

Preliminary communication

METALLCARBONYL-SYNTHESEN

VIII*. CARBONYLNIOB-KOMPLEXE MIT SCHWEFEL-BRÜCKEN

WOLFGANG A. HERRMANN, HELMUT BIERSACK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und BARBARA BALBACH

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. November 1980)

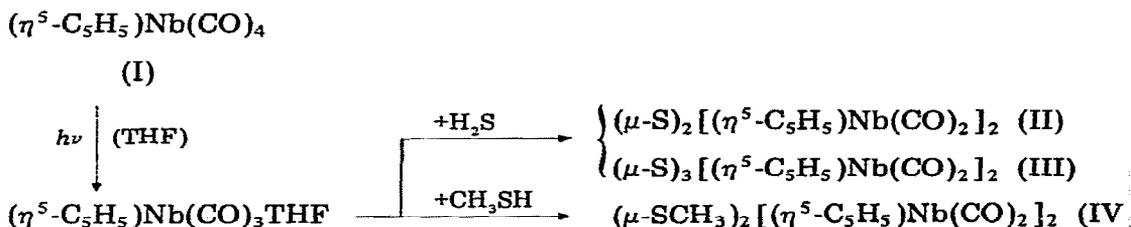
Summary

The novel carbonylniobium complexes $(\mu-S)_2 [(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_2]_2$ (II), $(\mu-S)_3 [(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_2]_2$ (III), and $(\mu-SCH_3)_2 [(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_2]_2$ (IV) are formed from $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_3THF$ and H_2S or CH_3SH , respectively. The structures of all three compounds have been established by X-ray diffraction methods. The number of bridging ligands rather than electronic effects seems to govern the geometric details of these molecules.

Die Entwicklung leistungsfähiger Hochdrucksynthesen für die Halbsandwich-Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_4$ [2,3], $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Nb(CO)_4$ [4], $(\eta^5-C_5Me_5)Nb(CO)_4$ [4] sowie $(\eta^5-C_5Me_5)Ta(CO)_4$ [4] hat eine systematische Untersuchung der bisher kaum erforschten Chemie dieser Carbonyl-Komplexe eingeleitet [1,3–6]. Wir berichten jetzt über die Darstellung und Molekülstrukturen der ersten schwefelverbrückten Carbonylniob-Komplexe, die wir beim Versuch einer chemischen Charakterisierung des Solvens-Komplexes $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_3-THF$ [3] mit Schwefelwasserstoff bzw. Methylmercaptan erhalten haben. Hierbei ergab H_2S in geringen Ausbeuten die luft- und lichtempfindlichen Zwei-

*VII. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG finanziell unterstützt.

kernkomplexe II und III, während mit CH₃SH das Bis(μ -methylmercapto)-Derivat IV in 30% Ausbeute entstand:



Da somit eine Serie schwefelverbrückter Zweikernkomplexe mit identischen Metallcarbonyl-Fragmenten, aber unterschiedlicher Zahl bzw. Art von Schwefel Liganden vorlag, wurden alle Derivate auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Fig. 1 und 2, Tab. 1)*. Hierbei überraschte zunächst, dass der Ersatz der beiden Schwefel-Brücken in II durch Methylmercapto-Liganden in IV trotz

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DER SCHWEFELVERBRÜCKTEN CARBONYLNIOB-KOMPLEXE II, III UND IV^a

	II ^b	III ^c	IV ^d
<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Nb(1)–Nb(2)	314.3(1)	355.5(1)	316.4(9)
Nb(1)–S(1)	256.3(1)	262.9(3)	257.9(12)
Nb(2)–S(1)	255.7(1)	263.4(3)	255.6(23)
Nb(1)–S(2)	255.3(1)	264.8(3)	256.3(16)
Nb(2)–S(2)	255.4(1)	264.2(3)	254.8(11)
Nb(1)–S(3)	—	252.5(2)	—
Nb(2)–S(3)	—	252.0(2)	—
Nb(1)–C(1)	207.3(6)	209.4(11)	201(3)
Nb(1)–C(2)	209.1(5)	208.9(12)	210(6)
Nb(2)–C(8)	208.9(5)	211.5(13)	210(4)
Nb(2)–C(9)	207.4(5)	210.1(10)	196(6)
<i>Bindungswinkel (Grad)</i>			
Nb(1),S(1),Nb(2)	75.7(0)	85.0(1)	76.1(5)
Nb(1),S(2),Nb(2)	76.0(0)	84.4(1)	76.5(3)
Nb(1),S(3),Nb(2)	—	89.6(1)	—
S(1),Nb(2),S(2)	73.7(0)	77.3(1)	70.9(5)
Nb(2),Nb(1),C(1)	87.2(1)	105.7(3)	90.1(18)
C(1),Nb(1),C(2)	87.3(2)	87.8(4)	84.3(19)
<i>Interplanarwinkel (Grad)</i>			
Nb(1),S(1),Nb(2)/Nb(1),S(2),Nb(2)	81.1	115.3	94.6
Nb(1),S(1),Nb(2)/Nb(1),S(3),Nb(2)	—	125.0	—
Nb(1),S(2),Nb(2)/Nb(1),S(3),Nb(2)	—	119.7	—

^a Alle Strukturen wurden unter Verwendung eines Syntex-Vierkreisdiffraktometers (P3/DATA GENERAL NOVA 3 System) und des SHELXTL-Programms bestimmt (Mo-K α -Strahlung, $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, Absorption korrektur; keine Zersetzung während der Messungen. ^b Raumgruppe C_{2h}^5 -P2₁/c (aus Ether/n-Pentan); *a* 872.9(2), *b* 1107.6(3), *c* 1696.1(7) pm, β 90.07(3) $^\circ$; *Z* = 4; 3133 Reflexdaten, $I > 2.5\sigma(I)$; R_{iso} 0.065, R_{aniso} 0.039. ^c Raumgruppe C_{2h}^6 (C2/c) (aus CH₂Cl₂/Aceton; kristallisiert als III·1/2 CH₂Cl₂); *a* 2624.4(9), *b* 1012.0(5), *c* 1520.4(9) pm, β 107.86(4) $^\circ$; *Z* = 8; 2060 Reflexdaten, $I > 2.5\sigma(I)$; R_{iso} 0.061, R_{aniso} 0.044. ^d Raumgruppe C_2^3 (C2) (aus Ether/n-Pentan); *a* 2936.8(12), *b* 892.6(5), *c* 2198.5(8) pm, β 137.61(2) $^\circ$; *Z* = 8; 1123 Reflexdaten, $I > 2.5\sigma(I)$; R_{iso} 0.096, R_{aniso} 0.069.

*Vollständige Listen der Atomparameter bzw. der thermischen Parameter sind auf Wunsch von den Autoren (W.A.H. und M.L.Z.) erhältlich.

der unterschiedlichen Elektronenbilanz dieser Ligandsysteme weder den Metall–Metall-Abstand noch die Gesamtgeometrie beeinflusst; abgesehen von den beiden zusätzlichen CH_3 -Gruppen in IV sind beide Moleküle nahezu isostrukturell (Tab. 1). Hingegen zieht der Einbau des dritten Schwefel-Liganden nicht nur eine (wohl sterisch bedingte) Kippung der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_2$ -Fragmente in

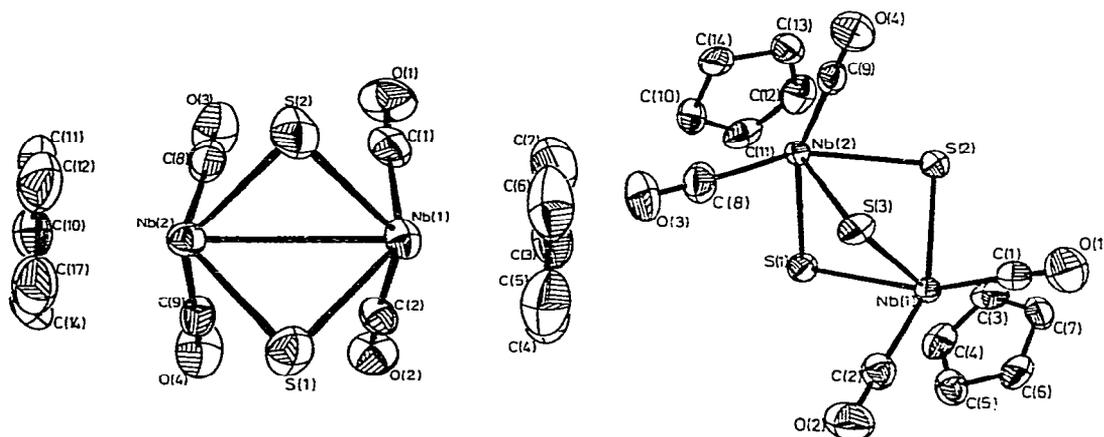


Fig. 1. ORTEP-Darstellungen der Komplexe II (links) und III (rechts). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

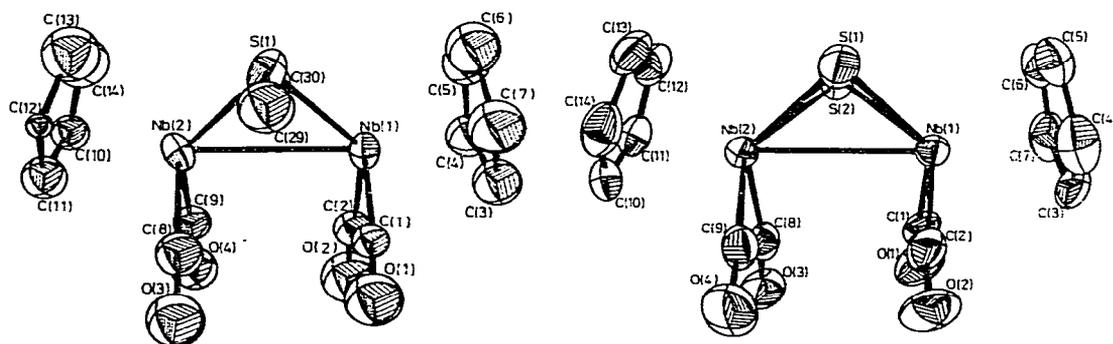


Fig. 2. Vergleichende ORTEP-Darstellungen der Bis(μ -sulfido)- bzw. Bis(μ -methylmercapto)-Komplexe II (rechts) bzw. IV (links). Die Methylgruppen in IV sind *cisoid* angeordnet; die S-CH_3 -Bindungen weisen in Richtung auf das Carbonyl-Gerüst.

Richtung auf die S(1)- sowie S(2)-Brücke nach sich, sondern auch eine drastische Aufweitung des Metall–Metall-Abstandes um ca. 40 pm; unklar hinsichtlich der Kausalität ist hiermit eine Öffnung der Nb(1)–S–Nb(2)-Winkel verknüpft (Tab. 1). Während die Metallzentren in II und IV bei Vernachlässigung der M–M-Wechselwirkungen ebenso wie in der Stammverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ [4] kaum verzerrt tetragonal-pyramidal konfiguriert sind, bewirkt das bei III hinzukommende Schwefel-Atom eine quasi-oktaedrische Koordination der Zentralmetalle; die Nb(1), S(3)- bzw. Nb(2), S(3)-Vektoren passieren die Mittelpunkte der C_5H_5 -Liganden. Obwohl die Intermetalldistanz von III die für Nb–Nb-Bindungen typischen Werte (304–322 pm) erheblich übertrifft

(355.5 pm), muss die Frage nach dem Vorliegen einer Metall—Metall-Bindung und der Elektronenbilanz der Schwefel-Brücken offen bleiben; auch für die elektronische Klassifizierung der Nb₂S₂-Gerüste von II und IV gibt es mehrere Möglichkeiten [vgl. 7]. Dennoch lehrt die vergleichende Betrachtung dieser Strukturen, dass nicht elektronische Gründe, sondern lediglich die Zahl von Brückenliganden über die strukturgebende Kraft in solchen Verbindungen verfügt. Die Vielfalt der Schwefel-Chemie von (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)_x-Fragmenten wird schliesslich durch die mit Hilfe der Umsetzung von (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₃-THF mit elementarem Schwefel gelungene Synthese des carbonylfreien Komplexes (η^5 -C₅H₅)₂Nb₂S₅ unterstrichen, der aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse aus zwei (η^5 -C₅H₅)Nb-Fragmenten aufgebaut ist, die durch Schwefel-Liganden verbrückt sind [8].

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten müssen in trockener Inertgasatmosphäre (N₂) und unter Verwendung absolut wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt werden (Schlenk/Vakuum-Technik).

1. *cis*-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -sulfido)niob] (II) und *cis*-Tri- μ -sulfidobis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob] (III): In einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Aussenkühlung wird bei 15°C eine Lösung von 1.00 g (3.7 mmol) (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄ in 230 ml Tetrahydrofuran 50 min mit einer Hg-Hochdrucklampe (150 Watt) bestrahlt. Der resultierende, grasgrün gefärbte Solvenskomplexe (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₃THF [3] wird in einen 500 ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr umgegossen. Dort leitet man 5–7 min lang unter magnetischem Rühren trockenes H₂S-Gas durch die Lösung. Unter gelinder Erwärmung bildet sich eine orangebraune Suspension, die nach weiterem zweistündigen Rühren in H₂S-Atmosphäre im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingengt und sodann als Suspension in Benzol auf eine wassergekühlte, mit Kieselgel (Merck 7734; Akt. II-III)/n-Hexan beschickte Chromatographie-Säule (l 60, ϕ 1.4 cm) aufgetragen wird. Mit n-Hexan/Benzol (5/1) wird in einer orangefarbenen Zone unumgesetztes I (ca. 300 mg) zurückgewonnen. Die nachfolgende, mit reinem Benzol eluierbare, ebenfalls orange Zone enthält den Komplex II, der aus Diethylether/n-Pentan (3/1) bei -20°C umkristallisiert wird. Ausb. 50 mg (4%). Gef. C, 33.99, H, 2.85, Molmasse 492 (MS-Felddesorption). C₁₄H₁₀Nb₂O₄S₂ (492.1) ber. C, 34.16, H, 2.05%. Dunkelrote, luftempfindliche Kristalle. Zers. ab 112°C. Ausser in Pentan in den meisten organischen Solventien löslich. IR (ν (CO), CH₂Cl₂): 1998 st, 1922 st-sst cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-d₆, -10°C): δ (C₅H₅) 5.41 [s].

Verwendet man jetzt reines CH₂Cl₂ als Fließmittel, so gewinnt man in einer dritten, wiederum orangefarbenen, luft- und lichtempfindlichen Zone den Komplex III, welcher aus Aceton/Diethylether (3/1) umkristallisiert wird. Ausb. 150 mg (11% bzgl. umgesetztes I). Gef. C, 32.78, H, 2.29, S, 19.23. C₁₄H₁₀Nb₂O₄S₃ (524.2) ber. C, 32.08; H, 1.93, S, 18.35%. Orangefarbene, luft- und lichtempfindliche Kristalle mit intensivem H₂S-ähnlichem Geruch. Zers. >75°C. Gut löslich in CH₂Cl₂ und Aceton. IR (ν (CO), CH₂Cl₂): 2008 sst, 1951 sst cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃; -15°C): δ (C₅H₅) 5.32 [s].

2. *cis*-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -methylmercapto)niob] (IV):
 Durch eine aus 1.00 g (3.7 mmol) I in 230 ml THF synthetisierte Lösung von (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₃THF (s. o.) leitet man 5 min einen schwachen CH₃SH-Strom. Unter gelinder Erwärmung bildet sich eine braune Suspension, die nach weiterem zweistündigen Rühren in CH₃SH-Atmosphäre im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und dann als Suspension in Benzol auf eine wassergekühlte Chromatographiesäule (s. o.) aufgetragen wird. Mit Petrolether/Benzol (5/1) gewinnt man zunächst unumgesetztes I zurück (ca. 480 mg). Mit reinem Benzol eluiert man den neuen Komplex IV als dunkelrote Zone, welche aus Pentan/Ether (1/1) umkristallisiert wird und dabei in schwarzen Nadeln anfällt. Ausb. 300 mg (30% bzgl. umgesetztes I). Gef. C, 36.71, H, 3.28, S, 12.34, Molmasse 522 (MS-Felddesorption). C₁₆H₁₆Nb₂O₄S₂ (522.2) ber. C, 36.80, H, 3.09, S, 12.25%. Schmp. 168–169°C. Sehr gut löslich in CH₂Cl₂ und Aceton. IR (ν (CO), KBr): 1976 st-sst, 1898 st-sst, 1858 m (Sch) cm⁻¹.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3942.
- 3 W.A. Herrmann und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 397; 195 (1980) C24.
- 4 W.A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 5 W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und H. Biersack, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1026; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 18 (1979) 960.
- 6 W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- 7 Übersicht: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 363; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 14 (1975) 322.
- 8 W.A. Herrmann, H. Biersack, B. Balbach, E. Guggolz und M.L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse 1979/80.