

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) 259-274
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21118

Zweikernige Pentamethylcyclopentadienyl-Vanadium-Komplexe mit unterschiedlichen Chalkogenen im Brückensystem. ^{51}V NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen und Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$

Max Herberhold *, Markus Kuhnlein, Matthias Schrepfermann,

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth (B. R.D.)

Manfred L. Ziegler • und Bernd Nuber

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. Im Neuenheimer Feld 2 70, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Mai 1990)

Abstract

The reactions of the chalcogen-bridged pentamethylcyclopentadienyl-vanadium compounds $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (E-S (**2a**), Se (**2b**)), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (E = S (**3a**), Se (**3b**)) and $\text{Cp}_2^*\text{V}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ (**6**) with chalcogen donors such as polysulfide and polyselenide (of the approximate composition Na_2S_{22} and Na_2Se_5) in tetrahydrofuran solution have been used to prepare mixed binuclear complexes which may contain both sulfur and selenium in their chalcogenodivanadium framework. In addition to the complexes $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (**1**), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (**2**) and $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (**3**), oxo complexes $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (**4**) were also studied (E = sulfur or selenium in various S/Se combinations). Several mixed S/Se compounds such as $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_n$ ($n = 3$ (**2c**); 2 (**3c**)) and $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_n$ ($n = 3$ (**1d**); 2 (**2d**)) have been isolated, and the components of mixtures were identified by ^{51}V NMR spectroscopy and FD mass spectroscopy. The X-ray structure determinations of $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (**2d**) and $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (**4b**) indicate that the vanadium centres are triply bridged in both complexes and that a η^1 -diselenide bridge is present parallel to the V-V bond; the remaining two bridging positions are occupied by two sulfur atoms in **2d** and by a selenium and an oxygen atom in **4b**. The V-V bond lengths are 264.1(2) ppm in **2d** and 250.2(2) in **4b**.

Zusammenfassung

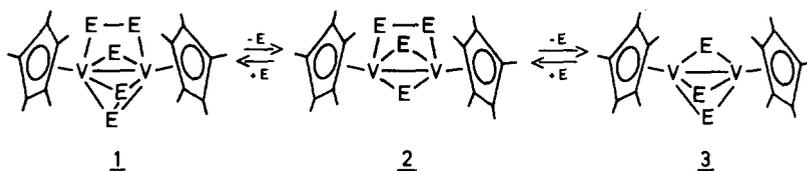
Die Reaktionen der chalcogen-verbrückten Pentamethylcyclopentadienylvanadium Verbindungen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (E = S (**2a**); Se (**2b**)), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (E = S (**3a**), Se

(3b)) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ (6) mit Chalkogen-Donatoren wie Polysulfid und Polyselenid (der ungefähren Zusammensetzung Na_2S_{22} bzw. Na_2Se_5) in Tetrahydrofuran-Lösung wurden dazu verwendet, gemischte Zweikern-Komplexe darzustellen, die sowohl Schwefel als auch Selen in ihrem Chalkogeno-divanadium-Gerüst enthalten können. Zusätzlich zu den Komplextypen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (2) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (3) wurden auch Oxo-Komplexe $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (4) untersucht (E = Schwefel oder Selen in verschiedenen S/Se-Kombinationen). Einige gemischte S/Se-Verbindungen wie $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_n$ ($n = 3$ (2c); 2 (3c)) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_n$ ($n = 3$ (1d); 2 (2d)) wurden isoliert, und die Komponenten in Gemischen wurden durch ^{51}V NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektroskopie identifiziert. Die Röntgen-Strukturbestimmungen an $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b) zeigen, daß die Vanadiumzentren in beiden Komplexen dreifach verbrückt sind und daß jeweils eine η^1 -Diselenid-Brücke parallel zum V-V Vektor vorliegt; die beiden restlichen Brückenpositionen werden in 2d durch zwei Schwefelatome, in 4b durch ein Selen- und ein Sauerstoffatom besetzt. Die V-V Bindungslängen betragen 264.1(2) ppm in 2d und 250.2(2) in 4b.

Einleitung

In einer früheren Mitteilung [1] haben wir über die thermische und photochemische Decarbonylierung der Halbsandwich-Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-tetracarbonylvanadium, $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$, in Gegenwart von elementarem Schwefel oder Selen berichtet. Dabei werden als Hauptprodukte zweikernige Komplexe des Typs $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (2) gebildet; als Nebenprodukte können Komplexe mit einer Oxobrücke, $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (4) (E = S oder Se) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4\text{O}$ (5) (E = S), isoliert werden [1].

Aus den chalkogenreichen Komplexen des Typs 1 und 2 lassen sich mit Tri(ⁿbutyl)phosphan Chalkogenliganden abstrahieren, wobei Trichalkogenid-Komplexe des Typs $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (3) entstehen. Die Eliminierung zweier Chalkogene aus dem Brückensystem der Pentachalkogenide $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1) verläuft stufenweise; die intermediär gebildeten Tetrachalkogenide 2 können im ^{51}V NMR-Spektrum als Zwischenstufen auf dem Weg zu den Trichalkogeniden 3 beobachtet werden (E = S oder Se).



Die umgekehrte Reaktion, der Einbau von Chalkogen in die Trichalkogenide 3, verläuft ebenfalls schrittweise über die Tetrachalkogenide 2 zu den thermodynamisch besonders stabilen Pentachalkogeniden $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1) (E = S, Se). Sowohl die Desulfurierung des Pentasulfids ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2\text{S}_5$ durch Tri(ⁿbutyl)phosphan als auch die Resulfurierung des so erhältlichen Tetrasulfids ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2\text{S}_4$ mit elementarem Schwefel wurde erstmals von Rauchfuss und Mitarbeiter [2] durchgeführt.

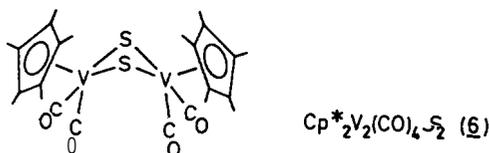
Komplextyp (E = S oder Se)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (2)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (3)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (4)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4\text{O}$ (5)
	1a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$	2a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4$	3a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3$	4a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$	5a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$
	1b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$	2b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4$	3b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$	4b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$	
	1c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_4$	2c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_3$	3c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2$	4c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2\text{O}$	
	1d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$	2d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$		4d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$	
	1e $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_2$	2e $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}$			
	1f $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4\text{S}$				

Schema 1. Bezeichnung der Komplexe.

Der Einbau von Chalkogen in Komplexe des Typs 3 und 2 bietet die Möglichkeit, gemischte Chalkogen-Komplexe aufzubauen. Im folgenden werden **Zweikernkomplexe** beschrieben, die gleichzeitig Schwefel und Selen im zentralen **Brückensystem** enthalten (Schema 1). Sie **ergänzen** die Kenntnisse **über die früher erwähnten** [1] Oxokomplexe des Typs 4 bzw. 5, in **denen** jeweils eine **Oxobrücke** vorliegt.

Über die Molekülstruktur der Pentachalkogenide $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (**1**) und der **Tetra-**chalkogenide $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ (**2**) bestehen keine Zweifel, nachdem die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2\text{E}_5$ (E = S [3], Se [4]) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr})_2\text{V}_2\text{E}_4$ [5] röntgenographisch untersucht **worden** sind. **Für** die Trichalkogenide (**3**) gibt es bisher kein röntgenstruktur-analytisch abgesichertes Beispiel; die spektroskopischen Daten stehen aber mit einem symmetrisch dreifach **verbrückten Trichalkogenido-divanadium-Geriät** **nicht** in Widerspruch.

Carbonylfreie Komplexe mit nur zwei Chalkogenbrücken sind **nicht** bekannt. **Bei** der Photolyse von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ in Gegenwart von H_2S sowie **bei** der Einwirkung von H_2S -Gas auf die substituierten Derivate $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3\text{L}$ (L = SMe_2 , MeCN) entsteht jedoch ein orangebraunes Produkt, dem versuchsweise Struktur **6** zugeordnet **worden** ist [6]:



Der gegen Verlust seiner CO-Liganden empfindliche Komplex **6** addiert Schwefel oder Selen unter Bildung der Komplextypen **3**, **4** und **5**.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Binschiebung **zusätzlicher** Chalkogenatome (E = S oder Se) in ein **bestehendes Chalkogeno-divanadium-Gerüst** sind zum Beispiel die Elemente Schwefel oder Selen selbst, die Chalkogenwasserstoffe H_2E (E = S, Se) oder wasserfreie Alkalipolychalkogenide **geeignet**. Die Verwendung der in organischen Solvenzien **löslichen** Polychalkogenide hat den Vorteil, **daß** die Chalkogenaddition unter **milden** Bedingungen (Raumtemperatur) **abläuft** und dadurch **konkurrierende Umlagerungen** und Chalkogenaustauschprozesse weitgehend unterdrückt werden **können**.

In aller Regel entstehen **bei** der Umsetzung von Komplexen des Typs **3**, **2** oder **1** **mit** den genannten Schwefel- bzw. Selenquellen **Gemische**, weil Additionen, **Substitutionen** und Umlagerungen nebeneinander verlaufen. So **lassen sich bei** der

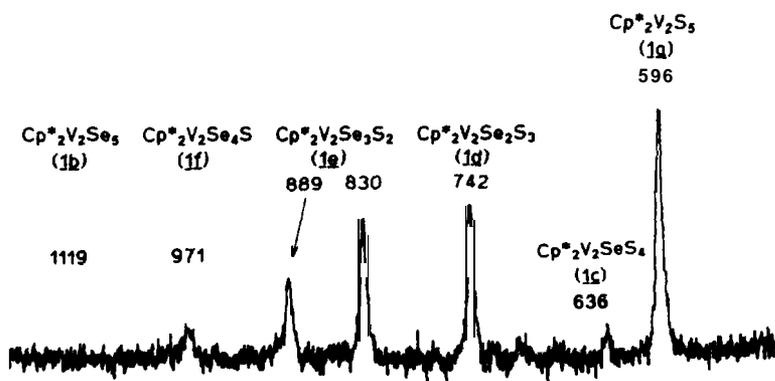


Fig. 1. ^{51}V NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$ (1b) mit H_2S -Gas in THF-Lösung.

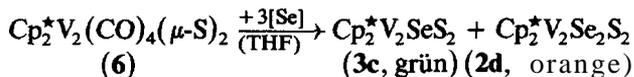
Behandlung einer THF-Lösung des Pentaselenids $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$ (1b) mit H_2S nacheinander **sämtliche** Selenatome des **Brückengerüsts** gegen Schwefelatome austauschen. Die Zwischenstufen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_m\text{S}_n$ ($m + n = 5$) (1c–f) auf dem Weg zum Pentasulfid $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ (1a) können im ^{51}V NMR-Spektrum beobachtet werden; ihre relativen Konzentrationen im Gemisch **hängen** von der Dauer der H_2S -Einwirkung ab. In Fig. 1 ist das ^{51}V NMR-Spektrum einer derartigen **Reaktionslösung** in einem **späteren Stadium** dargestellt, in dem die Ausgangsverbindung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$ (1b) **schon völlig** verschwunden ist.

Die Auftrennung solcher Gemische von Verbindungen desselben Komplexstyps ($\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1)) durch Säulenchromatographie an Silicagel gelang **nicht**, obwohl sich einzelne Komponenten in den verschiedenen Fraktionen anreichern. Eine **Identifizierung** der einzelnen Bestandteile ist **durch** kombinierte Anwendung von **FD-Massenspektroskopie** und ^{51}V NMR-Spektroskopie **möglich**.

Bei der Reaktion der chalcogen-kmeren Komplexstypen 2 und 3 mit **Chalcogen-Donatoren** **bei** Raumtemperatur kommt es bevorzugt zur Addition von Chalcogen, erst in zweiter Linie laufen **auch** S/Se-Austauschprozesse ab. Eine **chromatographische Trennung** der **Produkte** an Silicagel ist **möglich**, wenn sie verschiedenen Komplexstypen (1, 2 oder 3) **angehören**.

Trichalkogenid-Komplexe, $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (3)

Die "homoleptischen" Verbindungen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ ($\text{E} = \text{S}$ (3a), **Se** (3b)) wurden **durch** Chalcogenabstraktion mittels P^nBu_3 aus den entsprechenden Tetra- oder Pentachalkogenid-Komplexen, $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ ($\text{E} = \text{S}$ (2a), **Se** (2b)) bzw. $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ ($\text{E} = \text{S}$ (1a), **Se** (1b)), dargestellt [1]. Ein Gemisch von 1a, 2a und 3a entstand, wenn die Carbonylverbindung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ (6) mit elementarem Schwefel oder **Natriumpolysulfid** (der **ungefähren** Zusammensetzung Na_2S_{22}) umgesetzt wurde. Die **analoge** Reaktion von 6 mit Selen oder Natriumpolyselenid (der **ungefähren** Zusammensetzung Na_2Se_5) ergab zwei "**heteroleptische**" Komplexe, 2d und 3c, die **durch** Chromatographie **über** Silicagel **getrennt** und rein isoliert werden konnten:



Das gemischte Trichalkogenid $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2$ (3c) entstand **auch durch** Umsetzung von

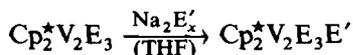
2d mit P^nBu_3 . Offenbar wird dabei selektiv ein Selenatom eliminiert; es gab keine Hinweise auf die Bildung von " $Cp_2^*V_2Se_2S$ ".

Tetrachalkogenid-Komplexe, $Cp_2^*V_2E_4$ (2)

Für die Darstellung der "homoleptischen" Verbindungen **2a,b** hat sich (anstelle der photo-induzierten CO-Eliminierung aus $Cp^*V(CO)_4$ in Gegenwart von Schwefel oder Selen [1]) die ergiebigere Umsetzung von Cp^*VCl_3 mit H_2S oder H_2Se als vorteilhaft erwiesen [7].

Der "heteroleptische" Komplex $Cp_2^*V_2Se_2S_2$ (**2d**) konnte am besten aus 6 und Na_2Se_3 erhalten werden; er kristallisiert aus $CH_2Cl_2/Hexan$ in Form oranger Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Durch Umsetzung der "homoleptischen" Trichalkogenide **3a,b** mit dem Polychalkogenid des jeweils anderen Chalkogens (S/Se) wurden auch die anderen beiden "heteroleptischen" Tetrachalkogenide, **2c** und **2e** zugänglich:

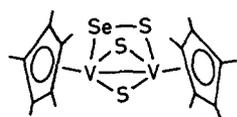


(**3a**: E = S; (**2c**: E = S, E' = Se;

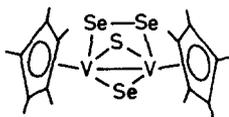
3b: E = Se) **2e**: E = Se, E' = S)

Bei der Reaktion von $Cp_2^*V_2S_3$ (**3a**) mit Na_2Se_3 entstanden neben dem gewünschten Hauptprodukt $Cp_2^*V_2SeS_3$ (**2c**) geringe Mengen an $Cp_2^*V_2Se_2S_3$ (**1d**) und $Cp_2^*V_2S_n$ (n = 4 (**2a**), 5 (**1a**)). Bei der komplementären Reaktion von $Cp_2^*V_2Se_3$ (**3b**) mit Na_2S_{22} ließ sich von den gewünschten Tetrachalkogeniden $Cp_2^*V_2Se_3S$ (**2e**) und $Cp_2^*V_2Se_2S_2$ (**2d**) ein Gemisch der "heteroleptischen" Pentachalkogenide **1d-f** abtrennen.

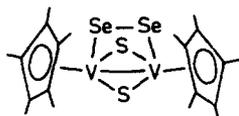
Während $Cp_2^*V_2Se_3S$ (**2e**) im 1H und ^{51}V NMR-Spektrum nur jeweils ein Signal zeigt, werden für $Cp_2^*V_2SeS_3$ (**2c**) jeweils zwei zusammengehörende Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 beobachtet. Dieser Befund führt zu folgenden Strukturvorschlägen, die mit der röntgenographisch gesicherten Struktur von $Cp_2^*V_2Se_2S_2$ (**2d**) gut zusammenpassen.



$Cp_2^*V_2SeS_3$ (**2c**)



$Cp_2^*V_2Se_3S$ (**2e**)



$Cp_2^*V_2Se_2S_2$ (**2d**)

Pentachalkogenid-Komplexe, $Cp_2^*V_2E_5(I)$

Die homoleptischen Verbindungen **1a,b** sind die stabilen Endprodukte der thermischen Umsetzung von $Cp^*V(CO)_4$ mit Schwefel oder Selen in siedendem Toluol [1]. Das Pentasulfid $Cp_2^*V_2S_5$ (**1a**) wurde **auch** durch Thermolyse von $Cp_2^*V(S_2)$ erhalten [8].

Sämtliche heteroleptischen Pentachalkogenide $Cp_2^*V_2Se_mS_n$ ($m = 1-4$; $m + n = 5$) (**1c-f**) entstanden **intermediär bei** der oben **erwähnten** Reaktion von $Cp_2^*V_2Se_5$ (**1b**) mit H_2S ; das Gemisch **ließ sich** jedoch nicht in die Einzelkomponenten trennen (vgl. Fig. 1). Zur gezielten Darstellung von **1c-f** **müssen** daher Aufbaureaktionen unter **milden** Bedingungen verwendet werden.

$Cp_2^*V_2Se_4$ (**1c**) wurde **bei** der Addition von Selen (unter Verwendung von Na_2Se_5) an $Cp_2^*V_2S_4$ (**2a**) neben $Cp_2^*V_2Se_2S_3$ (**1d**) erhalten. Das ^{51}V NMR-Spektrum zeigt für die Zusammensetzung **1c** insgesamt vier **Signale** (Tab. 1); offenbar werden mehrere Konstitutionsisomere gebildet, wie es entsprechend den verschiedenen **möglichen** Positionen des Selenatoms im Pentachalkogeno-divanadium-Gertist zu erwarten ist.

$Cp_2^*V_2Se_2S_3$ (**1d**) **ließ sich am besten** durch Reaktion von $Cp_2^*V_2S_3$ (**3a**) mit Polyselenid (Na_2Se_5) rein darstellen. Die Abtrennung von gleichzeitig gebildetem $Cp_2^*V_2Se_3$ (**2c**) bereitet keine Probleme.

$Cp_2^*V_2Se_3S_2$ (**1e**) konnte **bei** der komplementken Umsetzung von $Cp_2^*V_2Se_3$ (**3b**) mit Polysulfid (Na_2S_{22}) nur zusammen mit $Cp_2^*V_2Se_2S_3$ (**1d**) erhalten werden. Die Chromatographie der Pentachalkogenide an Silicagel ergab zwei Fraktionen, in **denen 1d** oder **1e** jeweils angereichert vorlag. **Nach** den NMR-Spektren (Tab. 1) tritt **1e** in Form von zwei **Isomeren** auf. Die Charakterisierung der $Cp_2^*V_2Se_3S_2$ -Fraktion (**1e**) durch ^{51}V NMR und FD-Massenspektren ist in Fig. 2 dargestellt.

$Cp_2^*V_2Se_4S$ (**1f**) **ließ sich** nicht durch Reaktion von $Cp_2^*V_2Se_4$ (**2b**) mit Sulfurierungsreagenzien gezielt darstellen, da es **rasch** zu Se/S Austauschprozessen kommt. Es liegt aber neben weiteren **Produkten** im Reaktionsgemisch vor, das **bei** der Einwirkung von H_2S auf $Cp_2^*V_2Se_3$ (**3b**) entsteht.

Komplexe mit Oxobrücke, $Cp_2^*V_2E_3O$ (**4**) und $Cp_2^*V_2S_4O$ (**5a**)

Bei der thermischen Decarbonylierung von $Cp^*V(CO)_4$ in siedendem Toluol in Gegenwart von Schwefel entstehen neben dem Hauptprodukt $Cp_2^*V_2S_5$ (**1a**) und $Cp_2^*V_2S_4$ (**2a**) **auch** sauerstoffbaltige Nebenprodukte [1]: **Während** der einkemige Komplex $Cp^*VO(S_2)$ einen terminalen Oxoliganden besitzt [9], enthalten die **zwei-**kemigen Produkte $Cp_2^*V_2S_3O$ (**4a**) und $Cp_2^*V_2S_4O$ (**5a**) den Sauerstoff jeweils in einer Brückenposition. **Bei** der **analogen** Reaktion in Gegenwart von Selen konnte **allerdings** nur $Cp_2^*V_2Se_3O$ (**4b**) isoliert werden. Die Oxokomplexe **4a** und **4b** traten **auch** als Nebenprodukte der Umsetzung von Cp^*VCl_3 mit H_2S bzw. H_2Se auf, die zu $Cp_2^*V_2E_4$ (**2a,b**) **führt** [7].

Die gemischten Schwefel/Selen-Komplexe $Cp_2^*V_2Se_2SO$ (**4c**) und $Cp_2^*V_2Se_2SO$ (**4d**) konnten durch Austauschprozesse erhalten werden: **Wenn** eine THF-Lösung von $Cp_2^*V_2Se_3O$ (**4b**) mit H_2S **gesättigt** und 1-2 Tage **bei** Raumtemperatur in H_2S -Atmosphäre **gerührt** wurde, enthielt die Reaktionsmischung alle Komplexe der Reihe **4a-d**. Alle vier Komplexe **4a-d** wurden **auch bei** der Umsetzung von $Cp_2^*V_2Se_3$ (**3b**) mit nicht getrocknetem, O_2 -haltigem H_2S gebildet. **4d** scheint **be-**vorzugt zu entstehen.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten

Komplex	Farbe (ii festen Zustand)	Molekülion ^a m/e	NMR-Spektren		$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	IR-Spektren $\nu(\text{V-O-V})$ cm^{-1}
			$\delta(^{51}\text{V})$ (ppm)	$[\Delta\nu_{1/2}]$ (Hz)			
1a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$	schwarz	532	5 %	13851	2.23	117.8; 13.0	
1b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$	d'grün	772	1119	12701	2.29	117.1; 14.5	
1c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4$	580 *	580 *	636	[230]	2.24	117.8; 13.2	
				[300]			
			(677,726)		2.22	117.8; 13.0	
1d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$	schwarz	628 *	742	12501	2.26	117.9; 13.2	
1e $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_2$		676 *	830	12701	2.26	117.5; 13.3	
1f $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4\text{S}$	724 *	724 *	889	[250]	2.28	117.9; 13.6	
				[260]			
2a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4$	orange	500	5141	[635]	2.23	119.4; 12.6	
2b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4$	orange	692	2139	[510]	2.28	117.1; 14.2	
2c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_3$	orange	548 *	1585	[620] ^b	2.22	119.0; 12.7	
				[900] ^b			
2d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$	orange	596 *	1654	[690]	2.27	119.3; 12.4	
2e $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}$	orange	644 *	1704	[570]	2.15	117.9; 12.6	
			1912		2.28	118.9; 13.2	
3a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3$	d'rot	468	1630	[1550]	2.14	117.9; 12.3	
3b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$	grün	612	2205	[1200]	2.19	117.9; 13.5	
3c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$	grün	516	1823	[1500]	2.15	117.9; 12.6	
4a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_2\text{O}$	orange	484	1266	[570]	2.16	119.3; 11.5	753
4b $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}$	orange	628	1647	[720]	2.19	118.8; 12.2	751
4c $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$		532 *	1339				
4d $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$	orange	580 *	1456	[590]	2.19	119.0; 11.8	755
5a $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$	grün	516	498	[410]	2.11	119.5; 12.4	732

^a Von allen Komplexen bzw. Komplexgemischen wurden EI-Massenspektren, von den mit * bezeichneten auch FD-Massenspektren aufgenommen. Die Massen beziehen sich auf die Isotope ⁵¹V, ³²S und ⁸⁰Se; bei Selen-reichen Spezies entspricht die angegebene Masse nicht dem intensivsten Signal des Isotopenmusters. ^b Die Halbwertsbreiten konnten wegen der Signallage und -form nicht exakt ermittelt werden.

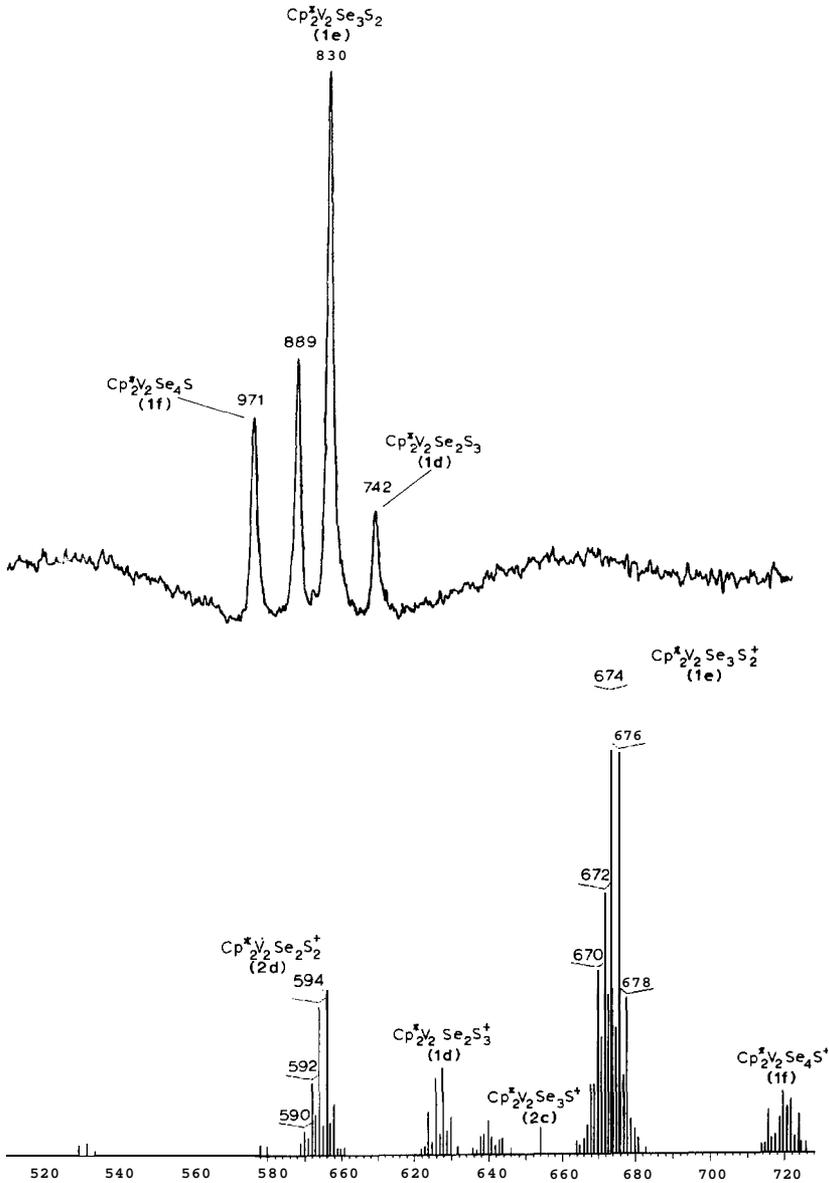


Fig. 2. ^{51}V NMR-Spektren und FD-Massenspektrum von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ (1e).

Die Herkunft des verbrückenden Sauerstoffatoms ist nicht eindeutig geklärt. Während bei der Bildung von **4c** und **4d** aus $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3$ (**3b**) offenbar externe Quellen (Luft, Wasser) in Anspruch genommen werden, könnte bei der Thermolyse von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ in Gegenwart von Schwefel oder Selen in gut getrocknetem Toluol der Brückensauerstoff aus den Carbonylgruppen kommen. So wurde die Bildung von **4a,b** und **5** durch Zugabe von Wasser oder Luft unterdrückt, nicht gefördert. Bei der analogen thermischen Sulfurierung von $\text{Cp}'\text{V}(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}' = \eta^5-$

Methylcyclopentadienyl) wurden die entsprechenden Oxokomplexe $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$ bzw. bei der Selenierung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ erhalten [7]. Die Oxokomplexe lagen immer schon vor der Chromatographie im Reaktionsgemisch vor.

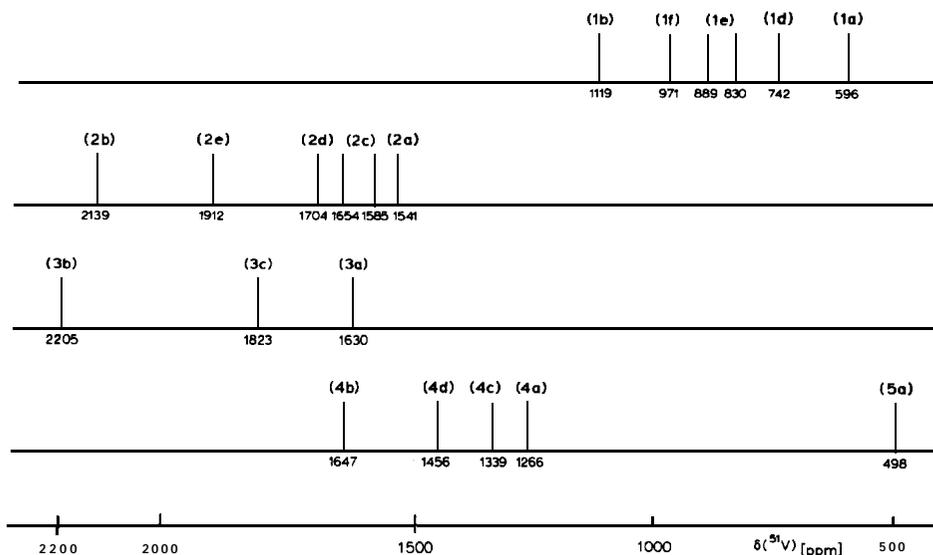
Es war bisher nicht möglich, Komplexe des Typs $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (4) durch Addition eines Chalkogenatoms in Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4\text{O}$ (5) umzuwandeln. Auch die Versuche, aus den Komplexen **4a–d** mit Hilfe von P^nBu_3 ein Schwefel- oder Selenatom zu abstrahieren, waren nicht erfolgreich: Komplexe des Typs " $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_2\text{O}$ " sind bisher nicht bekannt. Bemerkenswert ist auch, daß bisher keine Zweikern-Komplexe gefunden wurden, die mehr als eine einzige Oxobrücke zwischen den Vanadiumzentren enthalten. Alle bisher beschriebenen Mehrkernkomplexe des Cp^*V -Fragments mit Oxoliganden (wie $[\text{Cp}^*\text{VOCl}]_2(\mu\text{-O})$ [10], $[\text{Cp}^*\text{VO}]_2(\mu\text{-O})$ [11], $[\text{Cp}^*\text{VI}_2]_2(\mu\text{-O})$ [11], $[\text{Cp}^*\text{VO}]_2(\mu\text{-O})(\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ [12], $[\text{Cp}^*\text{VO}]_3(\mu\text{-O})_3$ [13], $[\text{Cp}^*\text{VCl}]_4(\mu\text{-O})_4$ [11] oder $[\text{Cp}^*\text{V}]_4(\mu\text{-O})_6$ [14]) enthalten stets nur eine einzige Oxobrücke zwischen zwei Metallatomen. (Eine gute Übersicht über Cyclopentadienylmetall-oxo-Komplexe wurde von Bottomley und Sutin [15] gegeben.)

Einige zweikernige Tellurkomplexe mit Oxobrücke konnten ebenfalls erhalten werden. Bei der Einwirkung von Tellur auf eine Lösung des kinetisch labilen Dimethylsulfan-Komplexes $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)$, der bei der Photolyse von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ in Gegenwart von SMe_2 gebildet wird [6], entstand die tiefgrüne Tellurverbindung $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (analog zu **4b**), die mit H_2S zu $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ (analog **2d**) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (analog **4d**) weiterreagierte [7]. Die Photolyse von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ in THF-Lösung in Gegenwart von elementarem Schwefel ergab unter Abspaltung sämtlicher Telluratome hauptsächlich $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (**4a**) sowie wenig $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$ (**5a**), das seinerseits mit P^nBu_3 zu $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (**4a**) desulfuriert werden kann.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Die ^{51}V NMR-Spektroskopie ist in besonderem Maße geeignet, die einzelnen Komplexe zu charakterisieren und in Gemischen zu identifizieren. Tabelle 1 enthält die chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ sowie die Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ der Vanadiumsignale, die in der Reihe der Komplextypen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ (1, 200–400 Hz), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_4$ und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (2 bzw. 4, 500–700 Hz) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$ (3, 1200–1600 Hz) stark zunehmen. Die ^1H und ^{13}C NMR-Daten der Cp^* -Ringliganden sind für die Charakterisierung der Komplexe von untergeordneter Bedeutung. In den IR-Spektren der Oxokomplexe **4a–d** und **5a** lassen sich die intensiven, breiten Absorptionen $\gamma(\text{V-O-V})$ der Oxobrücke im Bereich von 760–730 cm^{-1} eindeutig zuordnen. Die Anwesenheit terminaler Oxoliganden ($\nu(\text{V=O}) \approx 960 \text{ cm}^{-1}$) kann ausgeschlossen werden.

Obwohl die EI-Massenspektren stets das Molekülion (wenn auch oft nur mit geringer Intensität) enthalten, können sie nicht zur eindeutigen Bestimmung der Molekülmasse verwendet werden, weil in der Ionenquelle bereits Chalkogenübertragungen und Umlagerungen ablaufen. So werden häufig die Molekülionen und Fragmente dreikerniger Komplexe beobachtet. Es wurden daher zusätzlich Felddesorptions-Massenspektren aufgenommen, die auch die Zusammensetzung von Gemischen gut widerspiegeln. Als Beispiel sind in Fig. 2 das ^{51}V NMR-Spektrum und das FD-Massenspektrum eines Pentachalkogenid-Reaktionsgemisches angegeben, das durch Sulfurierung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$ (**3b**) entstanden war und nach chromatographischer Anreicherung—hauptsächlich $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ (**1e**) enthalten sollte.



Schema 2. Chemische Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$ der zweikernigen Bis(pentamethylcyclopentadienyl-vanadium)-Komplexe mit Sulfido- und Selenido-Brücken.

Das FD-Massenspektrum zeigt neben dem erwarteten Molekülion von **1e** (m/e 674) noch die weniger intensiven Molekülionen der beiden Nebenprodukte $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4\text{S}$ (**1f**, m/e 720) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ (**1d**, m/e 628), alle mit der korrekten Isotopenverteilung entsprechend der Zahl ihrer Selenatome. Die Signalgruppen bei m/e 594 und 640 lassen sich als Tetrachalkogenid-Fragmentationen interpretieren, die durch Selen-Abspaltung (m/e 80) aus den Molekülionen von **1e** und **1f** gebildet werden. Das ^{51}V NMR-Spektrum des Gemischs steht mit dem FD-Massenspektrum in Einklang. Da die ^{51}V NMR-chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ der Nebenprodukte **1d** (742 ppm) und **1f** (971 ppm) aus anderen Umsetzungen bekannt waren, blieben für den Zwischenbereich des Hauptprodukts $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ (**1e**) die beiden Signale bei 889 und 830 ppm. Offensichtlich liegt **1e** in Form von zwei Isomeren vor, von denen mindestens eines (das bei 830 ppm) eine relativ zur V–V-Achse symmetrische Verteilung der Chalkogenid-Liganden aufweist. Diese Informationen reichen allerdings für eine eindeutige Strukturfestlegung der beiden Isomeren von **1e** nicht aus.

In Schema 2 ist vergleichend dargestellt, daß die chemische Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$ sehr empfindlich von der Struktur des Zweikernkomplexes und von der Natur der im Brückensystem vorliegenden Chalkogene abhängt. Es gelten zwei Regeln:

1. Je weniger Chalkogenatome zur Verbrückung der beiden Vanadiumzentren verwendet werden, bei umso tieferem Feld liegt das Vanadiumsignal:

$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_5$ (1a) 596	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$ (1b) 1119	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$ (5a) 498
$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4$ (2a) 1541	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4$ (2b) 2139	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (4a) 1266
$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3$ (3a) 1630	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$ (3b) 2205	

2. Je mehr leichte Chalkogene **durch** schwerere Homologe ersetzt werden, **bei** umso tieferem Feld liegt das Vanadiumsignal:

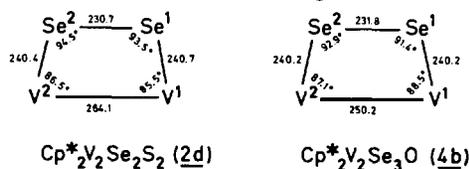
$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (4a)	1266	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (4a)	1266
$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b)	1647	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2\text{O}$	1339
$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$	2240	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$	1456
		$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$	1759

Innerhalb der vier Reihen $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{5-n}$ (**1**), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{4-n}$ (**2**), $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{3-n}$ (**3**) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{3-n}\text{O}$ (**4**) ordnen sich die $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte der “heteroleptischen” Komplexe, die sowohl Selen als auch Schwefel enthalten, ziemlich **regelmäßig** zwischen die der “homoleptischen” Endglieder ein (Schema 2). Die sehr starke Zunahme der Entschirmung des ^{51}V -Kerns in der Reihe $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ wurde **auch bei Festkörper-NMR-Messungen** an temken Halbleitem M_3VE_4 ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Cu}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet [16].

Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (**2d**) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (**4b**)

Beide Verbindungen kristallisieren mit jeweils vier Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle. Die **Moleküle** von **2d** und **4b** besitzen analoge Strukturen mit einem zur V-V **Achse** parallelen η^1 -**Se₂** Brückenliganden. Die beiden restlichen Chalkogene bilden jeweils eine einfache η^1 -**E Brücke** (Fig. 3). Tabelle 2 enthält wichtige **Bindungsabstände** und **-winkel**. Die V-Se und V-S **Abstände** liegen in derselben **Größenordnung** wie in vergleichbaren Zweikernkomplexen [3–5], **bei denen** Mehrfachbindungsanteile angenommen werden. Die V-O **Abstände** in **4b** (Mittelwert 181.3 pm) entsprechen Einfachbindungen, wie sie **bei O-verbrückten** Komplexen generell gefunden werden (vgl. [10,15]). Der V-V Abstand variiert **bei** den beiden Tetrachalkogeniden von 250.2(2) pm ($\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (**4b**)) bis 264.1(2) pm ($\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (**2d**)); vgl. $(\text{C}_5\text{H}_4^i\text{Pr})_2\text{V}_2\text{S}_4$ (261.0(1) pm [5]); für die **Bis(methylcyclopentadienylvanadium)pentachalkogenide** $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_5$ wurden 265.8(1) ($\text{E} = \text{S}$ [3]) und 277.9(4) ($\text{E} = \text{Se}$ [4]), für $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-S})_2$ 282.9(3) pm [17] gefunden.

Der η^1 -**Se₂** Brückenligand in **2d** und **4b** bildet mit der V-V **Achse** ein nahezu rechteckiges Trapez, **bei** dem die Winkel an den Vanadium-Ecken etwas kleiner, die an den Selen-Ecken etwas **größer** sind als 90° .



Die Winkel an den η^1 -**E** Liganden in **2d** und **4b** sind durchwegs spitz und **um** so kleiner, je **größer** das Chalkogen ist.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in **Argon-gesättigten** Solvenzien **durchgeführt**, die vorher gut getrocknet **worden waren** (Toluol, THF und **Pentan** über Na/K-Legierung, Methylchlorid **über** P_4O_{10}). Schwefelwasserstoff war ein

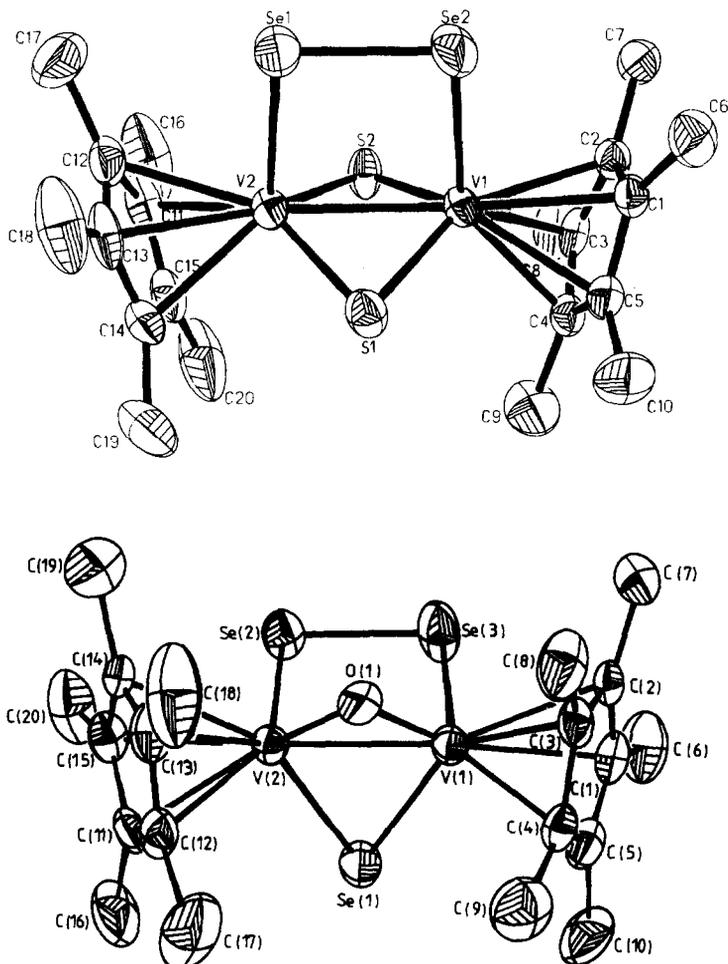


Fig. 3. Struktur von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (**2d**) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (**4b**).

Handelsprodukt (Linde), das direkt verwendet wurde. Selenwasserstoff ließ sich in situ durch Hydrolyse von Al_2Se_3 mit argongesättigtem Wasser erzeugen. Die wasserfreien Polychalkogenide der Zusammensetzung " Na_2S_{22} " und " Na_2Se_5 " wurden in Analogie zu der für die Darstellung von Na_2S_2 und Na_2Se_2 in flüssigem Ammoniak beschriebenen Methode [18] durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel bzw. Selen erhalten.

Zur Säulenchromatographie wurde ausgeheiztes und mit Schutzgas beladenes Silicagel (Kieselgel 60, Merck) als Pentanaufschimmung in die wassergekühlte (15°C) Säule eingeschwemmt.

Die Darstellung der "homoleptischen" Verbindungen **1a,b**, **2a,b** und **3a,b** sowie der Oxokomplexe **4a,b** und **5a** wurde bereits beschrieben [1], Beispiele für Chalkogeneliminierung mit Hilfe von Tri(ⁿbutyl)phosphan ("Abbaureaktionen") sind ebenfalls in Ref. [1] angegeben.

Darstellung "heteroleptischer" Schwefel / Selen-verbrückter Zweikern-Komplexe (Chalkogenaddition)

(1) Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-S})_2$ (6) mit Polyselenid

Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) 6 und 210 mg (0.47 mmol) Na_2Se_5 in 20 ml THF wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Edukts 6 im IR-Spektrum verschwunden waren. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne gebracht und ein Dichlormethan-Extrakt über Kieselgel chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	gelb	Pentan/ CH_2Cl_2 (8 : 1)	$\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$
II	orange	Pentan/ CH_2Cl_2 (5 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d), 56 mg (52%)
III	grün	Pentan/ CH_2Cl_2 (4 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2$ (3c), 8 mg (9%)

$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d), gef.: C 40.11, H 5.05, Se 25.6, S 12.0. ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}_2\text{S}_2\text{V}_2$ (594.39)
ber.: C 40.41, H 5.09, Se 26.57, S 10.79%.

$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_2$ (3c), gef.: C 46.49, H 5.81, Se 15.7, S 11.9. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SeS}_2\text{V}_2$ (515.43)
ber.: C 46.61, H 5.87, Se 15.32, S 12.44%.

(I) Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_3$ (3a) mit Polyselenid

Es wurden 43 mg (0.09 mmol) 3a mit 100 mg (0.22 mmol) Na_2Se_5 in 15 ml THF 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b)

$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d)		$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b)	
<i>Bindungsabstände</i>			
V(1)-V(2)	264.1(2)	V(1)-V(2)	250.2(2)
V(1)-S(1)	223.2(3)	V(1)-O(1)	181.7(4)
V(1)-S(2)	223.1(2)	V(1)-Se(3)	235.3(1)
V(2)-S(1)	223.1(2)	V(2)-O(1)	180.9(4)
V(2)-S(2)	223.5(3)	V(2)-Se(3)	235.1(1)
V(1)-Se(1)	240.7(2)	V(1)-Se(1)	240.2(1)
V(2)-Se(2)	240.4(2)	V(2)-Se(2)	240.2(1)
Se(1)-Se(2)	230.7(1)	Se(1)-Se(2)	231.8(1)
<i>Bindungswinkel</i>			
V(1)-S(1)-V(2)	72.6(1)	V(1)-O(1)-V(2)	87.3(2)
V(1)-S(2)-V(2)	72.5(1)	V(1)-Se(3)-V(2)	64.3(0)
V(1)-Se(1)-Se(2)	93.5(1)	V(1)-Se(1)-Se(2)	91.4(0)
V(2)-Se(2)-Se(1)	94.5(1)	V(2)-Se(2)-Se(1)	92.9(0)
Se(1)-V(1)-V(2)	85.5(1)	Se(1)-V(1)-V(2)	88.5(1)
Se(2)-V(2)-V(1)	86.5(1)	Se(2)-V(2)-V(1)	87.1(1)
S(1)-V(1)-Se(1)	101.6(1)	O(1)-V(1)-Se(1)	103.5(2)
S(1)-V(2)-Se(2)	101.6(1)	O(1)-V(2)-Se(2)	103.3(1)
S(2)-V(1)-Se(1)	100.6(1)	Se(3)-V(1)-Se(1)	102.9(1)
S(2)-V(2)-Se(2)	101.8(1)	Se(3)-V(2)-Se(2)	101.2(0)
S(1)-V(1)-S(2)	100.7(1)	O(1)-V(1)-Se(1)	97.0(1)
S(1)-V(2)-S(2)	100.6(1)	O(1)-V(2)-Se(1)	97.3(2)

gebracht, der **Rückstand** in 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und der Extrakt **chromatographiert**:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	gelb-orange	Pentan / CH_2Cl_2 (3 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{SeS}_3$ (2c) + wenig 2a
II	schwarz	Pentan / CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ (1d) + wenig 1a

(3) *Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$ (**3b**) mit Polysulfid*

In 10 ml THF wurden 90 mg (0.15 mmol) **3b** und 150 mg (0.20 mmol) Na_2S_{22} **gelöst**. Die **Lösung** wurde 30 min bei 25 °C gertührt, dann zur Trockne gebracht und das Produktgemisch als CH_2Cl_2 -**Extrakt** chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan / CH_2Cl_2 (3 : 2)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}$ (2e) + $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (M)
II	schwarz	Pentan / CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{5-n}$ (n = 2 (1d), 3 (1e), 4 (1f))

Erneute Chromatographie der Fraktion II (Elution mit $\text{Pentan}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1)) **führte** zur Anreicherung von **1d** bzw. **1e** in den verschiedenen Zonen.

(4) *Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$ (**3b**) mit H_2S*

Durch eine **Lösung** von 100 mg (0.16 mmol) **3b** in 15 ml THF wurde 20 sec lang ein H_2S -**Strom** geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage unter H_2S -**Atmosphäre** gertührt und dann zur Trockne gebracht. Der **Rückstand** wurde in 5 ml Toluol aufgenommen. Die Saulenchromatographie an Silicagel ergab:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan /Toluol (3 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}$ (2e) + wenig 2d
II	grün	Pentan /Toluol (3 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3$ (1b) + $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4\text{S}$ (1f)
III	schwarz	Pentan /Toluol (1 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_n\text{S}_{5-n}$ (n = 0 (1a), 1 (1c), 2 (1d), 3 (1e))
IV	orange	CH_2Cl_2	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$ (4d) + wenig 4a , 4b und 4c

(5) *Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4$ (**2a**) mit Polyselenid*

Eine THF-**Lösung** (15 ml) von 70 mg (0.14 mmol) **2a** und 75 mg (0.17 mmol) Na_2Se_5 wurde 1 Tag gertührt. **Dann** wurde das Solvens abgezogen, der **Rückstand** mit CH_2Cl_2 extrahiert und die CH_2Cl_2 -**Lösung über** eine mit Kieselgel/Pentan gefüllte **Säule** in zwei Fraktionen aufgetrennt:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan / CH_2Cl_2 (3 : 2)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{S}_4$ (2a)
II	schwarz	Pentan / CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ (1d) + wenig 1c und 1a

(6) *Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_4$ (**2b**) mit Polysulfid*

Es wurden 90 mg (0.13 mmol) **2b** mit 100 mg (0.13 mmol) Na_2S_{22} in 20 ml THF **gelöst**. **Nach** **zweitägigem Rühren** wurde ein Methylchlorid-Extrakt hergestellt und chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan / CH_2Cl_2 (3 : 2)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d) + wenig 2c und 2a
II	schwarz	Pentan / CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ (1d) + wenig 1c und 1a

Tabelle 3

Kristallographische Daten für 2d und 4b

	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d)	$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b)
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Se}_2\text{V}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{OSe}_3\text{V}_2$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n C_2^5$	$P2_1/n C_2^5$
<i>a</i> (pm)	825.0(6)	1193.2(2)
<i>b</i> (pm)	1973.0(2)	1472.0(4)
<i>c</i> (pm)	1487.0(1)	1430.1(3)
β (°)	99.43(6)	104.48(2)
<i>V</i> (pm ³)	2387.72×10^2	$2321.9 \sim 10^2$
<i>Z</i>	4	4
ρ (g/cm ³)	1.65	1.789
μ (Mo- K_α) (cm ⁻¹)	50	53.5
Gerät	AED II	AED II
Scan modus	ω	ω
Meßbereich	$3 < 2\theta < 60^\circ$	$3 < 2\theta < 60^\circ$
vermessene Reflexe		2488
unabhängige Reflexe	2653	2404
($I > 2.5 \sigma(I)$)		
<i>R</i>	4.6	4.3
<i>R_w</i>	3.8	3.4

Tabelle 4

Lageparameter der Atome in $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d) und $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b) in Bruchteilen der Elementarzelle ($\times 10^{-4}$)

$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d)				$\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b)			
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Se(1)	7238(2)	2878(1)	7371(1)	Se(1)	5541(1)	6814(1)	3508(11)
Se(2)	6273(2)	2036(1)	8221(1)	Se(2)	4273(1 j)	7662(1 j)	4209(1 j)
S(1)	5892(3)	1471(1)	5898(1)	Se(3)	570(1)	5578(1)	7731(1)
S(2)	9694(3)	1403(1)	7245(1)	O(1)	3445(4)	7879(3)	1821(3)
V(1)	7072(2)	1141(1)	7287(1)	V(1)	5083(1)	7757(1)	2093(1)
V(2)	8133(2)	2106(1)	6298(1)	V(2)	3679(1)	8651(1)	2835(1)
C(1)	5427(11)	503(4)	8119(5)	C(1)	6704(6)	7035(5)	1629(5)
C(2)	7114(11)	394(4)	8522(5)	C(2)	5640(6)	6492(5)	1289(5)
C(3)	7933(11)	90(3)	7861(6)	C(3)	4770(6)	7026(5)	631(5)
C(4)	6733(11)	6(3)	7049(5)	C(4)	5294(7)	7897(5)	574(5)
C(5)	5190(11)	247(4)	7228(5)	C(5)	6487(6)	7892(5)	1174(5)
C(6)	4071(10)	725(4)	8625(5)	C(6)	7858(7)	6723(7)	2287(6)
C(7)	7836(11)	532(3)	9509(5)	C(7)	5498(8)	5515(5)	1536(6)
C(8)	9699(11)	-174(4)	7999(6)	C(8)	3544(6)	6717(6)	64(6)
C(9)	7080(13)	-313(4)	6163(5)	C(9)	4709(8)	8684(5)	-45(5)
C(10)	3570(11)	182(4)	6598(5)	C(10)	7394(7)	8654(6)	1250(6)
C(11)	421(12)	2541(5)	5776(6)	C(11)	3018(6)	51(5)	3207(6)
C(12)	9365(12)	3088(4)	5849(5)	C(12)	2481(7)	9841(6)	2234(6)
C(13)	7877(11)	2972(4)	5225(6)	C(13)	1703(6)	9084(5)	2210(5)
C(14)	8048(13)	2344(4)	4776(5)	C(14)	1787(6)	8831(5)	3161(6)
C(15)	9627(13)	2080(4)	5146(6)	C(15)	2601(6)	9418(5)	3790(5)
C(16)	2175(10)	2494(5)	6250(7)	C(16)	3761(8)	885(6)	3550(9)
C(17)	9854(13)	3734(4)	6369(6)	C(17)	2654(10)	361(8)	1359(8)
C(18)	6433(11)	3442(5)	5037(6)	C(18)	922(7)	8653(7)	1312(6)
C(19)	6854(14)	2065(5)	3988(5)	C(19)	1077(8)	8084(6)	3482(8)
C(20)	299(15)	1442(5)	4819(6)	C(20)	2837(9)	9408(7)	4862(6)

Spektroskopische Messungen

Die NMR-Spektren wurden in der Regel in **CDCl₃-Lösung** an **Geräten** des Typs Jeol FX 90Q und Bruker AC 300 **bei** Raumtemperatur (¹H, ¹³C) aufgenommen. Nur im Falle der ⁵¹V NMR-Spektren wurde einheitlich eine Temperatur von + 15 °C verwendet; die Angaben beziehen **sich** auf reines VOCl₃ als Standard ($\delta(^{51}\text{V})$ 0.0 ppm). EI-Massenspektren: Finnigan MAT 8500 (Ionisierungsenergie 70 eV, **Direkt-einlaß**). FD-Massenspektren: MAT 311 A. IR-Spektren: Perkin-Elmer 9836.

Röntgenstrukturanalysen von Cp₂*V₂Se₂S₂ (**2d**) und Cp₂*V₂Se₃O (**4b**)

Tabelle 3 **enthält** die kristallographischen Daten und die **Meßbedingungen**, Tabelle 4 die Lageparameter der **Atome** (in Bruchteilen der Elementarzelle). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung **können** beim **Fachinformationszentrum Karlsruhe**, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54574, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der **Chemischen Industrie** für die kontinuierliche Förderung unserer Untersuchungen sehr **dankbar**. Herrn Dr. K.K. Mayer, Regensburg, **danken** wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren.

Literatur

- 1 M. Herberhold und M. Kuhnlein, *New J. Chem.*, 12 (1988) 357.
- 2 C.M. Bohnger, T.B. Rauchfuss und S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7313.
- 3 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1551.
- 4 A.L. Rheingold, C.M. Bolinger und T.B. Rauchfuss, *Acta Cryst.*, **C42** (1986) 1878.
- 5 C.M. **Bolinger**, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6321.
- 6 M. Herberhold, M. Kuhnlein, W. **Kremnitz** und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 71.
- 7 M. Schrepfermann, Diplomarbeit, **Universität** Bayreuth, 1989.
- 8 **S.A.** Koch und V. Chebolu, *Organometallics*, 2 (1983) 350.
- 9 M. Herberhold, M. **Kuhnlein**, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 131.
- 10 M. Herberhold, M. Kuhnlein, W. **Kremnitz**, M.L. Ziegler und K. **Brunn**, *Z. Naturforsch. B.*, 42 (1987) 1520.
- 11 F. Bottomley, J. Darkwa, L. **Sutin** und P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 2165.
- 12 W.A. Hemmann, E. **Herdtwack** und G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 321.
- 13 F. Bottomley und L. Sutin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1112.
- 14 F. Bottomley, C.P. **Magill** und B. Zhao, *Organometallics*, 9 (1990) 1700.
- 15 F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339.
- 16 K.D. Becker und U. Berlage, *J. Magn. Reson.*, 54 (1983) 272.
- 17 C. Floriani, S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa and C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2099.
- 18 W.P. Fehlhammer, W.A. Hemmann, K. **Öfele** in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 4. **Auflage**, Bd. 1-3, Enke Verlag Stuttgart, 1981.