

Darstellung und Struktur von Pentamethylcyclopentadienyl-oxo-pentasulfido-vanadium, $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$

Max Herberhold*, **Markus Kuhnlein**,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

Manfred L. Ziegler* und **Bernhard Nuber**

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

(Eingegangen den 28. Januar 1988)

Abstract

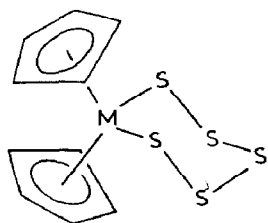
The reaction of the half-sandwich compound Cp^*VOCl_2 ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl) with THF solutions of potassium polysulfide, K_2S_x ($x > 6$), in THF leads to the pentasulfido-vanadium complex $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**), one which is also found among the soluble side-products of the reaction of $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ with excess sulfur, S_8 . Complex **1** contains a six-membered metallacycle in chair conformation, similar to that observed in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ and $\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_5)$, although the V–S bond distances (average 228.4(2) pm) are shorter and the SVS angles (106.8(1) and 106.1(1)° in the two crystallographically different molecules of **1**) are larger than the corresponding parameters in the metallocene derivatives. The vanadium–oxygen bond lengths (159.0(3) and 158.5(4) pm, respectively) are typical of a V=O double bond.

Zusammenfassung

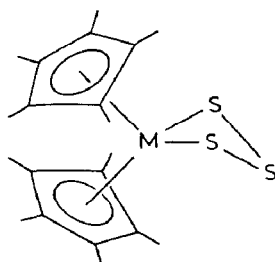
Die Reaktion der Halbsandwich-Verbindung Cp^*VOCl_2 ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) mit THF-Lösungen von Kaliumpolysulfid, K_2S_x ($x > 6$), führt zum Pentasulfido-vanadium-Komplex $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**), der sich auch unter den löslichen Nebenprodukten der Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ mit überschüssigem Schwefel, S_8 , findet. Komplex **1** enthält einen sechsgliedrigen Metallacyclus in Sesselkonformation, wie er in ähnlicher Weise in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ und $\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_5)$ beobachtet wird; allerdings sind die V–S Bindungsabstände (Mittelwert 228.4(2) pm) kürzer und die SVS Winkel (106.8(1) und 106.1(1)° in den beiden kristallographisch unterschiedlichen Molekülen von **1**) grösser als die entsprechenden Parameter in den Metallocenderivaten. Die Vanadium–Sauerstoff Bindungslängen (159.0(3) und 158.5(4) pm) sind für eine V=O Doppelbindung typisch.

Einleitung

Unter den zahlreichen Übergangsmetallverbindungen, die Polysulfido-Chelatliganden enthalten [1], beanspruchen die einkernigen Komplexe mit η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-Ringen besonderes Interesse. Da ein grosser Teil der Koordinationssphäre durch die Cyclopentadienyl-Ringe abgeschirmt ist, können sterische Einflüsse auf die Grösse des Polysulfido-Chelatliganden erwartet werden (vgl. [1]). So bilden sich in der Reihe der Metallocenderivate der 4. Nebengruppe in Kombination mit zwei η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden selektiv die Pentasulfido-Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{S}_5)$ ($\text{M} = \text{Ti}$ [2-9], Zr [9], Hf [9]), in Kombination mit zwei η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind jedoch auch bei Schwefelüberschuss ausschliesslich Trisulfido-Komplexe $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{S}_3)$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr [10]) erhalten worden.

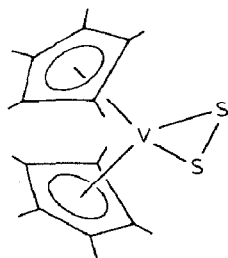
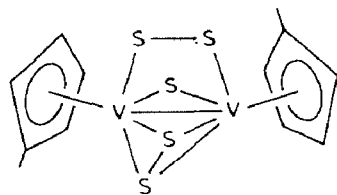

 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{S}_5)$

($\text{M} = \text{Ti}$ [2-9] ;
 $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ [9] ;
 $\text{M} = \text{V}$ [5, 11])


 $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{S}_3)$

($\text{M} = \text{Ti}$ [10] ;
 $\text{M} = \text{Zr}$ [10])

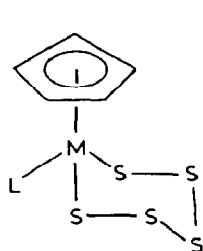
Dem 17-Elektronen Vanadium(IV)-Komplex $\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_5)$ [5,11] steht der ebenfalls einkernige Komplex $\text{Cp}^*_2\text{V}(\text{S}_2)$ [12,13] gegenüber; beide Verbindungen werden beim Erhitzen in Lösung in die zweikernigen Produkte $\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_5$ [5,14] bzw. $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_5$ [13] umgewandelt.


 $\text{Cp}^*_2\text{V}(\text{S}_2)$ [12, 13]

 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-}\eta^1\text{-S}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-S}_2)$ [14]

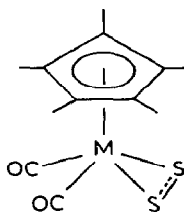
Die Bildung von Pentasulfido-Komplexen in Kombination mit zwei Cp^* -Ringliganden erfordert offenbar ein grösseres Zentralmetall, wie aus der Existenz von $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{S}_5)$ [15] geschlossen werden kann. Während in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_5)$ [4,5] und $\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_5)$ [5] der sechsgliedrige Metallacyclus in der Sesselform vorliegt, wird in $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{S}_5)$ [15] eine "twist-boat"-Konformation beobachtet, bei der sowohl die α - als auch die

β -ständigen Schwefelatome an das Metall gebunden sind. Alle drei Pentasulfido-Metallkomplexe sind nicht-starre Moleküle.

In der Reihe der Halbsandwich-Verbindungen (mit nur einem Fünfring-Liganden) sind die 18-Elektronen (d^6) Pentasulfido-Komplexe $\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\text{S}_5)$ [16] und $\text{CpRh}(\text{PPh}_3)(\text{S}_5)$ [17] beschrieben worden. Einkernige Halbsandwich-Komplexe mit S_4 - oder S_3 -Chelatliganden sind bisher nicht bekannt; auch S_2 -Komplexe sind selten, da die Bildung mehrkerniger Spezies mit Schwefel-Brücken bevorzugt zu sein scheint (vgl. [18,19]). Am Beispiel der analog gebauten 18-Elektronen Rheniumkomplexe $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [20,21] und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{S}_2)$ [19,22] lässt sich jedoch erkennen, dass ein einzelner η^5 -Ringligand keinen determinierenden Einfluss auf die Ringgröße des schwefelhaltigen Metallacyclus mehr ausübt.



(M = Co ; L = PMe_3 [16] ;
M = Rh ; L = PPh_3 [17])



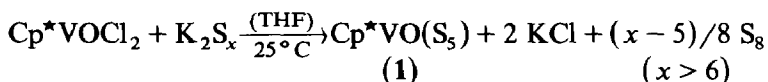
(M = Mn [22] ;
M = Re [19, 22])

Im folgenden wird die Synthese und Struktur des d^0 -Vanadium-oxo-Komplexes $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1) beschrieben, der einen Pentasulfido-Chelatliganden neben einem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ring enthält.

Ergebnisse und Diskussion

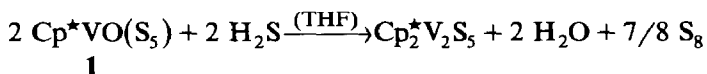
Präparative Untersuchungen

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-oxo-dichlorovanadium(V), Cp^*VOCl_2 , mit Kaliumpolysulfid entsteht der dunkelrote Komplex $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1).



Als Nebenprodukte wurden bei der Chromatographie an Kieselgel Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ (schwarz) [13] und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{OS}_3$ (orange) isoliert.

Der Pentasulfido-vanadium-Komplex $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1) findet sich (ebenso wie die orange Verbindung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{OS}_3$) auch unter den löslichen Nebenprodukten der Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ mit cyclo-Oktaschwefel in siedendem THF oder Toluol [23], bei der als Hauptprodukt der bekannte [13] schwarze Zweikernkomplex $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ entsteht. Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 bildet sich ebenfalls der Zweikernkomplex $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ neben elementarem Schwefel:



Bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1) mit SCl_2 wird die Ausgangsverbindung

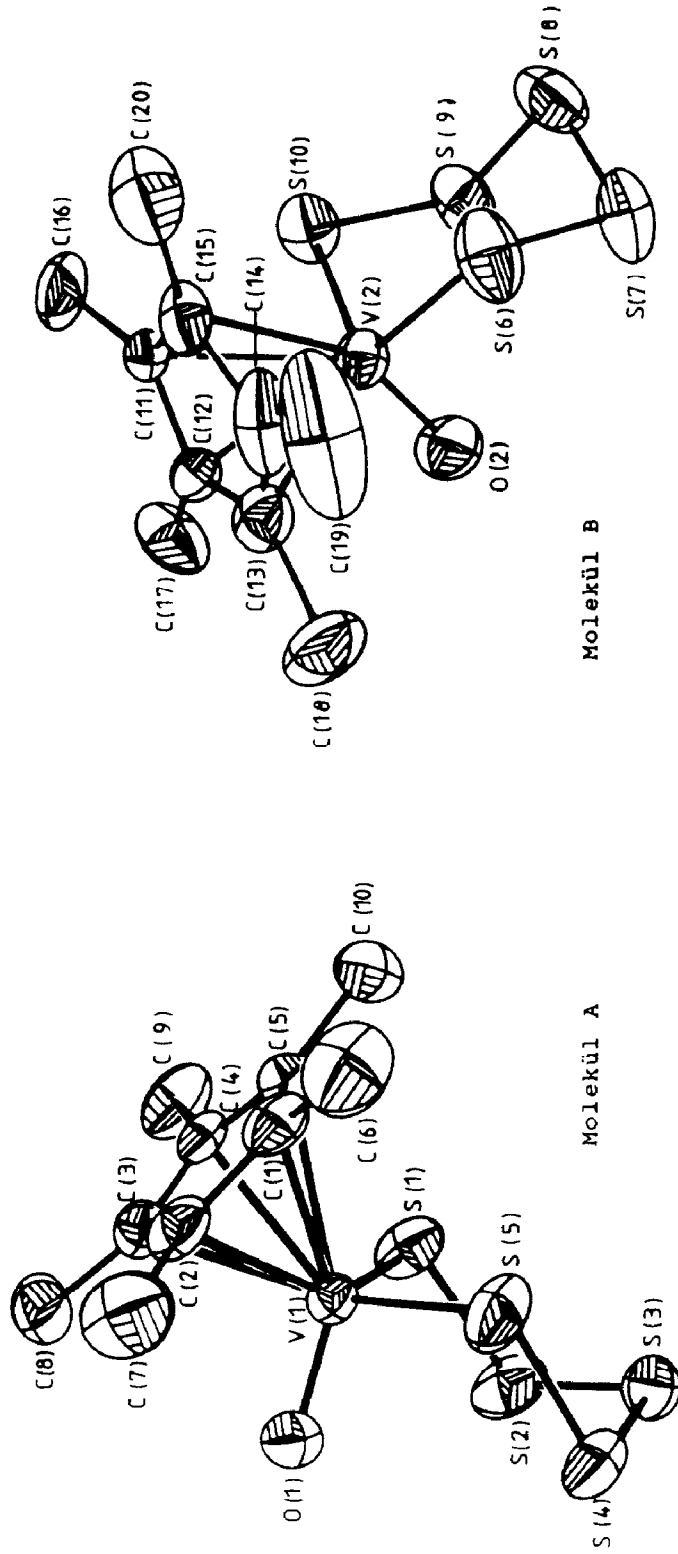


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (I).

Cp^*VOCl_2 zurückerhalten. Die Identifizierung der Vanadiumkomplexe ist anhand der ^{51}V -NMR-Spektren rasch und eindeutig möglich.

Der zu $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**) analoge Halbsandwich-Komplex mit unsubstituiertem Cyclopentadienylring, $\text{CpVO}(\text{S}_5)$, trat gelegentlich auf, wenn CpVOBr_2 mit Polysulfiden umgesetzt wurde. Er liess sich, im Gegensatz zu **1**, durch sein EI-Massenspektrum identifizieren. Die Bildung von $\text{CpVO}(\text{S}_5)$ war jedoch nicht reproduzierbar; als Hauptprodukt wird stets das schwarze, schwefel-verbrückte Produkt $\text{Cp}_2\text{V}_2\text{S}_5$ erhalten, das auch bei der direkten Reaktion von $\text{CpV}(\text{CO})_4$ mit Schwefel gebildet wird [24].

Im Gegensatz zu den paramagnetischen (d^1) Vanadocenderivaten $\text{Cp}_2\text{V}(\text{S}_5)$ und $\text{Cp}_2^*\text{V}(\text{S}_2)$, die formal Vanadium(IV) enthalten, leiten sich die Oxokomplexe $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**) und $\text{CpVO}(\text{S}_5)$ ebenso wie die Zweikernkomplexe des Typs $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{OS}_3$ von Vanadium(V) (d^0) ab und sind diamagnetisch.

Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**)

Die Halbsandwich-Verbindung $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen ($Z = 8$) (Fig. 1). In beiden Molekülen (A und B) liegt der sechsgliedrige Metallacyclus in der Sesselkonformation vor (Fig. 2), wobei der Oxoligand "axial" und der Pentamethylcyclopentadienylring "equatorial" am VS_5 -Sechsring stehen; (in $\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\text{S}_5)$ [16] nimmt umgekehrt der Cp-Ring die axiale, der dickere PMe_3 -Ligand die equatoriale Position ein). Die Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Moleküle von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**) sind in Tabelle 1 angegeben; Tabelle 2 enthält die Lageparameter in Bruchteilen der Elementarzelle.

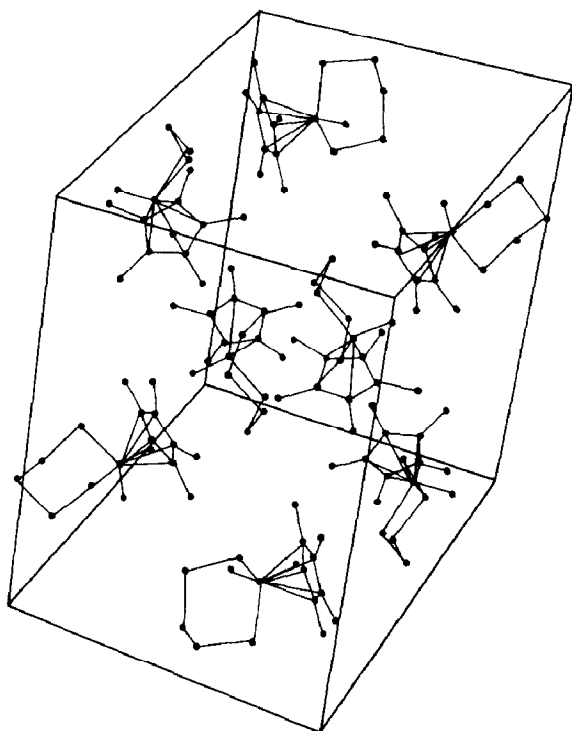


Fig. 2. Elementarzelle von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (**1**).

Tabelle 1

Durch Nichtwasserstoffatome definierte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel und Torsionswinkel (°) in Cp*VO(S₅) (I)

Molekül A	Molekül B
<i>Abstände (pm)</i>	
V(1)–O(1) 159.0(3)	V(2)–O(2) 158.5(4)
V(1)–S(1) 228.4(2)	V(2)–S(6) 228.4(2)
V(1)–S(5) 228.8(1)	V(2)–S(10) 228.8(2)
V(1)–C(1) 238.1(5)	V(2)–C(11) 239.0(4)
V(1)–C(2) 224.5(6)	V(2)–C(12) 224.6(4)
V(1)–C(3) 222.6(4)	V(2)–C(13) 223.1(6)
V(1)–C(4) 234.0(4)	V(2)–C(14) 234.0(6)
V(1)–C(5) 244.4(4)	V(2)–C(15) 245.2(6)
S(1)–S(2) 204.7(2)	S(6)–S(7) 204.8(3)
S(2)–S(3) 204.3(2)	S(7)–S(8) 203.8(2)
S(3)–S(4) 204.5(3)	S(8)–S(9) 203.8(2)
S(4)–S(5) 205.5(2)	S(9)–S(10) 205.1(2)
<i>Bindungswinkel (°)</i>	
S(1)–V(1)–S(5) 106.8(1)	S(6)–V(2)–S(10) 106.1(1)
S(1)–V(1)–O(1) 104.2(2)	S(6)–V(2)–O(2) 104.2(1)
S(5)–V(1)–O(1) 103.9(1)	S(10)–V(2)–O(2) 103.9(2)
S(1)–S(2)–S(3) 105.7(1)	S(6)–S(7)–S(8) 105.6(1)
S(2)–S(3)–S(4) 106.0(1)	S(7)–S(8)–S(9) 105.1(1)
S(3)–S(4)–S(5) 104.3(1)	S(8)–S(9)–S(10) 104.6(1)
<i>Torsionswinkel (°) im VS₅-Ring (vgl. [35])</i>	
V(1)–S(1)–S(2)–S(3) –67.9	V(2)–S(6)–S(7)–S(8) 69.3
S(1)–S(2)–S(3)–S(4) 78.6	S(6)–S(7)–S(8)–S(9) –79.4
S(2)–S(3)–S(4)–S(5) –79.9	S(7)–S(8)–S(9)–S(10) 80.1
S(3)–S(4)–S(5)–V(1) 70.3	S(8)–S(9)–S(10)–V(2) –70.8
S(4)–S(5)–V(1)–S(1) –64.9	S(9)–S(10)–V(2)–S(6) 65.1
S(5)–V(1)–S(1)–S(2) 63.5	S(10)–V(2)–S(6)–S(7) –64.1
<i>Winkel (°) zwischen den Ebenen</i>	
V(1), S(1), S(5)/S(1), S(2), S(4), S(5) 62.6	V(2), S(6), S(10)/S(6), S(7), S(9), S(10) 63.1
S(2), S(3), S(4)/S(1), S(2), S(4), S(5) 72.5	S(7), S(8), S(9)/S(6), S(7), S(9), S(10) 72.8
V(1), S(1), S(5)/S(2), S(3), S(4) 9.9	V(2), S(6), S(10)/S(7), S(8), S(9) 9.7
S(1), V(1), S(5)/Cp*(C(1)···C(5)) 38.4	S(6), V(2), S(10)/Cp*(C(11)···C(15)) 38.5
S(1), S(5), O(1)/Cp*(C(1)···C(5)) 2.5	S(6), S(10), O(2)/Cp*(C(11)···C(15)) 2.7

In Tabelle 3 sind die Strukturdaten der bisher röntgenographisch untersuchten Pentasulfido-Chelatkomplexe zusammengestellt, die zusätzlich Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden enthalten. Es fällt auf, dass die Metall–Schwefel Bindungsabstände bei den Halbsandwich-Komplexen CpCo(PMe₃)(S₅) (ca. 225 pm) und Cp*VO(S₅) (Mittelwert 228.6 pm) deutlich kürzer sind als in den Metallocenderivaten Cp₂Ti(S₅) (Bereich 240–245 pm) und Cp₂V(S₅) (Mittelwert 245.7 pm). Andererseits sind die Schwefel–Metall–Schwefel Winkel in den Halbsandwich-Verbindungen CpCo(PMe₃)(S₅) (98.8(1)°) und Cp*VO(S₅) (106.8(1) bzw. 106.1(1)°) signifikant grösser als bei den Metallocenderivaten. Die in Tabelle 3 angegebenen Strukturparameter können mit sterischen Gegebenheiten, insbesondere mit dem in der Reihe O, PMe₃, Cp, Cp* zunehmenden Raumanpruch der Nachbarliganden, erklärt werden. Ähnlich wie bei CpCo(PMe₃)(S₅) [16] ist auch

Tabelle 2

Lageparameter in Einheiten der Elementarzelle von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1)

Atom	x	y	z
V(1)	-0.2306(5)	0.6535(5)	0.1099(5)
O(1)	-0.2654(22)	0.5456(21)	0.0871(21)
V(2)	0.3935(5)	0.2636(6)	0.3634(5)
O(2)	0.4687(24)	0.1955(23)	0.3453(25)
S(1)	-0.1633(10)	0.6907(10)	0.0112(9)
S(2)	0.9235(11)	0.5735(11)	0.0218(10)
S(3)	0.0349(10)	0.5791(10)	0.1479(11)
S(4)	0.9749(10)	0.5301(10)	0.2322(10)
S(5)	-0.1020(10)	0.6451(10)	0.2489(8)
S(6)	0.4904(11)	0.3445(12)	0.4908(9)
S(7)	0.6085(11)	0.3812(13)	0.4630(11)
S(8)	0.5554(11)	0.4804(11)	0.3632(11)
S(9)	0.4828(11)	0.4037(11)	0.2488(10)
S(10)	0.3477(10)	0.3726(10)	0.2492(9)
C(1)	-0.2701(34)	0.7818(35)	0.1848(29)
C(2)	-0.3448(35)	0.7096(33)	0.1545(32)
C(3)	-0.3854(32)	0.7077(32)	0.0600(31)
C(4)	-0.3361(31)	0.7784(32)	0.0319(28)
C(5)	-0.2652(31)	0.8243(29)	0.1088(30)
C(6)	-0.2164(42)	0.8170(43)	0.2803(30)
C(7)	-0.3802(45)	0.6509(43)	0.2133(39)
C(8)	-0.4708(35)	0.6464(39)	-0.0013(38)
C(9)	-0.3652(39)	0.8096(39)	-0.0646(29)
C(10)	-0.1985(38)	0.9053(34)	0.1092(37)
C(11)	0.2175(29)	0.2652(32)	0.3149(28)
C(12)	0.2553(32)	0.1741(32)	0.3086(30)
C(13)	0.3153(34)	0.1438(38)	0.3967(37)
C(14)	0.3165(36)	0.2180(49)	0.4564(31)
C(15)	0.2549(35)	0.2926(38)	0.4051(35)
C(16)	0.1404(34)	0.3175(39)	0.2372(36)
C(17)	0.2303(42)	0.1165(38)	0.2245(36)
C(18)	0.3648(47)	0.0474(43)	0.4218(53)
C(19)	0.3626(46)	0.2131(67)	0.5577(31)
C(20)	0.2273(47)	0.3821(47)	0.4383(49)

bei $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1) die Ebene, die durch die direkt an das Metall gebundenen Atome definiert ist (S(1), S(5), O(1) bzw. S(6), S(10), O(2)), nahezu parallel zur Ebene des Cp^* -Liganden (Neigungswinkel 2.5 bzw. 2.7°).

Die S–S Bindungslängen, die SSS Bindungswinkel und die Torsionswinkel im VS_5 -Ring von $\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (1) lassen sich mit den entsprechenden Parametern des homocyclischen Sechsrings S_6 [25], der ebenfalls in der Sesselkonformation (Symmetrie D_{3d}) vorliegt, und mit denen des normalen kronenförmigen Achtrings $\alpha\text{-S}_8$ [26] (Symmetrie C_2) vergleichen [27].

	Bindungslänge S–S (pm)	Bindungswinkel SSS (°)	Torsionswinkel (°)
S_6 (–90° C)	206.8	102.6	73.8
$\text{Cp}^*\text{VO}(\text{S}_5)$ (25° C) (siehe Tabelle 1)	203.8–205.5	104.3–106.0	63.5–80.1
S_8 (25 und –173° C)	204.6–205.2	107.3–109.0	98.5

Tabelle 3

Pentasulfido-Chelatkomplexe

Komplex ^a	M-S (pm)	Winkel S-M-S (°)	Winkel der Flächennorma- len SMS/Cp ^(*) (°)	Winkel zwischen den beiden Nach- barliganden des S ₅ -Chelattrings ^b (°)	Ref.	
Cp ₂ Ti(S ₅) ^c	242.2(1)	94.6	32.4	ZTiZ	133.7	4
	244.8(1)		17.0			
	A 240.0(4)	95.4(1)	32.2	ZTiZ	132.7	5
	244.3(2)		16.9			
B	241.9(4)	94.6(1)	31.8	ZTiZ	132.7	5
	243.8(3)		16.8			
Cp ₂ V(S ₅)·1/2H ₂ O	245.0(2)	89.3(1)	27.7	ZVZ	134.1	5
	246.4(2)		16.8			
CpCo(PMe ₃)(S ₅)	224.8(2)	98.8(1)	58.6	ZCoP		16
	225.1					
Cp [*] VO(S ₅)	A 228.4(2)	106.8(1)	38.4	Z [*] VO	124.1	^d
	228.8(1)					
	B 228.4(2)	106.1(1)	38.5	Z [*] VO	124.4	^d
	228.8(2)					
Cp ₂ [*] Th(S ₅) ^a	276.8(4)	113.3(1)	–	Z [*] ThZ [*]	129.9	15

^a Alle hier aufgeführten Verbindungen ausser Cp₂^{*}Th(S₅) enthalten den sechsgliedrigen MS₅-Metallacyclus im Festkörper in der Sesselkonformation. ^b Mit Z bzw. Z^{*} werden die Zentren der Cyclopentadienyl-Ringliganden bezeichnet. ^c Die Röntgenstrukturanalysen von Cp₂Ti(S₅) [4,5] wurden an (unterschiedlichen) monoklinen Phase durchgeführt; die von Dahl und Mitarbeitern [5] untersuchte Probe enthält 2 unabhängige Moleküle A und B. ^d Diese Arbeit.

Die für Cp^{*}VO(S₅) (1) beobachteten Vanadium–Sauerstoff-Abstände (159.0(3) bzw. 158.5(4) pm bei den beiden kristallographisch unterschiedlichen Molekülen) entsprechen der Erwartung für eine V=O-Doppelbindung; ganz ähnliche Abstände sind für die terminalen Oxoliganden in den Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen Cp^{*}VOCl₂ (157.6(8) pm [28]) und [Cp^{*}VOCl]₂(μ-O) (158.9(3) pm [29]) beobachtet worden.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ar-Schutzgas in gut (über Na/K-Legierung) getrockneten und Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Der Ausgangskomplex Cp^{*}VOCl₂ wurde aus Cp^{*}V(CO)₄ durch Chlorierung in Gegenwart von Sauerstoff erhalten [29,30]; CpVOBr₂ wurde analog aus CpV(CO)₄ und Brom in Gegenwart von Sauerstoff dargestellt (vgl. [31]). Lösungen von Kaliumpolysulfid, K₂S_x, wurden durch Auflösen von "K₂S₅" [32] und Schwefel in THF hergestellt und direkt eingesetzt.

Umsetzung von Cp^{*}V(CO)₄ mit Kaliumpolysulfid-Lösung

Darstellung von Cp^{}VO(S₅) (I).* Eine Lösung von 155 mg (0.57 mmol) Cp^{*}VOCl₂ in 30 ml Pentan/THF (2/1) wurde bei Raumtemperatur im Laufe von 10 min zu einer Kaliumpolysulfid-Lösung zugetropft, die durch Auflösen von 175 mg (0.73 mmol) K₂S₅ und 400 mg (12.5 mmol) Schwefel in 180 ml THF erhalten worden war

(Verhältnis V/S ~ 1/22). Die Reaktionslösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) extrahiert. Die schwarze Extraktionslösung wurde auf eine mit Silicagel (Merck Kieselgel 60 GF₂₅₄) in Pentan gefüllte Chromatographiersäule (30 × 1 cm) gegeben. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) liessen sich Schwefel (S₈) und der schwarze Zweikernkomplex Cp^{*}₂V₂S₅ (δ(⁵¹V) + 596 ppm) auswaschen. Anschliessend wurde mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/4) eine rotviolette Zone eluiert, die im wesentlichen **1** enthielt. Diese Lösung wurde zur Trockne gebracht und das Rohprodukt **1** (wie zuvor) über Silicagel chromatographiert. Dabei konnte nach einem Vorlauf (Pentan/Toluol (1/1)) die rotviolette Hauptzone mit Pentan/Diethylether (2/1) so eluiert werden, dass das in geringen Mengen vorhandene Nebenprodukt Cp^{*}₂V₂OS₃ (δ(⁵¹V) + 1266 ppm) als orange Vorzone abgetrennt wurde. Der metallacyclische Komplex Cp^{*}VO(S₅) (**1**) lässt sich aus Diethylether kristallisieren; er ist in Pentan mässig, aber in polaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Ausbeute 85 mg (41%). Dunkelrote Kristalle, Schmp. 130 °C. (Gef.: C, 33.83; H, 4.36; S, 43.9. C₁₀H₁₅OS₅V (362.50) ber.: C, 33.13; H, 4.17; S, 44.23%).

IR (KBr): 961 cm⁻¹ (ν(V=O)). NMR (CDCl₃-Lösungen): δ(¹H) 2.18 ppm (Cp^{*}) bei Raumtemp.; δ(¹³C) 12.3 und 124.1 ppm (Cp^{*}) bei 0 °C; δ(⁵¹V) + 44 ppm (Δν_{1/2} 140 Hz) bei 15 °C.

Umsetzung von CpVOBr₂ mit Kaliumpolysulfid-Lösung

Bei den Reaktionen zwischen CpVOX₂ (X = Cl, Br) und Polysulfiden wie "K₂S₅" in THF-Lösung entsteht hauptsächlich schwarzes Cp₂V₂S₅ (δ(⁵¹V) + 407 ppm). In einigen Ansätzen liessen sich aus dem schwarzen Rückstand, der beim Abziehen des Solvens THF zurückbleibt, mit Chloroform geringe Mengen eines roten Produkts extrahieren, das über Silicagel (Elution mit CHCl₃) chromatographisch gereinigt und im EI-Massenspektrum als CpVO(S₅) identifiziert werden konnte: *m/e* 292 (rel. Intensität 54%) [CpVOS₅⁺ (M⁺)], 260 (2) [CpVOS₄⁺], 244 (2) [CpVS₄⁺], 228 (55) [CpVOS₃⁺], 212 (88) [CpVS₃⁺], 196 (28) [CpVOS₂⁺], 180 (30) [CpVS₂⁺], 164 (100) [CpVOS⁺], 148 (18) [CpVS⁺], 132 (49) [CpVO⁺], 116 (21) [CpV⁺]. (Das Massenspektrum zeigt auch die Fragmentierungsmuster von Cp₂V₂S₅ (*m/e* 362) und S₈ (*m/e* 256)). IR (KBr): 961 cm⁻¹ (ν(V=O)). ⁵¹V-NMR: δ -46 ppm (Δν_{1/2} 110 Hz) bei 15 °C.

Spektroskopische Messungen

Alle NMR-Spektren wurden in CDCl₃-Lösung an einem JEOL FX 90Q Spektrometer aufgenommen. Die ⁵¹V-Messungen wurden bei +15 °C durchgeführt und beziehen sich auf VOCl₃ als externen Standard. Für die Massenspektren stand ein Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 (Ionisierungsenergie 70 eV) mit SS300 Datensystem zur Verfügung.

Röntgenstrukturanalyse: Unregelmässiger dunkelroter Kristall (0.17 × 0.23 × 0.35 mm³), monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁵ - P2₁/a. Elementarzelle: *a* 1481.8(6), *b* 1399.7(5), *c* 1638.8(5) pm, β 144.50(3)° (aus 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen, 4° < 2θ < 27°), *V* = 3092.9 Å³, *Z* = 8, *M* = 2899.8. Empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans von 5 Reflexen, 3 < θ < 18), μ 13.02 cm⁻¹, *F*(000) = 1488, *d*_{röntg.} 1.56 g/cm³. Syntex R3, Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71073 Å), Graphitmonochromator, θ-2θ scans (*h* 0/21, *k* 0/20, *l* -24/24; 3 < 2θ < 60°), ca. 9000 Reflexe möglich, 2935 gemessene Reflexe mit *I* ≥ 2.0σ(*I*), davon 2806

unabhängige. Die Struktur wurde mittels direkter Methode gelöst [33], die Verfeinerung erfolgte für alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome wurden mit HFIX festgehalten [33]. $R = 0.034$, $R_w = 0.031$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$), Restelektronendichte $0.3 / -0.3 e/\text{\AA}^3$, shift/esd = $0.1(0.7)$, GOOF = 1.7 ($= [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [33]; die Atomformfaktoren wurden der Literatur [34] entnommen.

Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten sehr dankbar.

Literatur

- 1 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742.
- 2 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2548; E. Samuel und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) C17.
- 3 H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 272; H. Köpf und B. Block, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1504; H. Köpf, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1509; vgl. auch H. Köpf und W. Kahl, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C37.
- 4 E.F. Epstein und I. Bernal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 410; E.F. Epstein, I. Bernal und H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 229.
- 5 E.G. Muller, J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 91.
- 6 E.W. Abel, M. Booth und K.G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 75.
- 7 R. Steudel und R. Strauss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1775.
- 8 C.M. Bolinger und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3947; vgl. auch D.M. Giolando, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold und S.R. Wilson, *Organometallics*, 6 (1987) 667.
- 9 J.M. McCall und A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C37.
- 10 P.H. Bird, J.M. McCall, A. Shaver und U. Siriwardane, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 384.
- 11 H. Köpf, A. Wirl und W. Kahl, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 137.
- 12 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 184.
- 13 S.A. Koch und V. Chebolu, *Organometallics*, 2 (1983) 350.
- 14 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1551.
- 15 D.A. Wroblewski, D.T. Cromer, J.V. Ortiz, T.B. Rauchfuss, R.R. Ryan und A.P. Sattelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 174
- 16 Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 30.
- 17 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) 393.
- 18 A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245.
- 19 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 20 M. Herberhold, D. Reiner und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1000; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1343.
- 21 M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt und T. Debaerdemaker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1199.
- 22 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 35.
- 23 M. Herberhold und M. Kuhnlein, *Nouv. J. Chim.*, in Vorbereitung.
- 24 R.A. Schunn, C.J. Fritchie, Jr., und C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 892.
- 25 J. Steidel, J. Pickardt und R. Steudel, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1554.
- 26 P. Coppens, Y.W. Yang, R.H. Blessing, W.F. Cooper und F.K. Larsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 760.

- 27 R. Steudel, *Top. Curr. Chem.*, 102 (1983) 149.
- 28 F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin und P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 2165.
- 29 M. Herberhold, W. Kremnitz, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und K. Brunn, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1520.
- 30 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C21.
- 31 E.O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 701.
- 32 F. Fehér in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band I, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, S. 378.
- 33 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen, BRD, 1983.
- 34 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 35 F.H. Allen und D. Rogers, *Acta Cryst.*, B25 (1969) 1326.