

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-THIOKETEN-KOMPLEXE

VI*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON BIS(CYCLOPENTADIENYL)(THIOKETEN)VANADIUM-KOMPLEXEN

RONALD DREWS, DETLEV WORMSBÄCHER und ULRICH BEHRENS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 22. Mai 1984)

Summary

Addition of the "carbenoid" $[(C_5H_5)_2V]$ to thioketenes $[R_2C=C=S]$ leads to $[(C_5H_5)_2V(R_2C=C=S)]$ complexes containing an η^2 -(CS) bonded thioketene ligand, as confirmed by X-ray analysis.

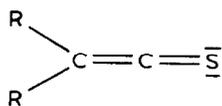
Vanadocen reagiert mit den Heteroallenen $S=C=S$ und $Ph_2C=C=O$ zu η^2 -(CS bzw. CO)-koordinierten 1/1-Addukten [2–4]. Wir fanden nun, dass die mit dem Schwefelkohlenstoff und den Ketenen verwandten Thioketene (I) mit Vanadocen ebenfalls unter oxidativer Addition zu den luftempfindlichen Komplexen II reagieren. Die Röntgenstrukturanalysen, die an beiden Komplexen IIa und IIb durchgeführt wurden, zeigen, dass der Thioketenligand η^2 -(CS)-koordiniert vorliegt.

Kernresonanzspektren konnten aufgrund des Paramagnetismus der Komplexe nicht erhalten werden. Die ESR-Spektren von II weisen wegen der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{51}V -Kern (Häufigkeit 99.8%, $I = 7/2$) acht Linien auf. Die g -Faktoren (1.9984, IIa; 1.9964, IIb) und die Hyperfeinaufspaltungen ($A_{iso} = 48.5$ G, IIa; 48.9 G, IIb) gleichen weitgehend Werten, wie sie für die Additionsprodukte des Vanadocens mit Alkinen [5], Diphenylketen [6] und Schwefelkohlenstoff [7] gefunden werden.

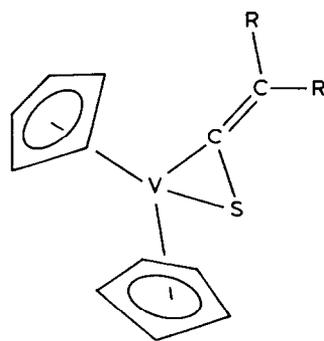
Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle von IIa und IIb wurden durch Abkühlen von Toluol/Hexan-Lösungen der Komplexe erhalten.

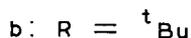
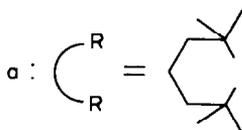
*V. Mitteilung siehe Ref. 1.



I



II



Kristalldaten von IIa. C₂₁H₂₈SV, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*m*, *a* 847.8(2), *b* 1207.4(2), *c* 914.2(2) pm, β 99.91(2)°; *V* 922 × 10⁶ pm³; *Z* = 2; *d*(ber.) 1.31 g cm⁻³; lin. Absorptionskoeff. μ 6.4 cm⁻¹.

Kristalldaten von IIb. C₂₀H₂₆SV, rhombisch, Raumgruppe *Prma*, *a* 1344.3(3), *b* 1258.3(4), *c* 1107.1(2) pm; *V* 1873 × 10⁶ pm³; *Z* = 4; *d*(ber.) 1.25 g cm⁻³; lin. Absorptionskoeff. μ 6.3 cm⁻¹.

Auf einem Syntex *P*2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden bis $\theta \leq 30^\circ$ 1768 (IIa) bzw. bis $\theta \leq 33^\circ$ 1773 (IIb) symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$), Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan registriert.

Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programm SHELX [8])*.

IIa: $R = 0.064$ ($R_w = 0.060$; Gewichtung gemäss $w = 1.2799/[\sigma^2(F) + 0.0004 \times F^2]$)

IIb: $R = 0.066$ ($R_w = 0.063$; Gewichtung gemäss $w = 1.8059/[\sigma^2(F) + 0.0004 \times F^2]$)

Die Fig. 1 und 2 zeigen ORTEP-Darstellungen der Moleküle; in Tab. 1 und 2 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Beide Moleküle IIa und IIb besitzen erwartungsgemäss weitgehend gleiche Bindungslängen und -winkel. Kristallographisch wird sowohl für IIa als auch für IIb eine Spiegelebene gefordert, die in der Ebene des Dreirings VCS liegt. Dadurch ergibt sich für IIa eine Fehlordnung des Cyclohexanrings im Kristall. Die beiden C₅H₅-Ringe stehen auf Deckung und sind gegeneinander geneigt (43°), um Raum für den Thioketenliganden zu schaffen. Durch die η²-(CS)-Koordination des Thioketens wird das im freien Liganden lineare Heteroallensystem abgewinkelt (133.5(4)°, IIa; 132.5(4)°, IIb). Eine etwas geringere Ab-

*Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. 50875 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

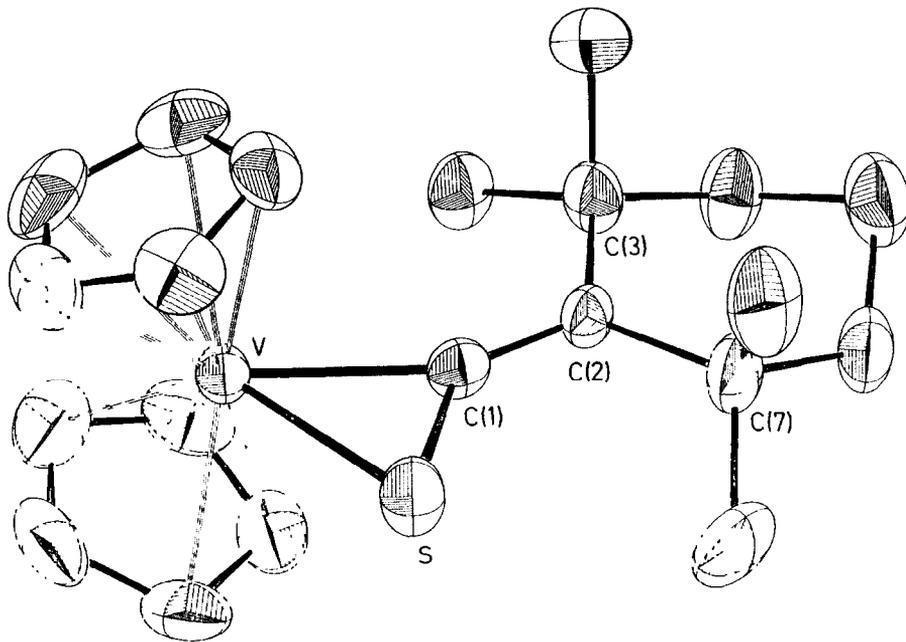


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von IIa.

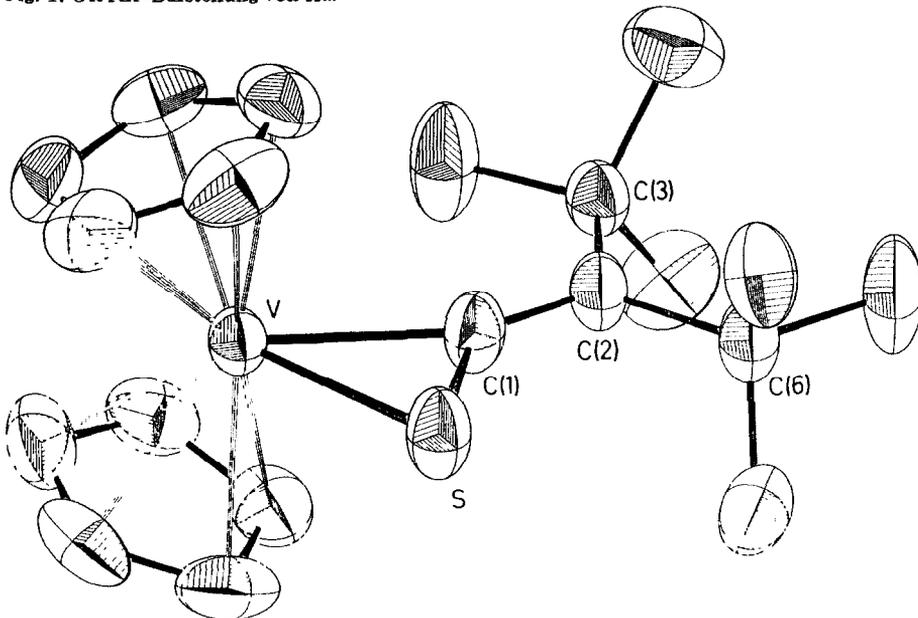


Fig. 2. ORTEP-Darstellung von IIb.

winklung wird in den CS_2 - und Diphenylketen-Addukten des Vanadocens gefunden [3,4]. Verbunden mit der η^2 -Koordination ist ferner eine starke Aufweitung des CS-Abstandes von 156.6(3) pm im freien Thioketen [9] auf 172.3(5) bzw. 172.6(5) pm in IIa und IIb. Im $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CS}_2)]$ beträgt die Länge der koordinierten CS-Bindung 166.6(4) pm [3].

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL VON IIa

Bindungslängen (pm)			
V—S	238.3(2)	V—C(1)	214.8(5)
V—C(Cp)	229.9(4) ^a	C(Cp)—C(Cp)	138.8(6) ^a
C(1)—C(2)	134.6(6)	C(2)—C(3)	155.4(7)
C(2)—C(7)	155.2(7)		
Bindungswinkel (°)			
S—V—C(1)	44.3(1)	V—S—C(1)	60.6(2)
V—C(1)—S	75.1(2)	V—C(1)—C(2)	151.4(4)
S—C(1)—C(2)	133.5(4)	C(1)—C(2)—C(3)	121.2(4)
C(1)—C(2)—C(7)	120.7(4)	C(3)—C(2)—C(7)	118.0(4)

^a Cp = C₅H₅ (Mittelwerte).

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL VON IIb

Bindungslängen (pm)			
V—S	236.6(2)	V—C(1)	217.2(5)
V—C(Cp)	229.9(4) ^a	C(Cp)—C(Cp)	138.7(6) ^a
C(1)—C(2)	134.0(7)	C(2)—C(3)	154.4(7)
C(2)—C(6)	157.2(7)		
Bindungswinkel (°)			
S—V—C(1)	44.5(1)	V—S—C(1)	61.8(2)
V—C(1)—S	73.7(2)	V—C(1)—C(2)	153.7(4)
S—C(1)—C(2)	132.5(4)	C(1)—C(2)—C(3)	121.2(4)
C(3)—C(2)—C(6)	120.5(4)	C(1)—C(2)—C(6)	118.3(4)

^a Cp = C₅H₅ (Mittelwerte).

Experimenteller Teil

Unter N₂-Schutz gibt man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 10 mmol [(C₅H₅)₂V] in 50 ml Toluol 11 mmol des Thioketens Ia bzw. Ib [10]. Dabei tritt schon nach wenigen Sekunden ein Farbwechsel von Violett nach Rotbraun ein. Man lässt die Lösung langsam auf 20°C erwärmen und rührt dann noch 30 min lang. Nach Abziehen des Toluols im Vakuum wird der schwarze, kristalline Rückstand in wenig Toluol/Hexan (1/2) gelöst und bei -30°C auskristallisiert. Ausb. 80%. Schwarze Kristalle.

Ia: Schmp. 160°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C, 69.30; H, 7.75; S, 8.47. C₂₁H₂₈SV (363.4) ber. C, 69.40; H, 7.77; S, 8.82%. ESR (Toluol): *g*, 1.9984; A_{iso}, 48.5 G.

Iib: Schmp. 70°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C, 67.34; H, 7.92; S, 8.91. C₂₀H₂₈SV (351.4) ber. C, 68.36; H, 8.03; S, 9.12%. ESR (Toluol): *g*, 1.9964; A_{iso}, 48.9 G.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel. R. Drews dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- 1 V. Mitteilung: D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 93.
- 2 G. Fachinetti, S. Del Nero und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1046.
- 3 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 1612.
- 4 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 1173.
- 5 D.F. Foust, M.D. Rausch, W.E. Hunter, J.L. Atwood und E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, **197** (1980) 217; J.L. Petersen und L. Griffith, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1852; R. Tsumura und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38** (1965) 861.
- 6 P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39** (1966) 1821.
- 7 M.C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.*, (1967) 2037.
- 8 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 9 E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 2698.
- 10 E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett und K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 2738; E. Schaumann, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 2755.