

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-HETEROALLEN-KOMPLEXE

XVI *. SYNTHESE UND STRUKTUR VON ZWEI THIOKETEN-VANADIUM-KOMPLEXEN

JÖRG BENECKE, RONALD DREWS, ULRICH BEHRENS*

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

FRANK EDELMANN, KLAUS KELLER und HERBERT W. ROESKY

*Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität, Tammannstrasse 4,
 D-3400 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. November 1986)

Summary

Vanadocene when treated with the thioketenes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCS}$ and $(\text{CF}_3)_2\text{CCS}$ gives $\eta^2(\text{C,S})$ -bonded complexes, as confirmed by X-ray diffraction analysis.

Vanadocen reagiert mit den stabilen Dialkylthioketenen Ia und Ib zu $\eta^2(\text{C,S})$ -koordinierten 1/1 Addukten [2]. Wir fanden nun, dass die ebenfalls bei Raumtemperatur beständigen Thioketene Ic und Id, die als stabilisierende Substituenten Trimethylsilyl- bzw. Trifluormethylgruppen tragen, mit Vanadocen auch unter oxidativer Addition zu $\eta^2(\text{C,S})$ -gebundenen Komplexen (II) reagieren. Damit wurden die Thioketene Ic und Id erstmals als Komplexliganden eingesetzt [3].

Die Verbindungen II sind paramagnetisch (17-Elektronenkonfiguration am Zentralatom). Die ESR-Spektren weisen wegen der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{51}V -Kern (Häufigkeit 99.8%, $I = 7/2$) acht Linien auf. Die g-Faktoren (1.9964, IIa; 1.9984, IIb; 1.9998, IIc; 1.9974, IID) und die Hyperfeinaufspaltungen (A_{iso} 48.9 G, IIa; 48.5 G, IIb; 48.8 G, IIc; 46.3 G, IID) zeigen keine grösseren Unterschiede und gleichen weitgehend Werten, wie sie für die Additionsprodukte des Vanadocens mit Alkinen, Diphenylketen und Kohlendisulfid gefunden werden [4].

* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

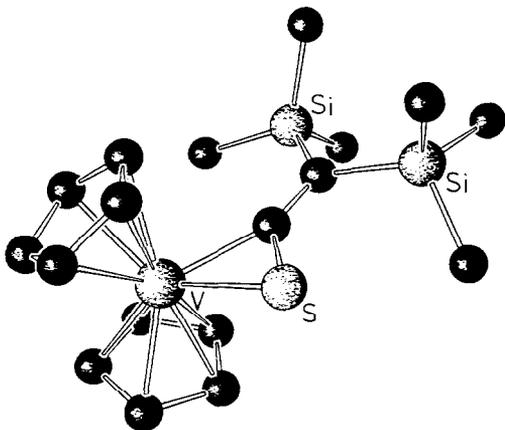


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von IIc.

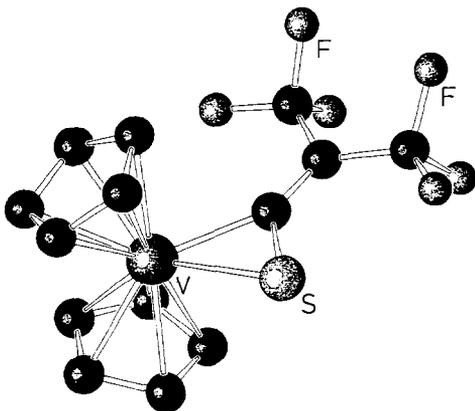


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von IIId.

mit abnehmendem Raumbedarf des Heteroallens. In Fig. 3 sind die Komplexe nach fallendem sterischen Bedarf des Liganden geordnet. Der V-S-abstand steigt von IIa nach III hin an, während umgekehrt die Länge der V-C-Bindung abnimmt. Da die Elektronendichte der koordinierenden CS-Gruppe im wesentlichen vom Schwefel geliefert wird und die π -Rückbindung in ein Orbital erfolgt, das grösstenteils am C-Atom lokalisiert ist [7], sind offenbar die Dialkylthioketene Ia und Ib bessere σ -Donatoren und schlechtere π -Akzeptoren als das Bis(trifluormethyl)thioketen Id und das Kohlendisulfid *. Das Bis(trimethylsilyl)thioketen Ic nimmt in dieser Hinsicht eine mittlere Position ein.

* So sind z.B. vom Bis(trifluormethyl)thioketen und Kohlendisulfid auch keine $\eta^1(S)$ -koordinierten Übergangsmetallkomplexe bekannt, während dies bei den Dialkylthioketenen der Fall ist [8].

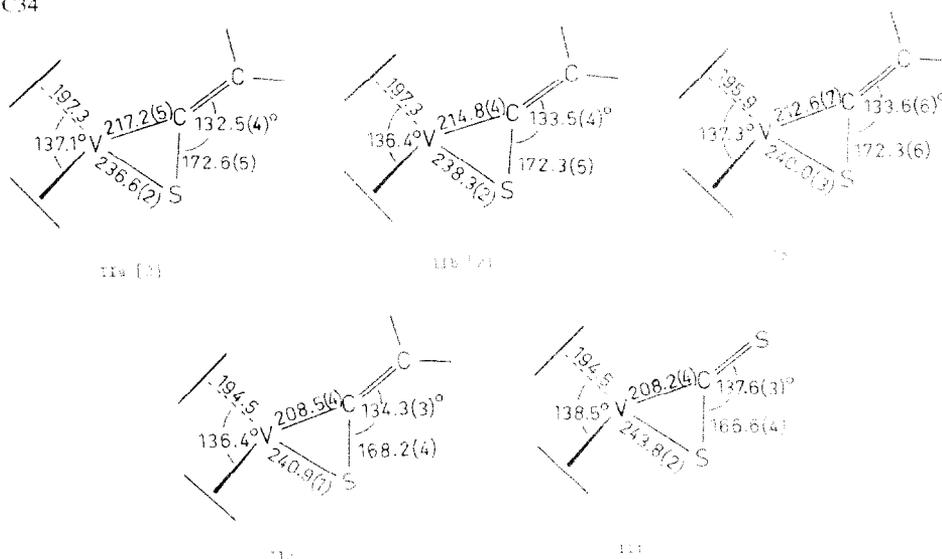


Fig. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel der Komplexe II und III (für III vergl. Ref. 6).

Experimenteller Teil

Unter N_2 -Schutz gibt man zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 5 mmol $[(C_5H_5)_2V]$ in 50 ml Toluol 5 mmol des Thioketens Ic bzw. Id [9]. Dabei tritt ein Farbwechsel von violett nach braun (Ic) bzw. dunkelgrün (Id) ein. Man lässt die Lösung auf $20^\circ C$ erwärmen und rührt dann noch 3 h lang. Es wird filtriert, etwas eingengt, mit dem gleichen Volumen Pentan überschichtet und bei $-38^\circ C$ auskristallisiert.

Ic: Grosse schwarzbraune Kristallen, Ausbeute 21%, Schmp. $91^\circ C$. Elementaranalyse: Gef.: C, 56.12; H, 7.20; S, 8.19; V, 13.20. $C_{15}H_{28}SSi_2V$ (383.6) ber.: C, 56.36; H, 7.36; S, 8.36; V, 13.28%.

Id: Schwarze Kristalle, Ausbeute 53%, Schmp. $171^\circ C$. Elementaranalyse: Gef.: C, 45.21; H, 2.95. $C_{14}H_{10}F_6SV$ (375.2) ber.: C, 44.81; H, 2.69%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 R. Drews, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1985) C40.
- 3 Vom Liganden $(CF_3)_2CCS$ sind zwei Komplexe mit Platinmetallen bekannt. Diese wurden jedoch nicht ausgehend von $(CF_3)_2CCS$ gewonnen: M. Green, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* (1970) 944.
- 4 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; P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 1821; M.C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1967) 2037.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984 und *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 6 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Ghestini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1612.
- 7 C. Bianchini, D. Masi, C. Mcalli und A. Meli, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2838.
- 8 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1332.
- 9 M.S. Raasch, *J. Inorg. Chem.*, 35 (1970) 3470; S.J. Harris und D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 1008 und *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C1.