

*Journal of Organometallic Chemistry*, 381 (1990) C7–C12  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20494PC

### Preliminary communication

## Neue Aspekte in der Chemie von Übergangsmetallpolysulfidkomplexen: Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Cp}'\text{Nb}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Cp}'\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$ ( $\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$ )

**Henri Brunner, Walter Meier, Joachim Wachter \***,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

**Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler**

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. September 1989)

### Abstract

Thermolysis of a mixture of  $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_n$  ( $\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$ ;  $n = 8, 9$ ) results in the formation of the new niobium polysulfide complexes:  $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{12}$  (**2**),  $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$  (**3**),  $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$  (**4**) and  $\text{Cp}'_4\text{Nb}_4\text{S}_{13}$  (**5**). The structures of **2** and **3** have been established by X-ray diffraction studies. The complexes are characterized by an unusual variety of different sulfur ligands (up to five in **2**), which is responsible for the absence of any metal–metal interaction.

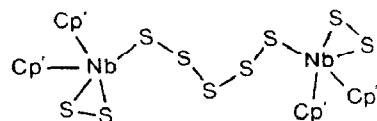
Polysulfidkomplexe des Niobs sind nur sehr wenige bekannt [1\*]. Das Interesse an derartigen Verbindungen gründet sich auf “den möglichen Bezug zur Festkörperchemie der Niob- und Tantalpolyseleide und -polytelluride, die ungewöhnliche elektrische Eigenschaften zeigen” [2]. Bei der Suche nach einer leistungsfähigen Synthese für Cyclopentadienylniobpolysulfidkomplexe stießen wir auf die Umsetzung von  $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$  ( $\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$ ) mit Schwefel, die ein Gemisch der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_n$  ( $n = 8, 9$ ) ergab [3]. Als diesen Komplexen gemeinsames Strukturelement wird ein Polysulfidligand angenommen, der zwei  $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)$ -Einheiten verbrückt und am Hauptbestandteil **1** kristallographisch nachgewiesen werden konnte.

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

Tabelle 1

IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe **2–5**

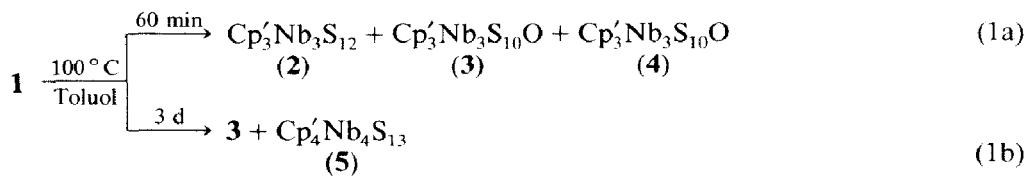
Verb.	IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) $\nu(\text{S-S})$	andere
<b>2</b>	543w, 513w, 492w	468w, 348w
<b>3</b>	566s, 543m, 530s, 523sh	
<b>4</b>	537w, 520w	
<b>5</b>	544w, 538w, 522s	360m
	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 24 °C)	
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH})$
<b>2</b>	$^s1.18(9), ^s1.28(9), ^s1.29(9)$	$^{m4.78}(1), ^{m5.00}(1), ^{m5.26}(1),$ $^{m5.32}(1), ^{m5.44}(1), ^{m5.50}(1),$ $^{m5.56}(2), ^{m5.64}(2), ^{m5.91}(1),$ $^{m6.22}(1)$
<b>3</b>	$^s1.20(9), ^s1.22(9), ^s1.27(9)$	$^{m5.26}(1), ^{m5.38}(1), ^{m5.45}(2),$ $^{m5.52}(1), ^{m5.63}(1), ^{m5.68}(1),$ $^{m5.89}(2), ^{m5.92}(1), ^{m6.03}(1),$ $^{m6.27}(1)$
<b>4</b>	$^s1.28(9), ^s1.34(9), ^s1.51(9)$	$^{m4.81}(1), ^{m4.95}(2), ^{m5.18}(2),$ $^{m5.35}(1), ^{m5.51}(1), ^{m5.61}(1),$ $^{m5.71}(7), ^{m5.89}(1), ^{m6.04}(1),$ $^{m6.63}(1)$
<b>5</b>	$^s1.22(9), ^s1.29(18), ^s1.34(9)$	$^{m5.26}(2), ^{m5.35}(2), ^{m5.42}(4),$ $^{m5.72}(2), ^{m5.85}(2), ^{m6.07}(2),$ $^{m6.20}(2)$



(1)

Beim Erwärmen der Toluollösung des  $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_n$ -Gemischs (100 °C, 1 h) erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel zwei rotorange (**2**, **3**) und einen braungrünen Komplex (**4**) in jeweils 8–10% Ausbeute (Gl. 1a). Die FD-Massenspektren und analytischen Daten belegen einen dreikernigen Aufbau sowie den Verlust eines Cp-Liganden pro Nb-Atom. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tab. 1) weisen auf eine Asymmetrie aller Verbindungen hin, die zudem auf Grund der IR-Spektren relativ viele infrarotaktive  $\text{S}_x$ -Gruppierungen ( $x = 2, 3$ ) [4] enthalten.

Bei einer Versuchsdauer von drei Tagen (Gl. 1b) dominieren unter den gebildeten Produkten die Komplexe **3** und **5**, **2** und **4** sind dagegen nicht mehr nachweisbar. Zusätzlich hierzu konnte in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment (Toluol- $d_8$ , 100 °C) gezeigt werden, daß sich **2** fast quantitativ in **3** umwandelt.



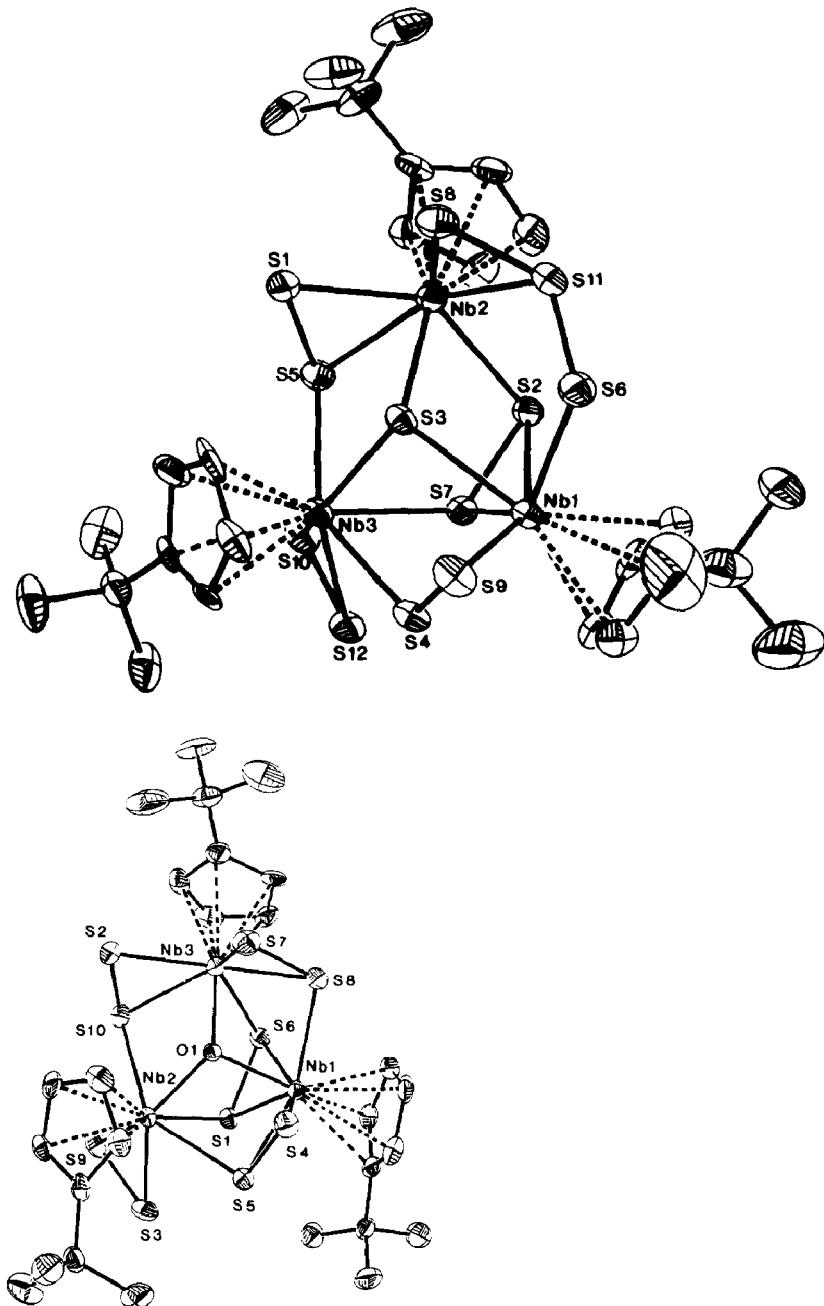


Fig. 1. (a) Struktur von  $\text{Cp}'\text{Nb}_3\text{S}_{12}$  (2) im Kristall. Der Ligand (S4–S9) ist  $\eta^2$  an Nb1 gebunden; (b) Struktur von  $\text{Cp}'\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$  (3) im Kristall.

Während die Strukturen von 4 und 5 noch offen bleiben müssen [5\*], konnten diejenigen von 2 und 3 mit Hilfe von Kristallstrukturuntersuchungen gelöst werden. Das Niob-Schwefel-Gerüst von 2 (Fig. 1a) [6\*] enthält keinerlei Symmetrieelemente, was durch die Präsenz von nicht weniger als fünf verschiedenen Schwefelliganden bedingt ist. Kernstück des Moleküls ist ein stark abgeflachtes Nb<sub>3</sub>S-Tetra-

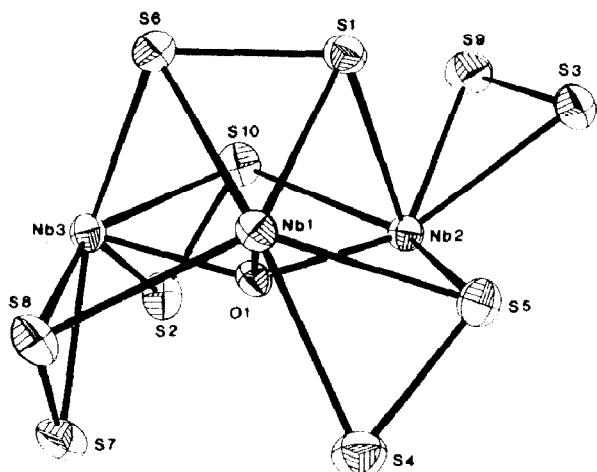


Fig. 2. Seitenansicht des Strukturgerüsts von **3** ohne  $\text{Cp}'$ -Liganden. Die Stereochemie von **2** ist analog mit Ausnahme des in die Bindung  $\text{S8}-\text{Nb}1$  eingeschobenen S-Atoms.

eder, dessen Grundfläche eine  $\text{S}_2$ -Dreifachbrücke überspannt. Die Kanten  $\text{Nb}1-\text{Nb}3$  und  $\text{Nb}2-\text{Nb}3$  werden von je einem  $\eta^1,\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden,  $\text{Nb}1-\text{Nb}2$  dagegen von einem  $\eta^1,\eta^2\text{-S}_3$ -Liganden verbrückt. Die Koordinationssphäre von  $\text{Nb}3$  wird durch einen terminalen  $\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden komplettiert, dem einzigen direkt erkennbaren Relikt aus **1**.

Die Struktur von **3** (Fig. 1b, Fig. 2) [6\*] lässt sich einfach aus derjenigen von **2** ableiten, indem man die Spitze des  $\text{Nb}_3\text{S}$ -Tetraeders ( $\text{S}3$ ) durch  $\text{O}1$  substituiert [7\*] und aus dem  $\eta^1,\eta^2\text{-S}_3$ -Liganden ein S-Atom ( $\text{S}6$ ) entfernt. Während die S-S-Abstände nur geringfügig um  $2.040 \text{ \AA}$  streuen, differieren in beiden Komplexen die Nb-S-Abstände bis zu  $0.217 \text{ \AA}$ , wie am Beispiel von **2** in Fig. 3 näher ausgeführt wird. Dass es sich hierbei nicht um Packungseffekte handeln kann, geht aus einem Vergleich mit der Struktur von **3** hervor, in der "kurze" und "lange" Nb-S-Abstände völlig analog verteilt sind. Bisher wurden für derartige Unterschiede in den Metall-Schwefel-Abständen  $\pi$ -Donator-Einflüsse der Schwefelliganden geltend gemacht, die ihre Ursache in ungesättigten Elektronenkonfigurationen des Zentralmetalls haben [8]. In **2** und **3** besitzt dagegen jedes  $\text{Nb}^{\text{V}}$ -Zentrum eine abgeschlossene Valenzschale.

Auffallend in beiden Strukturen sind die stark abgeflachten  $\text{Nb}_3\text{E}$ -Tetraeder. So beträgt die Winkelsumme an E = S in **2**  $301.7^\circ$  und an E = O in **3** gar  $340.5^\circ$ , so daß man in letzterem Fall schon fast von einem eingeebneten oder interstitiellen O-Atom sprechen kann (Fig. 2). Aufgrund des gegenüber Schwefel geringeren Kovalenzradius von O ( $d(\text{Nb}1-\text{O}1)$   $2.069(5)$ ,  $d(\text{Nb}2-\text{O}1)$   $2.066(5)$ ,  $d(\text{Nb}3-\text{O}1)$   $2.118(5) \text{ \AA}$ ) rückt das imaginäre Niob-Dreieck in **3** näher zusammen ( $d(\text{Nb}1\dots\text{Nb}2)$   $3.356$ ,  $d(\text{Nb}1\dots\text{Nb}3)$   $3.333$ ,  $d(\text{Nb}2\dots\text{Nb}3)$   $3.736 \text{ \AA}$ ). Die hierdurch bedingte Kontraktion des Niob-Schwefel-Gerüsts hat keine Auswirkungen auf die Bindungslängen, sondern wird durch Winkeldeformationen kompensiert. Bestes Beispiel hierfür ist die  $\text{S}_2$ -Dreifachbrücke, deren Nb-S-Nb-Winkel von  $107.7(1)$  bzw.  $113.8(1)^\circ$  in **2** auf  $79.6(1)$  bzw.  $80.7(1)^\circ$  in **3** schrumpfen.

Die mehrkernigen Polysulfidkomplexe **2** und **3** sind so stabil, daß selbst in Gegenwart von Phosphanen kein weiterer Schwefel mehr entzogen wird. Die Tendenz

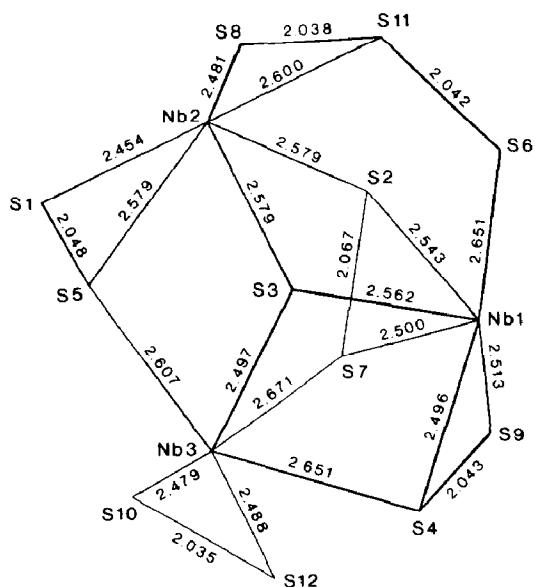


Fig. 3. Abstände im Nb-S-Gerüst von 2. Die Standardabweichungen der Nb–S-Bindungen betragen 0.002–0.004 Å, diejenigen der S–S-Bindungen 0.004–0.006 Å. Nichtbindende Abstände: Nb1...Nb2 4.077, Nb1...Nb3 3.607, Nb2...Nb3 4.039 Å.

zum Abbau von S–S-Bindungen unter Knüpfung von M–M-Bindungen, wie sie beim thermischen Abbau von Cyclopentadienylmetallpolysulfidkomplexen unter Bildung hochsymmetrischer Mehrkernkomplexe mit  $\mu_3$ -S-Liganden beobachtet wird [9], ist somit für die vorliegenden Komplexe überraschenderweise nicht sehr ausgeprägt.

## Literatur

- 1 Hierzu zählen unseres Wissens Komplexe mit den Anionen  $\text{Nb}_6\text{S}_{17}^{4-}$  (J. Sola, Y. Do, J.M. Berg und R.H. Holm, Inorg. Chem., 24 (1985) 1706) und  $[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)(\text{S}_5)\text{O}]^{2-}$  (A. Müller, J. Schimanski, M. Römer, H. Bögge, F.-W. Baumann, W. Eltzner, E. Krickemeyer und U. Billerbeck, Chimia, 39 (1985) 25).
- 2 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, Angew. Chem., 97 (1985) 745; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 742.
- 3 H. Brunner, U. Klement, J. Wachter, M. Tsunoda, J.-C. Leblanc und C. Moise, Inorg. Chem., im Druck.
- 4 A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, Coord. Chem. Rev., 46 (1982) 245.
- 5 Die für 5 gefundenen spektroskopischen Daten wären mit einer zu  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ta}_4\text{S}_{13}$  analogen Struktur (D. Fenske und P.G. Mané, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 531) vereinbar.
- 6 Die Strukturen von 2 und 3 wurden an einem AED-II-Diffraktometer ( $\text{Mo}-K_\alpha$ ) bestimmt,  $8 < 2\theta < 24^\circ$ , Patterson (Nb, S) und Fourier-Methoden. 2:  $P\bar{1}$ ,  $a$  12.174(8),  $b$  13.06(2),  $c$  15.20(1) Å,  $\alpha$  114.76(7),  $\beta$  92.97(5),  $\gamma$  95.89(7)°,  $V$  2170.88 Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . 3587 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ , anisotrope Verfeinerung bis  $R_w$  4.3%. 3:  $P\bar{1}$ ,  $a$  10.21(1),  $b$  12.02(2),  $c$  15.42(2) Å,  $\alpha$  110.26(9),  $\beta$  92.13(9),  $\gamma$  99.26(9)°,  $V$  1743.35 Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . 4048 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ , anisotrope Verfeinerung bis  $R_w$  3.4%. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-Technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54223, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 7 Der Sauerstoff dürfte aus Verunreinigungen der Reaktionsatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) im Spurenbereich stammen. Klärende Untersuchungen hierzu sind vorgesehen.

- 8 J. Wachter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 9 M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585; H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 183; J. Darkwa, J.R. Lockemeyer, P.D.W. Boyd, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 141.