

Preliminary communication

---

ÜBERGANGSMETALL—THIOKETEN-KOMPLEXE

XI\*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON BIS(CYCLOPENTADIENYL)-  
 (THIOKETEN)NIOB-KOMPLEXEN

KARSTEN SEITZ 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 15. Juli 1985)

Summary

The reaction of bis(cyclopentadienyl)trihydridoniobium  $[(C_5H_5)_2NbH_3]$  (I) with the stable thioketenes 1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexane (a) or di-*t*-butylthioketene (b)  $[S=C=CR_2]$  (II) leads to the neutral complexes  $[(C_5H_5)_2Nb(S=C=CR_2)(SCH=CR_2)]$  (III) containing an  $\eta^2$ -(CS) bonded thioketene ligand and an  $\eta^1$ -(S) bonded enethiolato ligand as confirmed by X-ray analysis. Methyl iodide removes the enethiolato ligand from IIIa to give the ionic complex  $[(C_5H_5)_2Nb(S=C=CR_2)]^+ I^-$  (IV).

---

Vor einiger Zeit berichteten wir über Bis(cyclopentadienyl)(thioketen)-metall-Komplexe des Titans V und Vanadiums VI [1,2]. Während der Titan-komplex V eine 16-Elektronenkonfiguration am Metall aufweist und diamagnetisch ist, besitzen die Vanadiumverbindungen VI eine 17-Elektronenkonfiguration und zeigen entsprechend den Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron. Das zusätzliche Elektron tritt dabei in ein Orbital ein, das für die Vanadium—Thioketen-Bindung lockernd ist [1].

Wir haben nun versucht, das ungepaarte Elektron durch Umsetzung der Vanadiumkomplexe VI mit Oxidationsmitteln zu entfernen, was stets zur Zersetzung der Komplexe führte. Es gelang uns jedoch vom homologen Element Niob einen entsprechenden kationischen Komplex IV herzustellen. Dazu wurde Bis(cyclopentadienyl)trihydridoniob (I) mit überschüssigem Thioketen II umgesetzt, wobei die Niobkomplexe  $[(C_5H_5)_2Nb(S=C=CR_2)(SCH=CR_2)]$  (III) entstehen (s. Sch. 1). Diese enthalten nach der Röntgen-

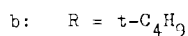
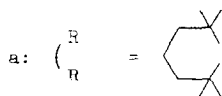
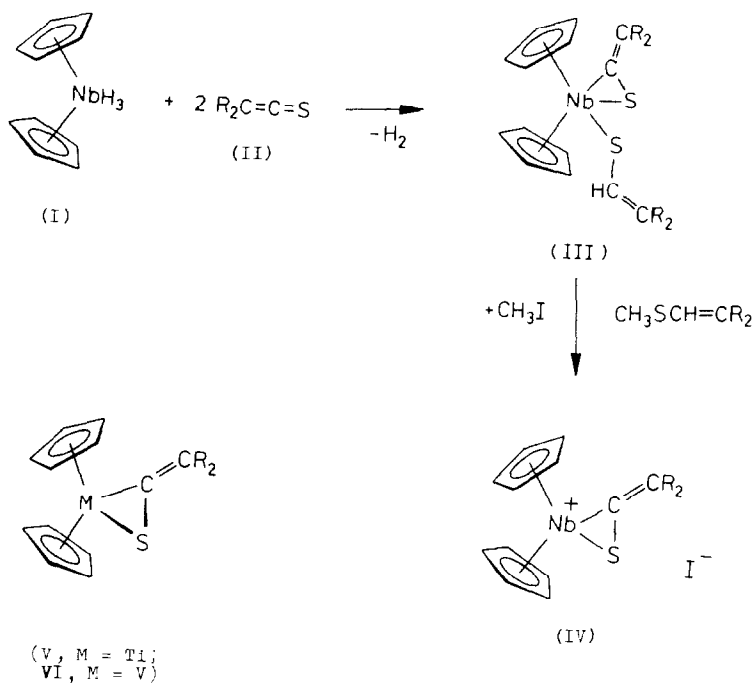
---

\*X. Mitteilung siehe Ref. 1.

strukturanalyse (durchgeführt an Komplex IIIb) ein  $\eta^2$ -(CS)-koordiniertes Thioketen und einen durch Hydrierung eines Thioketenmoleküls entstandenen Enthiolatoliganden. Das Enthiolat von Komplex IIIa lässt sich leicht durch Zugabe von Methyljodid als Thioether entfernen, wobei dann der gewünschte kationische Niobkomplex IVa entsteht, der am Zentralatom eine 16-Elektronenkonfiguration besitzt. Dass das Iodidanion nicht kovalent am Niob gebunden ist, zeigen Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril, die eine molare Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten ergeben ( $\Lambda_M$   $95 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$  bei einer Konzentration von  $0.0023 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Die Niobkomplexe III bilden gelbe Kristallpulver, die nur wenig luftempfindlich sind. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1/10/36. Die Signale lassen sich dem einzelnen Proton des Enthiolatoliganden, den beiden Cyclopentadienylringen sowie den Methyl- und Methylengruppen zuordnen (Werte im exp. Teil). In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erscheinen für die vier chemisch unterschiedlichen olefinischen Kohlenstoffatome nur drei Signale, da offenbar wegen des Quadrupolmoments des  $^{93}\text{Nb}$ -Kerns ( $I = 9/2$ ) für das Signal des Thiocarbonylkohlenstoffatoms (direkt an

SCHEMA 1



Niob gebunden) eine solch starke Linienverbreiterung auftritt, dass die Resonanz im Untergrundrauschen des Spektrums verschwindet ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten im exp. Teil).

Der Niobkomplex IVa bildet luftstabile, orangerote Kristalle. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Singulets im Intensitätsverhältnis 10/6/6 (Cyclopentadienylringe und chemisch nichtäquivalente Methylgruppen des Thioketens) sowie ein Multipllett mit der relativen Intensität 6 (Methylengruppen des Thioketenliganden). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind im exp. Teil angegeben.

### Röntgenographische Untersuchungen

Gelbe, plättchenförmige Einkristalle von IIIb wurden durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in Toluol erhalten.

Kristalldaten von IIIb:  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NbS}_2$ , Kristallgrösse  $0.2 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  1549.8(12),  $b$  1292.6(10),  $c$  1581.5(10) pm,  $\beta$  104.06(5)°;  $V$  3073(4)  $\times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z$  = 4,  $d(\text{ber.})$  1.22  $\text{g cm}^{-3}$ ; lin. Absorptionskoeff.,  $\mu$  4.8  $\text{cm}^{-1}$ .

Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer wurden bis  $\Theta \leq 24^\circ$  2842 symmetrieeunabhängige, signifikante Reflexe [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan] registriert. Die Lage des Niobatoms konnte einer Patterson-Synthese entnommen werden. Nachfolgende Differenzfourier-Synthesen ergaben die Koordinaten der übrigen Atome. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (C-H-Länge 95 pm) und ihre Beiträge zu den  $F_c$ -Werten berücksichtigt [ $U_{\text{H-Atome}}$  0.07 (CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen);  $U_{\text{H-Atome}}$  0.13 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe)]. Die Lage des Wasserstoffatoms an der olefinischen Doppelbindung wurde einer Differenzfourier-Synthese entnommen. Seine Koordinaten und der isotrope Temperaturfaktor wurden verfeinert. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome konvergierte gegen  $R = 0.052$  ( $R_w = 0.044$ ; Gewichtung  $w = [\sigma^2(F) + 0,00027F^2]^{-1}$ , Programmsystem SHELX [3])\*.

Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls, in Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Die Koordinationssphäre des zentralen Niobatoms wird durch zwei Cyclopentadienylringe, ein  $\eta^2$ -(CS)-gebundenes Thioketen und einen Enthiolato-Liganden gebildet, so dass das Niob insgesamt die Edelgaskonfiguration er-

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (°) VON IIIb

Nb—S(1)	243.4(2)	S(1)—Nb—S(2)	71.7(1)
Nb—S(2)	259.3(2)	S(1)—Nb—C(1)	42.6(1)
Nb—C(1)	230.9(6)	S(2)—Nb—C(1)	114.3(1)
Nb—C(Cp) <sup>a</sup>	244.2(5)	Cp—Nb—Cp <sup>a</sup>	131.8(1)
Nb—Cp <sup>a</sup>	213.3(2)	C(1)—S(1)—Nb	64.8(2)
S(1)—C(1)	172.7(6)	S(1)—C(1)—Nb	72.6(2)
C(1)—C(2)	134.9(8)	C(2)—C(1)—Nb	154.9(5)
S(2)—C(11)	177.6(8)	C(2)—C(1)—S(1)	132.5(5)
C(11)—C(12)	134.9(9)	C(11)—S(2)—Nb	106.9(2)

<sup>a</sup> Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (Mittelwerte).

\*Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51514 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

reicht. Die Ebenen der beiden  $C_5H_5$ -Ringe stehen in einem Winkel von  $48.2(1)^\circ$  zueinander und nehmen die verdeckte Konformation ein. Die Atome Nb, S(1), S(2) und C(1) liegen genau auf der Spiegelebene des  $(C_5H_5)_2Nb$ -Fragments. Eine sehr ähnliche Anordnung der Liganden wird im  $CS_2$ -Komplex  $(C_5H_5)_2Nb(CH_3)(\eta^2-CS_2)$  gefunden [4]. Allerdings weist IIIb für die Bindung Nb—S(1) mit  $243.4(2)$  pm einen um 7 pm kürzeren Abstand als der  $CS_2$ -Komplex auf, die Nb—C(1)-Bindung ( $230.9(6)$  pm) ist dagegen in IIIb um 10 pm länger. Diese Unterschiede finden sich auch beim Vergleich des Komplexes  $(C_5H_5)Co(PMe_3)(\eta^2-CS_2)$  mit dem entsprechenden Thioketenkomplex [5]. Die C=S-Doppelbindung des Thioketens erfährt durch die Koordination eine Aufweitung auf  $172.7(6)$  pm und besitzt damit Einfachbindungscharakter. Das Heteroallensystem ist abgelenkt, der Winkel S(1)—C(1)—C(2) beträgt  $132.5(5)^\circ$ . Ähnliche Werte werden auch bei anderen  $\eta^2$  (CS)-koordinierten Thioketenkomplexen gefunden [1,2,5,6].

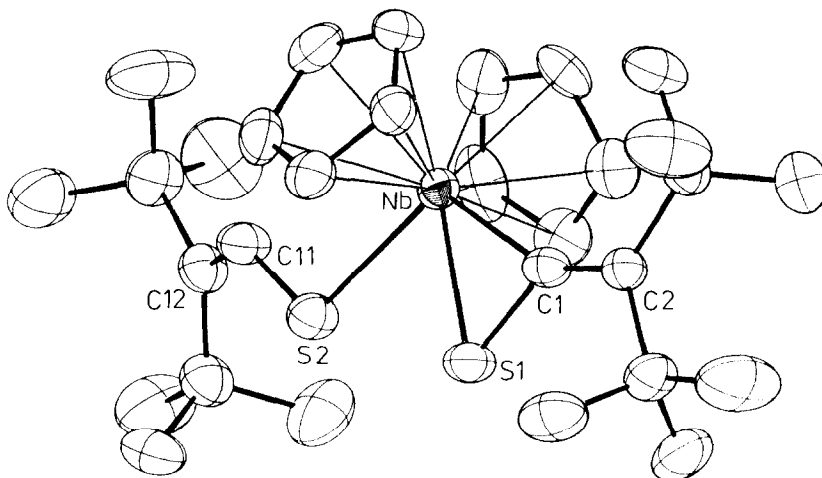


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von IIIb.

### Experimenteller Teil

(a) *Synthese der Komplexe IIIa und IIIb.* Unter  $N_2$ -Schutz wird eine Lösung von  $(C_5H_5)_2NbH_3$  in 100 ml Toluol (ohne Isolierung hergestellt aus 1.47 g (5.0 mmol)  $(C_5H_5)_2NbCl_2$  nach [7]) mit 11.0 mmol des Thioketens IIa [8] bzw. IIb [9] versetzt. Es wird 3 h lang bei  $60^\circ C$  gerührt, wobei die Farbe der Lösung von braungelb nach dunkelgrün wechselt. Man filtriert, engt i. Vak. stark ein und fällt den Komplex III durch Zugabe von Pentan als gelbes Kristallpulver aus.

*IIIa.* Ausb. 1.33 g (2.3 mmol) (45%). Schmp. ca.  $160^\circ C$  (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.62; H, 8.42.  $C_{32}H_{47}NbS_2$  (588.8) ber.: C, 65.28; H, 8.05%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ): 6.58 (s, SCH); 5.31 (s,  $C_5H_5$ ); 1.92, 1.65, 1.34, 1.28 (s,  $CH_3$ ) ppm; Signale der  $CH_2$ -Gruppen von den Singulets bei 1.92 und 1.65 ppm verdeckt.  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 151.1 ( $R_2C=CHS$ ); 144.0 ( $R_2C=C=S$ ); 127.7 ( $R_2C=CHS$ ); 106.0 ( $C_5H_5$ ); 41.5; 40.7, 39.4, 39.0, 38.3, 36.2, 33.5, 31.8, 29.6, 27.9, 18.1, 17.1 (restl. C-Atome) ppm.

*IIIb:* Ausb. 1.16 g (2.0 mmol) (40%). Schmp. ca.  $160^\circ C$  (Zers.). Elemen-

taranalyse: Gef.: C, 62.94; H, 8.40.  $C_{30}H_{47}NbS_2$  (564.7) ber.: C, 63.83; H, 8.39%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ): 6.51 (s, SCH); 5.28 (s,  $C_5H_5$ ); 1.86, 1.71, 1.37 (2) (s, t- $C_4H_9$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 151.6 ( $R_2C=CHS$ ); 146.1 ( $R_2C=C=S$ ); 127.4 ( $R_2C=CHS$ ); 105.7 ( $C_5H_5$ ); 42.0, 39.5, 39.3, 37.4 ( $C(CH_3)_3$ ); 32.9, 32.0, 31.3, 31.1 ( $C(CH_3)_3$ ) ppm.

(b) *Synthese des Komplexes IVa*. Unter  $N_2$ -Schutz wird eine Lösung von 0.57 g (0.96 mmol) IIIa und 3.0 g (21 mmol)  $CH_3I$  in 40 ml Toluol 20 h lang bei  $36^\circ C$  gerührt (Rückflusskühler), wobei sie sich langsam orangerot färbt. Man filtriert, engt i. Vak. stark ein, versetzt mit etwas Hexan und kristallisiert Komplex IVa bei  $-35^\circ C$  in Form orangeroter Kristalle aus. Ausb. 0.32 g (0.60 mmol) (62%).

Schmp. ca.  $250^\circ C$  (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 47.85; H, 5.35; I, 32.2; Nb, 17.2; S, 5.71.  $C_{21}H_{28}INbS$  (532.3) ber.: C, 47.38; H, 5.30; I, 23.8; Nb, 17.4; S, 6.02%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ): 5.30 ( $C_5H_5$ ); 1.55, 1.20 (s,  $CH_3$ ); 1.2–1.3, 1.6–1.9 (m,  $CH_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 105.5 ( $C_5H_5$ ); 38.9, 38.1, 30.9, 28.8, 27.1, 16.2 (restl. C-Atome) ppm; Signale für die olefinischen C-Atome des Thioketens nicht beobachtet.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

## Literatur

- 1 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **288** (1985) C47.
- 2 R. Drews, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **272** (1984) C40.
- 3 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 4 R. Mercier und J. Douglade, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 2986.
- 5 H. Werner, O. Kolb, M. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 873.
- 6 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 153; D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 93; H. Umland, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **284** (1985) 353.
- 7 J.A. Labinger und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1596.
- 8 E. Schaumann, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 2755.
- 9 K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 2738.