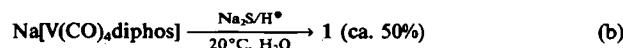
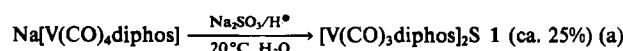


## $\mu_2$ -EV(CO)<sub>3</sub>diphos<sub>2</sub> (E=S, Se, Te): Komplexe mit linearen VEV-Mehrachsfachbindungssystemen

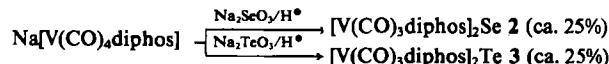
Von Jan Schiemann, Peter Hübener und Erwin Weiss\*  
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren haben neuartige Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Verbindungen mit Mehrfachbindungen großes Interesse gefunden. Hierzu gehören die Cyclopentadienyl- oder Methylcyclopentadienyl-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2\text{S}^{[1a]}$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}^{[1b]}$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}^{[1c]}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Te}^{[1c]}$ . Nunmehr gelang auch die Synthese von Vanadium-Chalkogen-Verbindungen mit Mehrfachbindungen in linearen VEV-Gruppen (E=S, Se, Te).

Wir erhielten die zweikernige Schwefelverbindung **1** nach Weg (a) und nach Weg (b)<sup>[2]</sup> (diphos = Ethylenbis(diphenylphosphoran)).



Zur Herstellung der analogen Selen- bzw. Tellurverbindungen **2** bzw. **3** benutzten wir bisher nur den entsprechend modifizierten Weg (a)<sup>[3]</sup>.



In allen Fällen ist der Reaktionsmechanismus noch unbekannt.

Eine Röntgen-Strukturanalyse des roten, diamagnetischen Komplexes **1** zeigt ein zentrosymmetrisches Molekül (Fig. 1) mit sehr kurzen V-S-Abständen (217.2 pm).

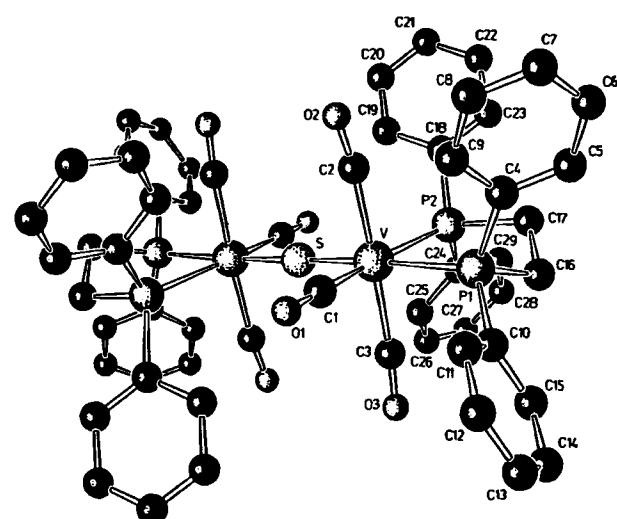


Fig. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall ( $[\text{V}(\text{CO})_3\text{diphos}]_2\text{S} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ). Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=1214.9(4)$ ,  $b=1259.1(7)$ ,  $c=1388.8(7)$  pm,  $\alpha=77.60(4)$ ,  $\beta=73.02(3)$ ,  $\gamma=63.77(3)^\circ$ ,  $Z=1$ ; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Patterson- und Direktmethoden (SHEL-X),  $R=6\%$  für 2789 Reflexe (H-Lagen berechnet). Abstände [pm]: V-S 217.2(1), V-P1 248.9(2), V-P2 248.7(4), V-C1 194.1(3), V-C2 199.9(9), V-C3 198.7(9); Winkel [ $^\circ$ ]: V-S-V 180.0, P1-V-P2 79.9. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50456, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

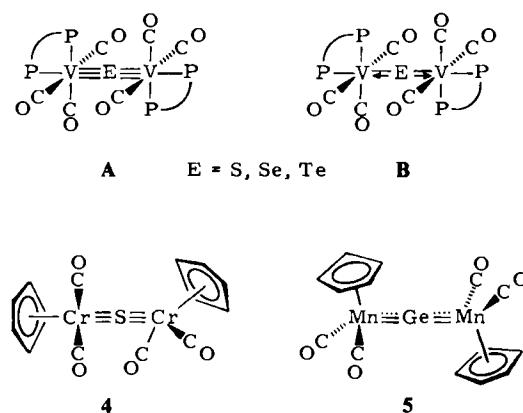
[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. J. Schiemann, Dr. P. Hübener

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Vergleichswerte liegen nicht vor, denn **1** ist die erste Carbonylvanadium-Verbindung mit Sulfidoliganden. In anderen schwefelhaltigen Vanadiumverbindungen sind die Abstände V-S stets größer als 230 pm.

Die Komplexe **2** und **3** haben nach ihrer Zusammensetzung und den spektroskopischen Daten zweifellos zu **1** analoge Strukturen. Für das Fragment V(CO)<sub>3</sub> sind grundsätzlich drei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden zu erwarten, desgleichen für die vollständigen Moleküle **1**–**3** bei Vorliegen eines Symmetriezentrums. Die für **1** und **2** beobachteten vier Banden<sup>[4]</sup> lassen auf einen Verlust des Symmetriezentrums im gelösten Zustand schließen. Wahrscheinlich existiert in Lösung bei weitgehend freier Drehbarkeit um die VEV-Achse ein Rotamerengemisch.

Anhand einfacher Elektronenabzählregeln können die Komplexe **1**–**3** mit Doppel- oder Dreifachbindungen formuliert werden (**B** bzw. **A**).



Die tatsächliche Bindungsordnung sollte ähnlich wie bei den Cyclopentadienyl-Komplexen **4**<sup>[1a]</sup> und **5**<sup>[1b]</sup> einen Zwischenwert erreichen. Die nach Kostić und Fenske<sup>[5]</sup> in **5** vorhandenen partiellen Dreifachbindungen und die dadurch erleichterte innere Rotation sind in Einklang sowohl mit der zentrosymmetrischen Molekülstruktur im Kristall als auch mit den in Lösung auftretenden Rotameren ohne Symmetriezentrum.

Eingegangen am 22. September,  
in veränderter Fassung am 18. Oktober 1983 [Z 566]

[1] a) T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3543; b) W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; c) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10.

[2] Verbindung **1** entsteht auch bei der Umsetzung von  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{diphos}]$  mit  $\text{S}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$  in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  (Ausbeute ca. 1%).

[3] Arbeitsvorschrift: Zur Synthese von **1** (Weg (b)) werden 200 mL einer wässrigen Suspension aus 1.17 g (2.0 mmol)  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{diphos}]$  und 0.75 g (3.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  tropfenweise mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und dann ca. 12 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert (G3-Fritte), zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das noch wasserhaltige Produkt löst man auf der Fritte in 20 mL Ether. Nach Trennung von der wässrigen Phase wird die etherische Lösung filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Hexan (1:1) umkristallisiert (Abkühlung auf ca.  $-30^\circ\text{C}$ ). Ausbeute 0.54 g **1** (49%). – Zur Synthese von **1**, **2** oder **3** nach Weg (a) werden 200 mL einer wässrigen Suspension aus 2.0 mmol  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{diphos}]$  und 2.0 mmol  $\text{Na}_2\text{EO}_3$  tropfenweise mit 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert und dann ca. 12 h gerührt. Der Niederschlag wird jeweils wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Ausbeuten ca. 25%.

[4] IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  in  $\text{cm}^{-1}$  für **1**: 1983 m, 1920 s, 1885 vs, 1850 s; für **2**: 1980 m, 1930 s, 1885 vs, 1852 vs; für **3**: 1970 m, 1925 s, 1880 vs.

[5] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.