 ml). Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene, 1H -NMR-spektroskopisch reine Produkt **3** kann aus Toluol/*n*-Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 360 mg (95%). Rotbraunes Pulver bzw. schwarze, schwach luftempfindliche Prismen; Fp. 146–147 $^{\circ}C$. Elementaranalyse (%), berechnete Werte in Klammern): C, 26.09 (25.80); H, 3.21 (3.25); O, 3.45 (3.44); S, 27.32 (27.54); Re, 39.77 (39.99).

Spektroskopische Daten

IR (cm^{-1} , KBr): 2964s, 2917m, 2854s ($\nu(CH)$); 905sst ($\nu(Re=O)$). 1H -NMR (400 MHz, ppm): $\delta(CH_3)$ 2.07 s ($CDCl_3$, 23 $^{\circ}C$); $\delta(CH_3)$ 1.48 s ($C_6D_5CD_3$, 23 $^{\circ}C$). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, ppm): 106.20, 11.60 ($CDCl_3$, 28 $^{\circ}C$). EI-MS (Auszug);

Varian CH7, 70 eV, 300 μ A, T_Q 30 °C; m/e bzgl. ^{187}Re): 466 (M^+ , rel. Int. 43%), 402 ($[M - 2S]^+$, 88%), 64 (S_2^+ , 100%).

(η^5 -Cyclopentadienyl)oxobis(thiophenolato)vanadium(V) (5a)

Zu 170 mg (1.29 mmol) Natriumthiophenolat wird bei -78°C eine Lösung von 130 mg (0.64 mmol) **4a** in 30 ml Diethylether gegeben. Dabei schlägt die blaue Farbe der Startverbindung nach dunkelgrün um. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumchlorids wird der Rückstand mit einer Mischung aus n-Hexan und Toluol (5 + 2 Vol.-Teile) extrahiert. Aus Diethylether/n-Hexan-Lösung fallen bei -30°C 170 mg (76%) schwarze, büschelig verwachsene Platten von **5a** aus. Die stark luftempfindliche Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien löslich. Elementaranalyse: C, 58.02% (ber. 58.28%); H, 4.32% (ber. 4.36%).

Spektroskopische Daten

IR (cm^{-1} , KBr): 2930m, 2907m, 1023s ($\nu(\text{C}_5\text{H}_5)$); 1575m, 1472m, 1120m, 738st ($\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})$); 959st ($\nu(\text{V}=\text{O})$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, ppm): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 6.18 (s, 5H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.19 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.53 (m, 4H) (CD_2Cl_2 , 23°C). $^{51}\text{V-NMR}$ (70.87 MHz, ppm bzgl. VOCl_3): δ -204 (s) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$, 23°C). EI-MS (Auszug; Varian CH7, 70 eV, 300 μ A, T_Q 110°C): m/e 350 (M^+ , rel. Int. $<1\%$), 218 ($\{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\}_2^+$, 85%), 109 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$, 100%).

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(thiophenolato)vanadium(V) (5b)

Zu einer Suspension von 100 mg (0.37 mmol) **4b** in 20 ml n-Hexan werden bei -80°C 242 mg (1.83 mmol) Natriumthiophenolat gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine tiefblaue Lösung. Die durch das Monosubstitutionsprodukt verursachte Farbe schlägt nach 15 min Reaktionszeit in die bleibende Grünfärbung des Disubstitutionsprodukts um. Es wird sodann über eine G4-Fritte filtriert. Aus der Lösung fallen bei -30°C 112 mg (73% d.Th.) grünschwarte Kristalle aus. Die in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Substanz kann bei -30°C längere Zeit gelagert werden. Elementaranalyse: C, 62.54% (ber. 62.84%); H, 5.97% (ber. 5.99%), S, 15.22% (ber. 15.25%).

Spektroskopische Daten

IR (cm^{-1} , KBr): 2955m, 2908m, 2865m, 1375st, 1021m ($\nu(\text{C}_5\text{H}_5)$); 1575m, 1472m, 1430m, 1102w, 742st ($\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$); 954st ($\nu(\text{V}=\text{O})$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, ppm): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.20 (s, 15H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.39 (m, 4H), 7.10 (m, 6H) (CD_2Cl_2 , 23°C). $^{51}\text{V-NMR}$ (70.87 MHz, ppm bzgl. VOCl_3): -38 (s) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$, 23°C). EI-MS (Auszug; Varian CH7, 70 eV, 300 μ A, T_Q 150°C): m/e 420 (M^+ , rel. Int. 100%), 310 ($M^+ - \text{HSC}_6\text{H}_5$, 98%).

Röntgenstrukturanalyse von (η^5 - C_5Me_5) ReOS_4 (3) [14,15]

Aus n-Pentan/Toluol kleine schwarze Kristalle mit unregelmässigen Kanten und Flächen; triklin, $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2); a 1057.7(6), b 1125.6(6), c 1396.1(11) pm, α 108.58(3), β 109.62(3), γ 96.50(3)°; V $1438 \cdot 10^6$ pm³; Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OReS}_4$, FG = 465.7 a.m.u.; Z = 4; F_{000} = 888; ρ (ber.) 2.151 g cm⁻³; CAD-4 Enraf-Nonius, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, λ 71.073 pm; T $24 \pm 1^\circ\text{C}$; Messbereich: $2.0^\circ \leq \Theta \leq 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite: $(0.70 \pm 0.25)\text{tg}\Theta^\circ \pm 25\%$

vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\max) = 60$ s, 7933 gemessene Reflexe (h : $-12/5$, k : $-13/-4$, l : $-16/-10$), keine systematischen Auslöschungen. Ein Geräteausfall zwang nach $3/4$ der vorgesehenen Messzeit ("ganze Kugel") zum Abbruch; 5030 unabhängige Reflexe, davon 296 Reflexe mit $I < 1.0\sigma(I)$ bei der full matrix least-squares-Verfeinerung unterdrückt; 289 Parameter; $R = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o| = 0.034$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.032$, $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 3.279$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und sich daran anschliessende Differenzfourier-Synthesen; empirische Absorptionskorrektur, μ 91.0 cm^{-1} ; keine Zersetzung des Kristalles während der Messung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und mit isotropen Temperaturfaktoren bei der Strukturfaktorenberechnung einbezogen aber nicht verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt; shift/err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichten $+1.09 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ bzw. $-1.55 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ neben dem Schweratom Re(2).

Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (5a) [14,15]

Aus n-Hexan/Toluol schwarze, büschelig verwachsene Platten; triklin, $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2); a 752.1(1), b 1029.3(1), c 1233.5(1) pm, α 65.84(1), β 74.01(1), γ 72.28(1)°; V $817 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{OS}_2\text{V}$, FG = 350.4 amu; $Z = 2$; $F_{000} = 360$; $\rho(\text{ber.})$ 1.424 g cm^{-3} ; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, λ 71.073 pm; CAD-4 Enraf-Nonius; T $23 \pm 1^\circ\text{C}$; Messbereich: $2.0^\circ \leq \Theta \leq 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite: $(1.00 + 0.30\text{tg}\Theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\max) = 90$ s, 3074 gemessene Reflexe (h : $0/8$, k : $-12/12$, l : $-14/14$); keine systematischen Auslöschungen; 2837 unabhängige Reflexe, davon 340 Reflexe mit $I < 1.0\sigma(I)$ bei der least-squares full matrix-Verfeinerung unterdrückt; 250 Parameter; $R = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o| = 0.030$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.034$, $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 4.751$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und sich daran anschliessende Differenzfourier-Synthesen; numerische Absorptionskorrektur, μ 8.27 cm^{-1} , 7 Flächen; keine Zersetzung der Kristalles während der Messung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren; Wasserstofflagen gefunden und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt; shift/err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte $+0.26 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Degussa AG. Hierfür sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann und H.-J. Kneuper, J. Organomet. Chem., 348 (1988) 193.
- 2 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe und J. Okuda, Polyhedron, 6 (1987) 1165; (c) W.A. Herrmann, Comm. Inorg. Chem., im Druck; (d) W.A. Herrmann, Angew. Chem., im Druck (1988); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck (1988).

- 3 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, W. Wagner, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck (1988); (b) J.K. Felixberger, J.G. Kuchler, E. Herdtweck, R.A. Paciello und W.A. Herrmann, *ibid.*, im Druck.
- 4 (a) M. Schmidt und H. Köpf, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 272; (b) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 2. Band, Enke-Verlag, Stuttgart, 1982, S. 1397.
- 5 F.A. Cotton, P.A. Kibala und M. Matusz, *Polyhedron*, 7 (1988) 83.
- 6 P.J. Blower, J.R. Dilworth, J.P. Hutchinson, T. Nicholson und J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1339.
- 7 (a) Erstdarstellung: E.O. Fischer und S. Vigoureux, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1342; (b) Optimierte Synthese und Reaktionen: W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und H.J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C21.
- 8 F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin und P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 2165.
- 9 (a) J.G. Galy und A. Carpy, *Acta Crystallogr.*, [Kopenhagen] B31 (1975) 1794; (b) P.-G. Hon, R.L. Belford und C.E. Pfluger, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 3111; (c) M.R. Caira und B.J. Gellatly, *Acta Crystallogr. [Kopenhagen]*, B36 (1980) 1198; (d) J.E. Drake, J. Vrekis und J.S. Wood, *J. Chem. Soc. [London] A*, (1968) 1000; (e) K.-I. Karakida und K. Kuchitsu, *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 113.
- 10 E.G. Muller, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 73; *ibid.*, 111 (1976) 91.
- 11 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Edit., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- 12 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 13 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 151.
- 14 Alle Rechnungen erfolgten im System "STRUX-II"; vgl. R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof: "STRUX-II", Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52853, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.