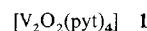


Pyridin-2-thiolatokomplexe von V^{II}, V^{III} und V^{IV} mit ungewöhnlichen Strukturmerkmalen **

Von John G. Reynolds*, Shawn C. Sendlinger,
Ann M. Murray, John C. Huffman und George Christou*

Unser anhaltendes Interesse für die Vanadium-Schwefel-Chemie resultiert unter anderem aus der Relevanz dieses Gebietes für die industrielle Erdölraffination. Bestimmte Rohöle enthalten große Mengen an Vanadyl(VO²⁺)-Verunreinigungen^[1], die sich bezüglich der Liganden unterteilen lassen, und zwar in Vanadylpetroporphyrine, die gut untersucht und charakterisiert wurden^[2], und Vanadylnichtporphyrine, deren Liganden vermutlich S-, N- und/oder O-Donatoratome enthalten^[3]. In Gegenwart dieser Vanadylverunreinigungen werden aus schwefelreichen Verbindungen unter den reduzierenden und hydrierenden Bedingungen Vanadiumsulfide, vor allem V₂S₃ und V₃S₄, gebildet^[4]. Diese Sulfide wirken sich nachteilig auf die Aktivität und die Lebensdauer des bei der Rohölveredlung eingesetzten heterogenen Katalysators (z.B. Mo/Co/S auf Aluminiumoxid) aus. Um die fortschreitende Reduktion, Sulfidierung und Aggregation von VO²⁺-Verunreinigungen im Rohöl nachzubilden, haben wir verschiedene ein- bis vierkernige Vanadium-Schwefel-Verbindungen mit mehreren Thiolatliganden und mit Oxidationsstufen von III bis V untersucht^[5-11]. In letzter Zeit haben wir mit den Liganden Pyridin-2-thiol (pytH) gearbeitet, da er in Rohölen häufig vorkommende funktionelle Gruppen enthält (S als Thiolatfunktion und N in Arenen) und außerdem gegenüber Übergangsmetallen sowohl als Chelat- als auch als Brückenligand fungieren kann^[12]. Wir berichten hier über die Synthese von V^{II}-, V^{III}- und V^{IV}-Komplexen mit pyt⁻-Liganden und ungewöhnlichen Strukturmerkmalen und beschreiben eines der sehr seltenen Beispiele von Thiolatovanadium(II)-Komplexen.

Werden zwei Äquivalente Na(py) zu einer Lösung von [VOCl₂(thf)₂] in THF gegeben, so entsteht der Vanadium(IV)-Komplex **1**^[13]. Die Struktur von **1** (Abb. 1)^[14, 23]



zeigt eine ungewöhnliche verbrückende Anordnung von zwei μ₂-η¹:η²-pyt⁻-Liganden, wobei das N6-Atom des Pyridinrings zur Grundfläche einer quadratisch pyramidalen Anordnung (N6, N5, S2, S3', O4) an V1 zählt, während das an diesen Pyridinring gebundene Schwefelatom S3 zur entsprechenden quadratischen Grundfläche an V1' gehört [V1'-S3 = 2.457(4) Å]. Als sechstes koordinierendes Atom ist S3 trans zum Oxoliganden an V1 gebunden [V1-S3 = 2.798(3) Å]. Komplex **1** ist ein sehr seltes Beispiel für eine Verbindung mit unsymmetrischer pyt⁻-Brücke^[15]. An beiden Metallen wird die Koordinationssphäre durch zwei chelatbildende pyt⁻-Liganden vervollständigt. Der V-O-Abstand ist mit 1.583(6) Å normal für eine dreifach gebundene Vanadyleinheit, und das ganze Molekül hat kristallographisch bedingte C₁-Symmetrie. Bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ oder THF aufgenommene X-Band-ESR-Spektren

von **1** zeigen nur die typischen isotopen 8-Linien-Signale, die für einkernige VO²⁺-Verbindungen charakteristisch sind; dies deutet darauf hin, daß entweder die zweikernige Komplexanordnung in Lösung nicht erhalten bleibt oder zwischen den Metallzentren keinerlei Wechselwirkung besteht.

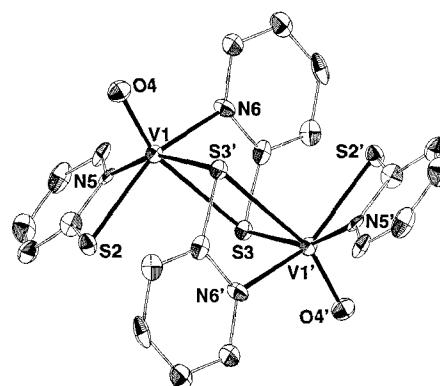
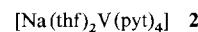


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Komplex **1** (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Atome mit und ohne Strichindex sind über das Inversionszentrum miteinander verknüpft. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: V1...V1' 3.989(2), V1-S2 2.427(3), V1-S3 2.798(3), V1-S3' 2.457(4), V1-O4 1.583(6), V1-N5 2.088(7), V1-N6 2.106(7); V1-S3-V1' 98.65(9), O4-V1-S2 108.92(24), O4-V1-S3 158.99(24), O4-V1-S3' 99.47(22), O4-V1-N5 101.13(28), O4-V1-N6 96.7(3), N5-V1-S3' 158.11(19), S2-V1-N6 150.68(21), S2-V1-N5 68.51(19), S3-V1-N6 62.35(21).

Werden vier Äquivalente Na(pyt) zu einer Lösung von [VCl₃(thf)₃] in THF gegeben, so entsteht der Vanadium(III)-Komplex **2**^[16]. In der Struktur von Komplex **2** im Kristall



(Abb. 2)^[17, 23] ist das Vanadium(III)-Zentrum (wie selten beobachtet) siebenfach koordiniert^[18], und zwar durch drei chelatbildende und einen vierten pyt⁻-Liganden, der über das Schwefelatom S23 und das V-Atom gebunden ist. Das Stickstoffatom N29 dieses vierten pyt⁻-Liganden ist an ein zweites Metallzentrum, das Na-Atom, koordiniert. Darüber hinaus bestehen bindende Wechselwirkungen zwischen dem

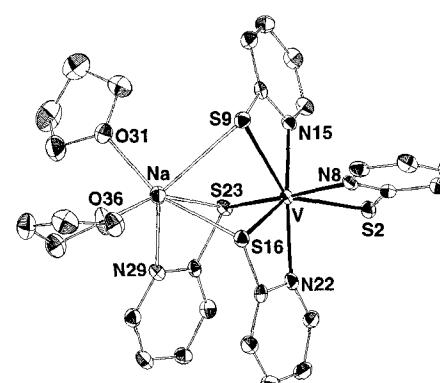


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von Komplex **2** (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V-S2 2.526(1), V-S9 2.567(1), V-S16 2.543(1), V-S23 2.495(1), V-N8 2.121(3), V-N15 2.178(3), V-N22 2.187(3), Na-S9 3.042(2), Na-S16 2.887(2), Na-S23 2.951(2), Na-N29 2.400(3), Na-O31 2.286(3), Na-O36 3.235(3); S9-V-N15 64.39(9), S2-V-N8 66.59(9), S16-V-N22 64.57(9); Na-S9-V 77.15(7), Na-S16-V 80.44(7), Na-S23-V 79.96(7), N8-V-S23 168.14(9).

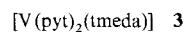
[*] Prof. G. Christou, Dr. S. C. Sendlinger, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

Dr. J. G. Reynolds, A. M. Murray
Lawrence Livermore National Laboratory, Mail Stop L-524
P.O. Box 808, Livermore, CA 94550 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, U. S. Department of Energy (Grant DE-FG02-87 ER13702 für G. C. und Contract No. W-7405-ENG-48 für J. G. R.) gefördert.

Na-Atom und S9, S16 und S23. Zwei THF-Moleküle vervollständigen die Koordinationssphäre des Na-Atoms. Aufgrund der Bindungsweise von drei der vier pyt^- -Liganden, insbesondere dem Liganden, dem die Atome S23 und N29 zuzuordnen sind, lässt sich Komplex **2** am ehesten als dreifach S-verbrückte heterobimetallische Verbindung beschreiben; die Formulierung als Ionenpaar $[\text{Na}(\text{thf})_2]^+ [\text{V}(\text{pyt})_4]^-$ wäre weniger genau. Auch in **2** haben drei pyt^- -Liganden die seltene $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^2$ -Ligandenfunktion.

Werden zwei Äquivalente Na(py) zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (tmeda = Tetramethylethylenediamin^[19]) in CH_2Cl_2 oder THF gegeben, so bildet sich Komplex **3**^[20], eines der sehr seltenen Beispiele eines Thiola-



tovanadium(II)-Komplexes^[22]. **3** (Abb. 3)^[21, 23] ist ein einkerniger Trischelatkomplex, der aufgrund der kleinen Bißwinkel des pyt^- -Liganden eine verzerrt oktaedrische Struktur hat. Das Molekül hat kristallographisch bedingte C_2 -Symmetrie, und der S2-V-S2'-Winkel beträgt nur $156.05(4)^\circ$ statt 180° . Bei Raumtemperatur in Toluol aufgenommene X-Band-ESR-Spektren von **3** zeigen ein breites Signal bei $g \approx 2$. Bei 115 K beobachtet man ein zusätzliches breites Signal bei $g = 4$, was mit einem $S = 3/2$ -Grundzustand in Einklang ist.

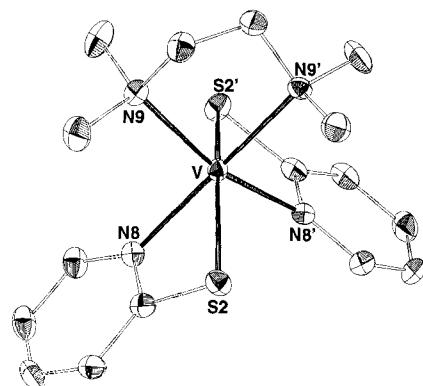


Abb. 3. ORTEP-Darstellung von Komplex **3** (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V-S2 2.547(1), V-N8 2.124(2) V-N9 2.252(2), S2-V-S2' 156.05(4), S2-V-N8' 97.24(6), S2-V-N8 66.85(8), S2-V-N9 97.63(6), S2-V-N9' 100.45(6), N8-V-N8' 99.89(13), N8-V-N9 90.65(9), N8-V-N9' 164.27(8), N9-V-N9' 81.64(12).

Die V^{II} -, V^{III} - und V^{IV} - pyt^- -Komplexe haben ungewöhnliche Strukturmerkmale und sind als Gruppe verwandter Verbindungen gut für Reaktivitätsuntersuchungen geeignet. Wie vorläufige Ergebnisse zeigen, reagieren die Verbindungen **2** und **3** beide mit O_2 und S_8 zu den Komplexen **1** und $[\text{V}_2\text{S}_2(\text{pyt})_4]$. Beim Auflösen von **2** in CH_2Cl_2 erhält man ferner einen weißen Niederschlag [laut IR-Spektrum Na(py)]. Gegenwärtig wird versucht, diese weiße Substanz zu charakterisieren, da einkerniges „ $[\text{V}(\text{pyt})_3]$ “ instabil hinsichtlich einer Aggregation sein könnte.

Die Komplexe **1** und **2** wurden mit Elektronenstoß-Massenspektrometrie untersucht, um die Fragmentierungswege in der Gasphase zu bestimmen und mögliche C-S-Bindungsspaltungen zu untersuchen. Diese Untersuchung wurde in Hinblick auf die mögliche Verwendbarkeit als Modellreaktion für einige Hochenergiereaktionen, die im Verlauf der

Hydrodemetallierung und Hydrodesulfurierung von Erdöl stattfinden, durchgeführt. Unter normalen Ionisierungsbedingungen zeigen beide Komplexe einen oder mehrere unter C-S-Bindungsspaltung verlaufende Fragmentierungswege. Dies wurde auch bereits bei $[\text{V}(\text{StBu})_4]$ beobachtet, bei dem die C-S-Bindungen leichter gespalten werden^[11]. Beispielsweise liefert $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2]^+$ (m/z 287; Intensität 100%) Fragment-Ionen, die $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]^+$ (m/z 255; 4%), $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^+$ (m/z 223; 38 %) und $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})\text{S}]^+$ (m/z 208, 209; 10 %) zugeordnet werden können; diese scheinen über einen ein- oder zweistufigen Prozeß mit C-S-Bindungsspaltung gebildet zu werden. Das Ion $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_3]^+$ verhält sich unter den gleichen Bedingungen ähnlich. Weitere Einzelheiten bezüglich der massenspektrometrischen und der Reaktivitätsuntersuchungen werden zu gegebener Zeit veröffentlicht.

Eingegangen am 8. April 1992 [Z 5287]

CAS-Registry-Nummern:

1, 142839-69-8; 2, 142865-80-3; 3, 142895-18-9; $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$, 29666-18-0; $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, 19559-06-9; $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$, 122116-24-9.

- [1] T. F. Yen in *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, **1975**, Kapitel 1.
- [2] P. Psundararaman, *Anal. Chem.* **1986**, 57, 2204.
- [3] J. G. Reynolds, E. J. Gallegos, R. H. Fish, J. J. Komlenic, *Energy Fuels* **1987**, 1, 36.
- [4] a) B. G. Silbernagel, R. R. Mohan, G. H. Singhal, *ACS Symp. Ser.* **1984**, 248, 91; b) B. G. Silbernagel, *J. Catal.* **1979**, 56, 315; c) S. Asaoka, S. Nakata, C. Takeuchi, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 344, 275; d) M. Rose-Bruskin, D. Moranta, *Appl. Catal.* **1984**, 11, 85; e) P. C. H. Mitchell, C. E. Scott, J.-P. Bonnelle, J. G. Grimblot, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, 1047.
- [5] a) J. K. Money, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3297; b) J. K. Money, K. Folting, J. C. Huffman, D. Collison, J. Temperly, F. E. Mabbs, G. Christou, *ibid.* **1986**, 25, 4583.
- [6] J. K. Money, J. R. Nicholson, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4072.
- [7] J. K. Money, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2210.
- [8] J. K. Money, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 944.
- [9] J. K. Money, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 507
- [10] G. Christou, D. D. Heinrich, J. K. Money, J. R. Rambo, J. C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron* **1989**, 8, 1723.
- [11] D. D. Heinrich, K. Folting, J. C. Huffman, J. G. Reynolds, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 300.
- [12] Neuere Beispiele: a) A. J. Deeming, M. Karim, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, 7, 1401; b) K. Umakoshi, A. Ichimura, I. Kinoshita, S. Ooi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4005; c) J. H. Yamamoto, W. Yoshida, C. M. Jensen, *ibid.* **1991**, 30, 1353, zit. Lit.
- [13] Gibt man zu einer grünblauen Lösung von $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$ in THF Na(py), so wird dies dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Lösung wird filtriert und zur Kristallisation in eine Tiefkühltruhe gestellt. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden durch Filtrieren des anfänglichen Reaktionsgemisches durch eine feinporige Fritte und Überschichten der Lösung mit Hexan erhalten. So gewonnene Kristalle verlieren rasch Lösungsmittel, wenn man sie aus der Mutterlauge entfernt.
- [14] Kristalldaten für $1 \cdot 2\text{THF} \cdot 1/3\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_{40}\text{O}_4\text{S}_4\text{V}_2$, 746.76 g mol⁻¹, hexagonal, $R\bar{3}$, $a = b = 30.888(21)$, $c = 8.960(6)$ Å, $V = 7402.84$ Å³, $Z = 9$. Insgesamt wurden 1310 unabhängige Reflexe mit $I > 2.33 \sigma(I)$ bis auf $R(R_w)$ -Werte von 0.0613 (0.0563) verfeinert.
- [15] Unseres Wissens wurde erst ein Beispiel für diese Ligandenfunktion beschrieben: M. V. Castano, A. Macias, A. Castineiras, A. S. Gonzalez, E. M. Martinez, J. S. Casas, S. Sordo, W. Hiller, E. E. Castellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1001.
- [16] Bei Zusatz von Na(py) zu einer roten Lösung von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ erhält man eine schwarze Lösung, die langsam violettt und schließlich blutrot wird. Die Lösung wurde ca. 15 h gerührt, filtriert und zur Kristallisation des Produkts in eine Tiefkühltruhe gestellt.
- [17] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{NaV}$, 658.76 g mol⁻¹, triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.442(2)$, $b = 16.476(4)$, $c = 9.465(2)$ Å, $\alpha = 100.73(4)$, $\beta = 109.20(4)$, $\gamma = 87.86(3)^\circ$, $V = 1510.33$ Å³, $Z = 2$. Insgesamt wurden 3391 unabhängige Reflexe mit $I > 2.33 \sigma(I)$ bis auf $R(R_w)$ -Werte von 0.0412 (0.0432) verfeinert.
- [18] a) N. Vuletic, C. Djordjevic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1173; b) R. E. Drew, F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 829; c) R. A. Levenson, R. J. G. Dominguez, M. A. Willis, F. R. Young III, *ibid.* **1974**, 13, 2761; d) D. Begin, F. W. B. Einstein, J. Field, *ibid.* **1975**, 14, 1785.

- [19] J. J. H. Edema, W. Stauthamer, F. Bolhuis, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1302.
[20] Ein Gemisch von $[VCl_2(tmeda)_2]$ und zwei Äquivalenten $Na(py)_3$ in CH_2Cl_2 oder THF wird sofort tief rotviolett. Nach mehrstündigem Rühren wird das Gemisch filtriert und die Lösung zur Kristallisation des Produkts mit Hexan überschichtet.
[21] Kristalldaten von 3: $C_{16}H_{24}N_2S_2V$, 387.45 g mol^{-1} , orthorhombisch, $B22_2$, $a = 14.338(5)$, $b = 17.755(7)$, $c = 7.255(2)\text{ \AA}$, $V = 1846.86\text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Insgesamt wurden 1192 unabhängige Reflexe mit $I > 2.33\sigma(I)$ bis auf $R(R_w)$ -Werte von 0.0220 (0.0261) verfeinert.
[22] W. Schmidt, G. Henkel, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **1990**, *28*, 1–9. In diesem Abstract wird die Struktur von $PPh_4[V(py)_3]$ beschrieben.
[23] Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methoden verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56417, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

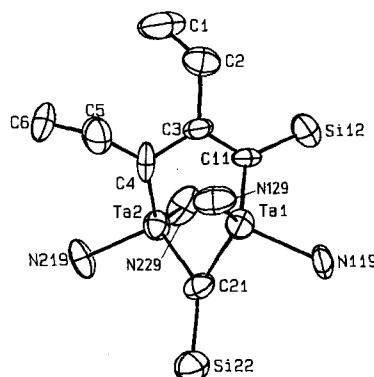
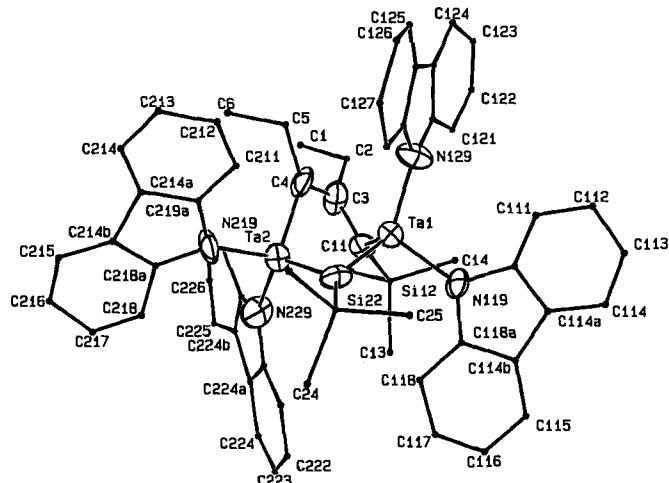


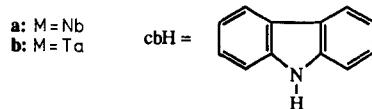
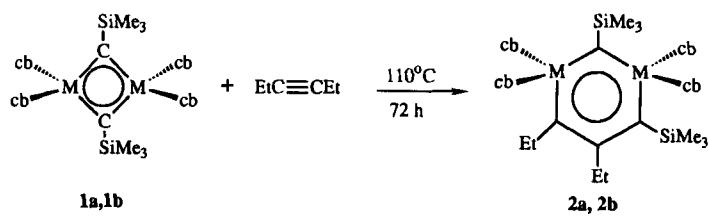
Abb. 1. Oben: Struktur der 1,3-dimetallacyclischen Verbindung **2b** im Kristall (ORTEP). Unten: Zentraler Teil der Struktur von **2b**. Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ta1-N119 203(1), Ta1-N129 208(2), Ta2-N219 202(1), Ta2-N229 207(2), Ta2-C4 204(2), Ta2-C21 204(2), Ta1-C11 211(2), Ta1-C21 199(2), C3-C11 140(3), C3-C4 148(3); Ta1-C21-Ta2 90.5(7), C421-Ta2-C4 99.6(7), Ta2-C4-C3 98(1), C4-C3-C11 119(2), C3-C11-Ta1 93(1), C11-Ta1-C21 102.8(7), N119-Ta1-N129 105.8(7), N219-Ta2-N229 104.9(7).

1,3-Dimetallabenzol-Derivate von Niob und Tantal**

Von Robert D. Profleet, Phillip E. Fanwick
und Ian P. Rothwell*

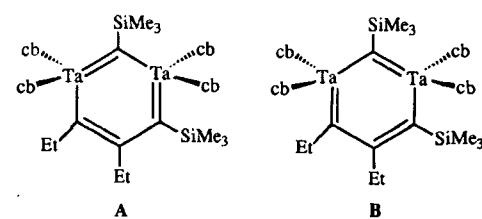
Das Interesse an der Struktur, den Bindungsverhältnissen und der Reaktivität von quasiaromatischen metallacyclischen Verbindungen hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen^[1]. Wir berichten nun über Synthese und Strukturen neuartiger sechsgliedriger dimetallacyclischer Derivate von Niob und Tantal, die eine neue Klasse von 1,3-Dimetallabenzolen bilden.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß das Alkylidin-verbrückte Dimer **1b** eine nützliche Ausgangsverbindung für die Synthese von Polyhydridoditantalalkomplexen ist^[2]. Des weiteren haben wir die Reaktion von **1b** und der analogen Niobverbindung **1a** mit einer Reihe substituierter Alkine untersucht, um herauszufinden, ob diese Verbindungen als Katalysatoren (oder Katalysatorvorstufen) bei der Alkin-Metathese geeignet sind^[3]. Diese Studien ergaben unter anderem, daß die schlecht löslichen Verbindungen **1a** und **1b** bei 25°C auch innerhalb mehrerer Wochen nicht mit 3-Hexin reagierten, während bei 110°C in Toluol innerhalb von drei Tagen in 60% Ausbeute die neuen metallacyclischen Verbindungen **2** in Form dunkelroter (**2a**) bzw. roter (**2b**) Kristalle (aus Toluol/Hexan) gebildet wurden^[4].



Die in Abbildung 1^[5] wiedergegebene Struktur von **2b** im Kristall zeigt einen sechsgliedrigen Dimetallacyclus, der durch Insertion eines Hexinmoleküls in eine der verbrücken-

den Alkylidengruppen von **1** entstanden ist. Die pseudotetraedrischen Koordinationssphären der beiden nichtäquivalenten Tantalzentren werden jeweils durch zwei Carbazol-Stickstoffatome und zwei Ringkohlenstoffatome gebildet. Der sechsgliedrige Metallacyclus ist nicht planar. Die Abweichung von der Planarität kann am besten als eine Verdrillung (53°) der $EtCC(Et)CSiMe_3$ - und der $(cb)_2TaC(SiMe_3)Ta(cb)_2$ -Einheiten gegeneinander beschrieben werden. Die Bindungsängen innerhalb des Dimetallacyclus zeigen eine gewisse Lokalisierung der (Doppel)Bindungen an, wobei die Resonanzform A überwiegt.



Die im festen Zustand ermittelte Struktur von **2b** liegt laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten auch in Lösung vor. Die Abweichung von der Planarität wird im ^1H -NMR-Spektrum (25°C) durch die Diastereotropie der Methylenprotonen der beiden Ethylsubstituenten bewiesen^[6]. Bei Erhöhung der

[*] Prof. I. P. Rothwell, R. D. Profleet, Dr. P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.