

JOM 23509

Von $\text{Cp}^+{}_{2}\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)\text{H}$ zu $\text{Cp}^+{}_{3}\text{Nb}_3\text{S}_{12}$: Reaktivitätsstudien an Niobocensulfiden *

Henri Brunner, Günther Gehart, Walter Meier und Joachim Wachter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg (Deutschland)

Bernhard Nuber

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1992)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbBH}_4$ with sulfur gives two isomers of composition $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbS}_2\text{H}$ (**3**, **4**) and $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbS}_3\text{H}$ (**5**). The structures of **3–5** have been investigated by IR and ^1H NMR spectroscopic means. X-Ray diffraction analyses have been performed on **3** and **4**. These investigations demonstrate that **3** and **4** are niobocene derivatives, in which either a $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -ligand and a hydride (**3**) or a S^{2-} and a SH^- ligand (**4**) are attached to the Nb center. Complex **3** can be transformed thermally into **4** by a S–S bond rupture, followed by the insertion of sulfur into the Nb–H bond. The polynuclear compounds $\text{Cp}^+{}_{3}\text{Nb}_3\text{S}_7$ (**6**) and $\text{Cp}^+{}_{3}\text{Nb}_3\text{S}_{12}$ (**7**) can be formed by the reaction of **3** with S_8 . The role of polysulfide intermediates is discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbBH}_4$ mit Schwefel gibt zwei Isomere der Zusammensetzung $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbS}_2\text{H}$ (**3**, **4**) sowie $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbS}_3\text{H}$ (**5**). Die Strukturen der Komplexe **3–5** wurden IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Von **3** und **4** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Demnach sind **3** und **4** Niobocenderivate, in denen entweder ein $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Ligand und ein Hydrid (**3**) oder ein S^{2-} - und ein SH^- -Ligand (**4**) am Nb-Zentrum gebunden sind. **3** ist thermisch umwandelbar in **4**, d.h. dem Bruch der S–S-Bindung folgt eine Schwefelinsertion in die Nb–H-Bindung. Die mehrkernigen Verbindungen $\text{Cp}^+{}_{3}\text{Nb}_3\text{S}_7$ (**6**) und $\text{Cp}^+{}_{3}\text{Nb}_3\text{S}_{12}$ (**7**) entstehen bei der Reaktion von **3** mit S_8 . Die Rolle von Polysulfidzwischenstufen wird diskutiert.

1. Einleitung

Die Reaktion von $\text{Cp}^*(*)_{2}\text{NbBH}_4$ mit Schwefel führt in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des Cp-Liganden unter sonst gleichen Bedingungen zu den Produkten $\text{Cp}^*{}_{2}\text{NbS}_3\text{H}$ [1] oder $\text{Cp}'_{4}\text{Nb}_2\text{S}_9$ (**1**) [2]. Die unterschiedliche Natur dieser Komplexe läßt vermuten, daß bei geeigneter Wahl der Substituenten eine kinetische Stabilisierung von Zwischenprodukten auf dem Weg zu dem durch **1** repräsentierten Komplextyp möglich sein

müßte. Aus diesem Grund, und um die Kristallisationseigenschaften bereits früher beschriebener Produkte [**3***] zu verbessern, wurde die Reaktion von $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbBH}_4$ (**2**) mit S_8 , sowie das chemische Verhalten der gebildeten Komplexe eingehend untersucht.

2. Reaktion von $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbBH}_4$ (**2**) mit Schwefel

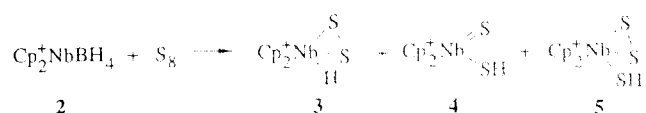
Die Reaktion von **2** mit 0.5 Moläquivalenten S_8 in THF bei Raumtemperatur (60 min) ergibt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung zwei Isomere der Zusammensetzung $\text{Cp}^+{}_{2}\text{NbS}_2\text{H}$, die sich farblich unterscheiden (**3**: orange; **4**: grün), sowie den roten

Correspondence to: Dr. J. Wachter.

* Verwendete Abkürzungen: Cp^* = beliebig substituierter Cyclopentadienylligand; $\text{Cp}' = \text{BuC}_5\text{H}_4$; $\text{Cp}^*(*) = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Cp}^+ = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Komplex $\text{Cp}^+_2\text{NbS}_3\text{H}$ (**5**). Die Konstitution der Verbindungen wurde massenspektroskopisch und elementaranalytisch ermittelt.



Die IR-Daten (Tab. 1) der Komplexe **3** und **5** enthalten Hinweise auf das Vorliegen von Disulfidliganden. Bei **4** findet man statt dessen eine sehr starke Absorptionsbande bei 437 cm^{-1} , die einer Nb=S-Schwingung zugeschrieben wird. Die generell sehr schwachen SH-Banden können dagegen nicht beobachtet werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) enthalten für die Cp-Methyl-Protonen je vier Resonanzen. Für **4** und **5** findet man je ein Singulett bei negativen δ -Werten, das S-H-Protonen zugeordnet werden kann. Keinen Hinweis erhält man dagegen für das direkt am Niob gebundene Hydrid, was auf eine starke Signalverbreiterung durch das Kernquadrupolmoment des Niobkerns zurückführbar ist. Eine weitere Besonderheit von **3** ist die Aufspaltung der diastereotopen CH_2 -Gruppen in zwei Quartetts.

Die spektroskopischen Ergebnisse deuten darauf hin, daß in **3** ein $\eta^2\text{-S}_2$ -Ligand vorliegt; das Molekülgerüst wird durch ein Nb-gebundenes H-Atom ergänzt. Diese Formulierung wird auch durch eine Röntgenstrukturanalyse erhärtet. Allerdings ließ sich wegen zu schlechter Kristallqualität nur der Kern des Moleküls zweifelsfrei bestimmen [4]. Der gefundene S-S-Abstand von 2.009 \AA liegt deutlich innerhalb des für Disulfidliganden charakteristischen Bereichs [5]. Die Struktur ist analog zu derjenigen von $\text{Cp}^+_2\text{Ta}(\eta^2\text{-S}_2)\text{H}$, dem Hauptprodukt aus der Reaktion von $\text{Cp}^+_2\text{TaH}_3$ mit S_8 [1].

Von **4** konnten geeignete Einkristalle aus Pentan/Toluol (1/1) erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse (Tab. 2,3) unterzogen wurden. Zentrum des Moleküls ist ein nahezu gleichschenkliges NbS_3 -Dreieck (Abb. 1). Die Differenz beider Nb-S-Abstände beträgt nur 0.042 \AA und läßt demnach keine Unterscheidung zwischen Nb-S-Einfach- oder -Doppelbindung zu. Die Ursache hierfür liegt in der statistischen Verteilung des S-gebundenen H-Atoms über beide Schwefelliganden. Eindeutig für die Präsenz zweier S-Liganden spricht der große S-S-Abstand von 3.0 \AA , der bindende Wechselwirkungen ausschließt. Ein weiteres Indiz für die vorgeschlagene Struktur ist die Halbierung des S-S-Vektors durch die von den Mittelpunkten der Cp-Ringe und Nbl definierten Ebene. Bei Komplexen des Typs **3** liegt ein S-Atom in dieser Ebene. Für den Niobocenteil des Moleküls werden keine Anomalien beobachtet.

Die Struktur von **5** sollte aufgrund ähnlicher IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten analog zu der bereits bestimmten von $\text{Cp}^+_2\text{NbS}_3\text{H}$ sein [1]. Demnach bildet den Kern des Moleküls ein planares NbS_3 -Gerüst, in dem ein S_2^{2-} - und ein SH-Ligand am Metallzentrum gebunden sind.

3. Untersuchungen zur Thermolyse von $\text{Cp}^+_2\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)\text{H}$ (**3**) und $\text{Cp}^+_2\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)\text{SH}$ (**5**)

Lösungen von **3** wandeln sich selbst bei -20°C sehr langsam in **5** um. Zur gezielten Überführung von **3** in **5** wird **3** 17 h in Toluol bei 70 bzw. 80°C gerührt (Schema 1(a)). Die orange Farbe des Reaktionsgemischs verändert sich nicht. Bei der chromatographischen Aufarbeitung kann das Edukt als orange Zone und der nachfolgende, schwefelreichere Komplex **5** als rote Zone eluiert werden, wobei mit höherer Temperatur

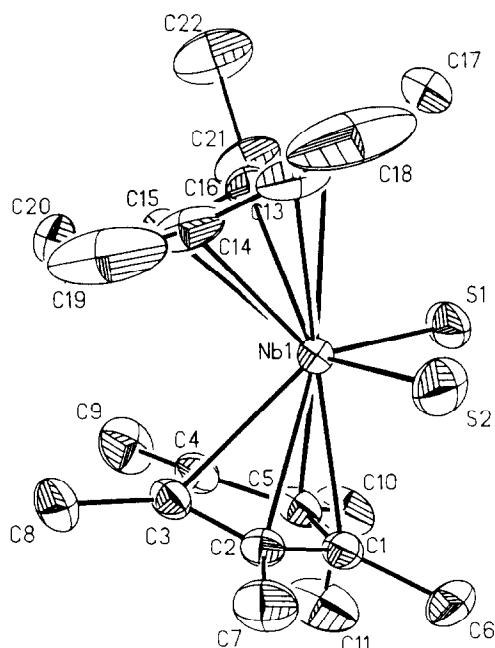
TABELLE 1. IR- (KBr (cm^{-1})) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (δ -Werte in ppm) ^a der Komplexe 3-7

	IR			$^1\text{H-NMR}$			
	$\nu(\text{S-S})$	$\nu(\text{Nb=S})$	weitere	CH_2CH_3	CH_3CH_3	CpCH_3	SH
3	532s, 469w	—	396w, 375m, 355m, 325m	^a 2,30(2) ^b , ^c 2,27(2) ^b	^a 0,92(6) ^b	^a 1,84(6), ^a 1,82(6), ^a 1,81(6) ^b 1,79(6)	—
4	—	437vs	364m, 318m	^a 2,35(4) ^b	^a 1,04(6) ^b	^a 1,97(12), ^a 1,96(6), ^a 1,93(6)	^a -0,41(1)
5	554m	—	377m, 352m	^a 2,20(4) ^b	^a 0,94(6) ^b	^a 1,82(6), ^a 1,80(6), ^a 1,77(6), ^b 1,74(6)	^a -1,66(1)
6	465w	—	408m, 388m	2,4(6) ^c	1,0(9) ^c	^a 2,11(12), ^a 2,10(12), ^a 2,03(6), ^b 2,02(6)	—
7	533m, 512m, 496m	—	472m, 365s	2,3(6) ^c	0,9(9) ^c	^a 1,88(6), ^a 1,84(5), ^a 1,83(3), ^b 1,79(6), ^b 1,75(3), ^b 1,73(6), ^c 1,71(3), ^c 1,70(3), ^c 1,69(3)	—

^a CDCl_3 , δ -TMS, 250 MHz. ^b $J(\text{H-H})$ 7 Hz. ^c Wegen der Überlagerung der Quartetts bzw. Triplets kann hier nur der Schwerpunkt der Signale angegeben werden.

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{Cp}^+ \text{Nb}(\text{S})\text{SH}$ (**4**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	211(1)	2515(1)	3643(1)	30(1)
S(1)	-2475(1)	2460(1)	3196(1)	58(1)
S(2)	1103(2)	2442(1)	2108(1)	64(1)
C(1)	308(4)	1146(2)	3528(2)	37(1)
C(2)	1876(4)	1375(2)	3735(2)	35(1)
C(3)	1964(4)	1679(2)	4633(2)	38(1)
C(4)	430(4)	1648(2)	4991(2)	40(1)
C(5)	-585(4)	1297(2)	4309(3)	41(1)
C(6)	-276(5)	730(2)	2681(3)	64(2)
C(7)	3296(4)	1221(2)	3177(3)	59(1)
C(8)	3476(4)	1811(2)	5194(3)	61(1)
C(9)	8(5)	1757(2)	5986(3)	70(2)
C(10)	-2242(4)	1035(2)	4455(3)	64(2)
C(11)	-2267(5)	255(2)	4833(3)	89(2)
C(12)	-422(5)	3868(2)	3562(2)	45(1)
C(13)	1118(6)	3811(2)	3327(3)	62(2)
C(14)	2011(4)	3552(2)	4095(4)	66(2)
C(15)	1004(5)	3472(2)	4834(3)	49(1)
C(16)	-538(4)	3647(2)	4486(2)	35(1)
C(17)	-1725(6)	4198(2)	2944(3)	98(2)
C(18)	1807(7)	4104(2)	2470(4)	149(3)
C(19)	3770(5)	3531(3)	4175(5)	160(4)
C(20)	1474(6)	3439(2)	5843(3)	106(2)
C(21)	-1967(5)	3715(2)	5041(3)	70(2)
C(22)	-2186(6)	4492(2)	5402(3)	96(2)

Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}^+ \text{Nb}(\text{S})\text{SH}$ (**4**) (ORTEP Zeichnung).

die Ausbeute an **5** steigt (Tab. 4). Der zur Bildung von **5** erforderliche zusätzliche Schwefel wird wohl durch Zersetzung eines Teils des Edukts zur Verfügung gestellt.

Führt man die Thermolyse von **3** in siedendem Toluol durch (17 h), so verändert sich die Farbe des Reaktionsgemischs von orange nach grünbraun. Die chromatographische Aufarbeitung liefert neben orangem Edukt und rotem **5** in der Hauptsache den grünen Komplex **4** (Schema 1(b)). Voraussetzung für diese Isomerisierung ist wohl die Spaltung des Disulfidliganden, wobei formal ein Schwefelatom in die Nb–H-Bindung eingeschoben wird und das zurückbleibende eine Nb–S-Doppelbindung ausbildet. Im Verlauf dieses Vorgangs werden Edelgaskonfiguration und Oxida-

tionsstufe des Metallzentrums beibehalten. Bisher wurden Umwandlungen von terminalen S_2^{2-} in S^{2-} -Liganden durch Elektronentransfer induziert, was den Verlust von Schwefel und eine Änderung der Metalloxidationsstufe nach sich zieht [6].

Die Umwandlung von **3** in die schwefelreichere Verbindung **5** wird durch Schwefelzugabe begünstigt. Rührt man eine Lösung von **3** in Toluol mit $1/8 \text{ S}_8$ 17 h bei 20°C , so erhält man **5** in einer Ausbeute, die bereits größer ist als bei der Thermolyse ohne Schwefel bei 70°C (Tab. 4). Die entsprechende Reaktion bei 110°C führt neben **4** und **5** auch zu mehrkernigen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cp}^+ \text{Nb}_3\text{S}_7$ (**6**; grün) und $\text{Cp}^+ \text{Nb}_3\text{S}_{12}$ (**7**; orange; Schema 1(c)). Bei einem Überschuß an Schwefel bildet sich ausschließlich **7** in guter Ausbeute.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) für $\text{Cp}^+ \text{Nb}(\text{S})\text{SH}$ (**4**)

Nb(1)–S(1)	2.339(1)	Nb(1)–C(5)	2.524(3)
Nb(1)–S(2)	2.381(1)	Nb(1)–C(12)	2.522(3)
Nb(1)–C(1)	2.500(3)	Nb(1)–C(13)	2.529(4)
Nb(1)–C(2)	2.510(3)	Nb(1)–C(14)	2.494(4)
Nb(1)–C(3)	2.520(3)	Nb(1)–C(15)	2.514(4)
Nb(1)–C(4)	2.504(3)	Nb(1)–C(16)	2.492(3)
S(1)–Nb(1)–S(2)	95.4(1)	S(1)–Nb(1)–Cp(2) ^a	105.0
S(1)–Nb(1)–Cp(1) ^a	105.5	Cp(1) ^a –Nb(1)–Cp(2) ^a	135.8

^a Mittelpunkte der Cp-Ringe.

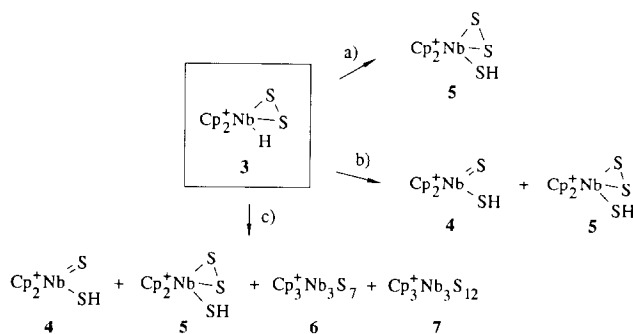
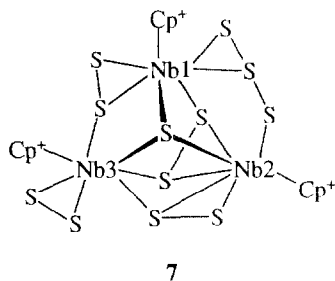
Schema 1. (a): $70\text{--}80^\circ\text{C}$; (b) 110°C ; (c) $1/8 \text{ S}_8$, 110°C .

TABELLE 4. Produktausbeuten (%) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

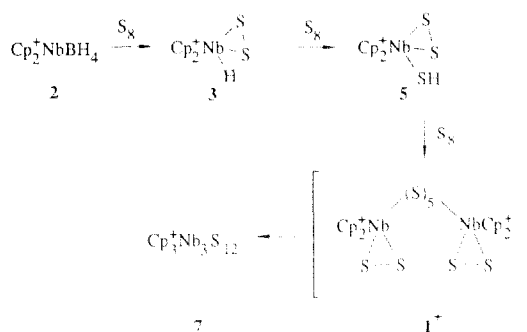
Edukte	Temperatur (°C)	3	4	5	6	7
2/S ₈ = 2/1	25	58	15	10	–	–
3	70	75	–	10	–	–
3	80	52	–	24	–	–
3	110	19	66	9	–	–
3/S ₈ = 8/1	25	44	–	15	–	–
3/S ₈ = 8/1	110	–	31	23	27	18
3/S ₈ = 1/1	110	–	–	–	–	59
5	110	–	27	18	16	21

Aufgrund der IR- und ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) sollte der Kern von **6** zwei äquivalente Nb-Zentren enthalten [7*]. Nähere Informationen über die Natur der Schwefelliganden wären nur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Struktur von **7** kann dagegen aus der Analogie der ν(S–S)-Absorptionen seines IR-Spektrums (Tab. 1) mit denjenigen der strukturell aufgeklärten Verbindung Cp₃Nb₃S₁₂ [8] erschlossen werden. Starke Banden bei 533, 512 und 496 cm⁻¹ weisen auf die fünf verschiedenartig koordinierten Disulfidliganden hin. Das sehr komplexe ¹H-NMR-Spektrum, das für die direkt am Cp-Liganden gebundenen Methylgruppen neun verschiedene Singulets unterschiedlicher Intensität enthält, deutet auf das Fehlen jeglicher Symmetrieelemente. Die Resonanzsignale der Methylen- und Methylprotonen überlagern sich gegenseitig und sind daher nur mit ihren Schwerpunkten bei 2.3 bzw. 0.9 ppm angegeben.

Nimmt man alle diese Befunde zusammen und vergleicht sie mit den für Cp₃Nb₃S₁₂ ermittelten Daten, so läßt sich das Niob-Schwefel-Gerüst als stark abgeflachtes Nb₃S-Tetraeder beschreiben, dessen Grundfläche eine S₂-Dreifachbrücke überspannt. Die Kanten Nb1–Nb3 und Nb2–Nb3 werden von je einem η¹,η²-S₂-Liganden, Nb1–Nb2 dagegen von einem η¹,η²-S₃-Liganden verbrückt. Die Koordinationssphäre von Nb3 wird durch einen terminalen η²-S₂-Liganden komplettiert [8].



Erhitzt man die Lösung von **5** in Toluol am Rückfluß, so sind nach 17 h die Beobachtungen und isolierten Komplexe die gleichen wie bei der Umsetzung von **3** mit 1/8 Äquivalent S₈ (Tab. 4). Für die Bildung der

Schema 2. Reaktionssequenz zum Aufbau von Cp⁺-Niob-Polysulfidokomplexen.

Mehrkernkomplexe **6** und **7** ist es somit unerheblich, ob sich das dritte Schwefelatom bereits im Molekül befindet oder nicht. Da **3** in **5** umgewandelt werden kann, besteht die Möglichkeit, daß bei der Reaktion von **3** mit Schwefel erst **5** entsteht, das dann zur Weiterreaktion fähig ist.

4. Diskussion

Mit der trotz ihres vorläufigen Charakters im Prinzip gelungenen Strukturaufklärung von Cp⁺₂Nb(S₂)H (**3**) konnte die bis dahin angenommene zweikernige Natur [1] dieses Komplexes widerlegt werden. Seine Charakterisierung erlaubt zusammen mit der ebenfalls ermittelten Struktur für **5** eine genauere Vorstellung des Ablaufs der Reaktion von Niobocenhydridderivaten mit Schwefel. Es läßt sich nunmehr eine Reaktionssequenz formulieren, in der die Bildung der einzelnen Zwischenstufen von der Natur der π-Liganden gesteuert wird.

Der Disulfidkomplex **3**, der zudem eine reaktive Metallhydrid-Komponente enthält, stellt nach Schema 2 die erste stabile Zwischenstufe nach dem Angriff von **2** am S₈-Ring dar. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem Konzept des nukleophilen Schwefelabbaus durch Metallkomplexe [9], das einen raschen Abbau des S₈-Rings zu kleinen Bruchstücken vorsieht. Die Insertion von Schwefel in die Nb–H-Bindung führt zu dem SH-Komplex **5**. Beide Komplex-typen können nicht bei der Umsetzung von Cp⁺₂NbH₃ mit Schwefel beobachtet werden. Statt dessen gelangt man bei dieser Reaktion zu dem Polysulfidkomplex **1**, der thermisch zu Cp⁺₃Nb₃S₁₂ abreagiert. Obwohl im Fall der permethylierten Verbindungen ein zu **1** äquivalenter Komplex nicht beobachtet wurde, legt die ausschließliche Bildung von **7** aus **3** und S₈ die Vermutung nahe, daß eine polysulfidhaltige Zwischenstufe **1**⁻ passiert wird. Diese könnte durch oxidative Kupplung von je einem SH-Liganden zweier Moleküle **5** mittels Schwefel gebildet werden [10]. Da unter den gegeb-

nen Bedingungen (110°C) Polysulfidliganden thermisch labil sind [11], ist eine Gerüstumwandlung die Folge, die stöchiometrisch betrachtet nur unter geringfügigem Schwefelverlust erfolgt. Dagegen wird bei der Bildung von **7** pro Metallzentrum ein π -Ligand entfernt. Die "Verkittung" des Metallgerüsts durch kleine Sulfidliganden erfolgt so, daß die Bildung von Nb–Nb-Bindungen umgangen wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall die kinetische Stabilisierung kleiner Ligandeneinheiten zur Folge hat. Zu deren Weiterreaktion sind verschärfte Reaktionsbedingungen erforderlich, was den Zerfall von etwaig gebildeten Polysulfidliganden bedingt.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Alle Molmassen wurden als FD-Spektren aus Toluollösung an einem Finnigan MAT95-Spektrometer bestimmt. $Cp^+_2NbBH_4$ [12] wurde nach einem modifizierten Verfahren erhalten [13].

5.1. Reaktion von $Cp^+_2NbBH_4$ (**2**) mit Schwefel

Ein Gemisch aus 419 mg (0.78 mmol) **2**, 132 mg (0.39 mmol) Schwefel und ca. 50 ml THF wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von grün nach rot zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand einer Chromatographie an SiO_2 (Akt. II–III, Säule 10×3 cm) unterworfen. Mit Toluol eluiert man zunächst eine orange (**3**, 58% Ausbeute) und dann eine rote Zone (**5**, 10%), nachfolgend mit Toluol/Ether (10/1) eine grüne Zone (**4**, 15%). Die Komplexe wurden aus Toluol/Pentan-Gemischen bei $-20^\circ C$ umkristallisiert. Elementaranalysen: **3**: Gef.: C, 57.67; H, 7.62; S, 14.43. **4**: C, 57.69; H, 7.62; S, 13.90. $C_{22}H_{35}NbS_2$ (456.6) ber.: C, 57.88; H, 7.73; S, 14.05%. **5**: Gef.: C, 53.50; H, 7.10. $C_{22}H_{35}NbS_3$ (488.6) ber.: C, 54.08; H, 7.22. Molmassen: **3**: 456.4. **4**: 456.5. **5**: 487.4.

5.2. Thermolyse von $Cp^+_2NbS_2H$ (**3**)

Ca. 0.5 mmol **3** werden in 50 ml Toluol gelöst und 17 h bei 70, 80 oder $110^\circ C$ gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für die Synthese von **3**–**5** beschrieben, die Ausbeuten sind in Tab. 4 angegeben.

5.3. Reaktion von $Cp^+_2NbS_2H$ (**3**) mit Schwefel

Eine Lösung von 172 mg (0.38 mmol) **3** und 12 mg (0.047 mmol) Schwefel in 50 ml Toluol wird 17 h bei $110^\circ C$ gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an SiO_2 (Säule

10×3 cm). Mit Toluol eluiert man zunächst eine grüne und eine orange Zone, die sich allerdings nicht gut trennen lassen und deshalb zusammen aufgefangen werden. Die folgenden Zonen enthalten rotes **5** (23% Ausbeute) und grünes **4** (Toluol/Ether 10/1, 31% Ausbeute). Die erste Zone wird erneut mit Toluol/Pentan (3/1) an SiO_2 (Säule 15×3 cm) chromatographiert, wobei eine grüne und dann eine orange Zone eluiert werden. Sie enthalten die Komplexe $Cp^+_3Nb_3S_7$ (**6**) und $Cp^+_3Nb_3S_{12}$ (**7**) in 27 bzw. 18% Ausbeute.

Die vergleichsweise selektive (59% Ausbeute) Darstellung von **7** erfolgt unter ansonsten gleichen Bedingungen mit einem Äquivalent S_8 . Die Umkristallisation von **7** aus Toluol/Pentan liefert dunkelrote Prismen.

Elementaranalysen: **6**: Gef.: C, 41.63; H, 5.31. $C_{33}H_{51}Nb_3S_7$ (951.0) ber.: C, 41.68; H, 5.36%. Molmasse (aus Methylenchlorid) 950.5. **7**: Gef.: C, 35.87; H, 4.68. $C_{33}H_{51}Nb_3S_{12}$ (1110.5) ber.: C, 35.66; H, 4.63; Molmasse (aus Toluol) 1111.3.

5.4. Röntgenographische Daten von Komplex **4**

Olivgrüner Kristall ($0.15 \times 0.5 \times 0.5$ mm³), monoklin $C2h/5$, $P2_1/n$ (14); Zellkonstanten: a 8.486(3), b 18.207(7), c 14.428(3) Å; V 2226.22 Å³, $Z = 4$; empirische Absorptionskorrektur Ψ -scan Messung: 8 Reflexe $5.6 < 2\theta < 51.0^\circ$. Transmiss. Faktor (min/max) 0.78/1.000, μ 0.70 mm⁻¹. $F(000)$ 952, $d(\text{röntg}) = 1.36$ g/cm³; Syntex R3. Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, im vermessenen Bereich 7441 mögliche Reflexe; unabhängige Reflexe 4325 ($I > 2.5\sigma(I)$). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; die H-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [14] fixiert; $R = 0.040$, $R_w = 0.038$; Restelektronendichte (max/min) 0.45/–0.39 e/Å³, shift/esd (max) 0.004, $GOOF = 2.38$.

Dank

Wir danken Prof. Dr. G. Huttner für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Strukturbestimmung.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H.-J. Bach, H. Brunner, J. Wachter, M.M. Kubicki, J.-C. Leblanc, C. Moise, F. Volpato, B. Nuber und M.L. Ziegler, *Organometallics*, **11** (1992) 1403.
- 2 H. Brunner, U. Klement, J. Wachter, M. Tsunoda, J.-C. Leblanc und C. Moise, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 584.
- 3 Einem zweiten Komplex aus der Reaktion von $Cp^*_2NbBH_4$ mit S_8 wurde die Zusammensetzung $Cp^*_4Nb_2S_5$ zugeschrieben [1].
- 4 B. Nuber, persönliche Mitteilung.
- 5 Zusammenfassende Daten über Disulfidliganden finden sich z.B. in A. Müller, W. Jägermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem.*

- Rev., 46 (1982) 245; J. Wachter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1613.
- 6 W.-H. Pan, M.A. Harmer, T.R. Halbert und E.I. Stiefel. *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 459; A. Hadjikyriacou und D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2400; M.A. Ansari, J. Chandrasekeran und S. Sarkar, *Polyhedron*, 7 (1988) 471.
- 7 Strukturvorschläge für $\text{Cp}^*_3\text{Nb}_3\text{S}_7$ finden sich in [2].
- 8 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) C7.
- 9 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 301.
- 10 J. Amarasekera und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3875.
- 11 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742.
- 12 R.A. Bell, S.A. Cohen, N.M. Doherty, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 5 (1986) 972.
- 13 H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, B. Wrackmeyer, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 313.
- 14 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Program (Unterprogramm HFIX), Universität Göttingen, Deutschland, 1983.