

# Neue Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-$

New Transition Metal Complexes with the Ligand  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-$

Herbert W. Roesky\*, Frank Schruppf und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **44b**, 35–40 (1989); eingegangen am 8. August 1988

X-Ray, Titanium, Vanadium, Tantalum

*S,S*-Dimethylsulfoximinato-diphenyl-*N*-trimethylsilylphosphoranylideneamin (**1**) reacts in a molar ratio of 1:1 with  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\text{VOCl}_3$  and  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) to yield the 1:1 adduct **1**· $\text{TiCl}_4$  (**2**) and the substituted products  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-\text{TiCpCl}_2$  (**3**),  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-\text{VOCl}_2$  (**4**) and  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-\text{TaCp}^*\text{Cl}_3$  (**5**). The structures of **3**, **4** and **5** show short metal-nitrogen bond lengths.

## Einleitung

In vorangehenden Arbeiten haben wir zeigen können, daß die Liganden  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$  [1],  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{N}-$  [2] und  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-$  [3] zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in formal hohen Oxidationsstufen beitragen können. Dies ließ sich anhand von elektrochemischen und Strukturuntersuchungen nachweisen [1–4].

Derartige Liganden wurden auch als 3-Elektronen-Donorliganden formuliert [5]. Als Folge der Orbitalwechselwirkungen, die mit der Resonanzform  $\text{L}_n\text{M}=\dot{\text{N}}=\text{R}$  beschrieben werden können, sollte in den Strukturen eine deutlich verkürzte Metall-Stickstoffbindung zu finden sein.

Diese Wechselwirkungen können noch verstärkt werden, wenn dem Stickstoff erhöhte Elektronendichte zur Verfügung steht. Wir untersuchten, ob durch Kombination der Liganden  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$  und  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-$  zu dem neuen Liganden  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-$  die Wechselwirkungen zwischen Metall und Stickstoff in diesem Sinne tatsächlich verstärkt werden.

Unser Konzept wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von drei neuen Verbindungen bestätigt. Man findet äußerst kurze M–N-Bindungsabstände.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. IR-Spektren

(Nujol): Perkin-Elmer – Nr. 735 B – Spektrometer. – Massenspektren: CH5 Varian – MAT und Finnigan – MAT System 8230. – NMR-Spektren: Bruker WP80SY, AM 250. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen, und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

### *Darstellung von S,S-Dimethylsulfoximinato-diphenylphosphan, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{PPh}_2$*

6,9 g (41,8 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{SiMe}_3$  [6] werden in 60 ml Diethylether gelöst. Man versetzt bei R.T. mit 9,2 g (42 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . Nach 15 min Rühren fällt ein weißer Feststoff aus. Man filtriert ab und saugt i. Vak. zur Trockene. Ausbeute 11,5 g (99%), Schmp. 101 °C.

IR (Nujol): 3050 m, 2950 sst, 2850 sst, 1580 m, 1470 sst, 1425 sst, 1375 st, 1320 st, 1205 br sst, 1100 br sst, 1020 st, 1005 st, 920 sst, 750 sst, 735 sst, 700 sst, 655 st  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,2, s; 7,2–7,9 ppm, m.

$^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  38,4 ppm.

### *Darstellung von S,S-Dimethylsulfoximinato-diphenyl-N-trimethylsilylphosphoranylideneamin, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**1**)*

Man löst 2,8 g (10 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{PPh}_2$  in 40 ml Xylol. Bei 90 °C tropft man unter Rühren eine Lösung von 1,15 g (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 10 ml Xylol zu. Nach der Zugabe wird auf 120 °C erhitzt bis kein Stickstoff mehr entsteht. Man läßt auf R.T. abkühlen und dekantiert von einem braunen Öl ab. Das Xylol wird i. Vak. abgezogen, und man erhält ein gelbliches Öl, das mit 40 ml Hexan verrührt wird. Die entstehende Lösung wird auf 0 °C abgekühlt, wobei ein weißer Brei entsteht, von dem das Produkt abfiltriert wird. Ausbeute 2,5 g (68%).

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

IR (Nujol): 3100 m, 2850 st, 1450 sst, 1420 sst, 1365 st, 1320 st, 1280 br sst, 1225 br sst, 1140 br sst, 1105 br sst, 1015 st, 940 m, 920 m, 860 st, 820 sst, 760 st, 740 st, 710 sst, 680 sst, 660 m, 620 m, 580  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0,005, s; 3,2, d; 7,25–8,0 ppm, m.

$^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3,2 ppm.

#### Reaktion von **1** mit $\text{TiCl}_4$ zum Addukt **1** · $\text{TiCl}_4$ (**2**)

Zu 1,36 g (7 mmol) in 20 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöstem  $\text{TiCl}_4$  wird bei R.T. die Lösung von 2,6 g (7 mmol) **1** in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Nach 20 min fällt aus der roten Lösung das Produkt analysenrein als gelbes Pulver aus. **2** schwimmt auf  $\text{CHCl}_3$ . Nach 16 h wird abfiltriert. Ausbeute 2,6 g (69%), Schmp. 141 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{OPSSiTi}$  (539,8)

Ber. C 37,8 H 4,6 Cl 26,3,

Gef. C 38,1 H 4,9 Cl 27,8.

IR (Nujol): 3030 m, 2800 br sst, 1580 m, 1450 sst, 1370 sst, 1240 sst, 1130 sst, 1105 st, 1095 st, 1040 sst, 1010 sst, 995 st, 950 m, 840 st, 790 st, 720 st, 690 st, 660  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS ext.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,2, s; 3,4, d; 7,4–8,2 ppm, m.

$^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23,5 ppm.

#### Darstellung von

*Cyclopentadienyl-dichloro-(S,S-dimethylsulfoximinato-diphenylphosphoranylidenaminato)-titan(IV)*,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPH}_2=\text{N}-\text{TiCpCl}_2$  (**3**)

2,15 g (10 mmol)  $\text{CpTiCl}_3$  werden in einem Gemisch aus 30 ml  $\text{CHCl}_3$  und 20 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung wird bei R.T. unter Rühren die Lösung von 3,7 g (10 mmol) **1** in 20 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Von der orangen Lösung werden nach 20 h die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der zurückbleibende verfestigte braune Schaum wird aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert. Man erhält gelbbraune Kristalle. Ausbeute 3,9 g (82%), Schmp. 171 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPSTi}$  (475,2)

Ber. C 48,0 H 4,4 N 5,9,

Gef. C 47,6 H 4,6 N 5,9.

IR (Nujol): 3150 st, 2850 sst, 1580 m, 1450 br sst, 1380 sst, 1340 st, 1260 br sst, 1200 br sst, 1120 br sst, 1030 br sst, 990 sst, 960 br sst, 780 st, 720 sst, 690  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  3,4, d; 6,15, s; 7,4–8,05 ppm, m.

*Darstellung von Dichloro-(S,S-dimethylsulfoximinato-diphenylphosphoranylidenaminato)-oxovanadium(V)*,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPH}_2=\text{N}-\text{VOCl}_2$  (**4**)

Zu 3,3 g (9 mmol) in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöstem **1** werden bei -79 °C 1,55 g (9 mmol)  $\text{VOCl}_3$  kondensiert. Man läßt innerhalb 2 h auf R.T. kommen, wobei sich eine viskose, dunkelgrüne Lösung bildet. Nach 20 min fällt ein orangegelbes Pulver aus, das abfiltriert wird. Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  liefert orange Kristalle. Ausbeute 2,2 g (57%), Schmp. 160 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPSV}$  (429,2)

Ber. C 39,2 H 3,7 Cl 16,5 N 6,5,

Gef. C 39,6 H 3,9 Cl 17,5 N 6,6.

IR (Nujol): 3010 m, 2910 st, 1580 m, 1450 sst, 1430 sst, 1370 st, 1320 st, 1280 m, 1230 br sst, 1180 br sst, 1110 sst, 1050 br sst, 1010 sst, 970 sst, 940 st, 790 m, 745 st, 710 sst, 675 sst  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  3,4, d; 7,5–8,0 ppm, m.

$^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  25,0 ppm.

$^{51}\text{V}$ -NMR ( $\text{VOCl}_3$  ext.,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -232,5 ppm.

Im Massenspektrum (EI) erscheint der Molpeak bei  $m/z$  428 mit 100% rel. Intensität.

*Darstellung von Acetonitril-(S,S-Dimethylsulfoximinato-diphenylphosphoranylidenaminato)-pentamethylcyclopentadienyltrichlorotantal(V)*,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPH}_2=\text{N}-\text{TaCp}^*\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**5**)

Zu einer Suspension von 5,0 g (11 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  wird innerhalb 10 min bei R.T. eine Lösung von 4,7 g (13 mmol) **1** in 40 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Nach 60 h wird die klare, braune Lösung i. Vak. auf 20 ml eingeeengt. Man filtriert das ausgefallene gelbe Pulver ab, kristallisiert aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  um und erhält gelbe Kristalle. Ausbeute 4,8 g (58%), Schmp. 193 °C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{OPSTa}$  (754,9)

Ber. C 41,3 H 4,5 Cl 14,1 N 5,6 P 4,1,

Gef. C 40,3 H 4,7 Cl 14,0 N 5,1 P 3,6.

IR (Nujol): 3100 m, 2900 sst, 1440 sst, 1420 sst, 1360 st, 1320 st, 1300 m, 1240 br sst, 1150 br sst, 1020 br sst, 940 st, 790 sst, 750 st, 705 sst, 690 sst, 530 sst  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (TMS,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2,0, s; 2,2, s; 3,35, d; 7,5–8,1 ppm, m.

$^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  19,0 ppm.

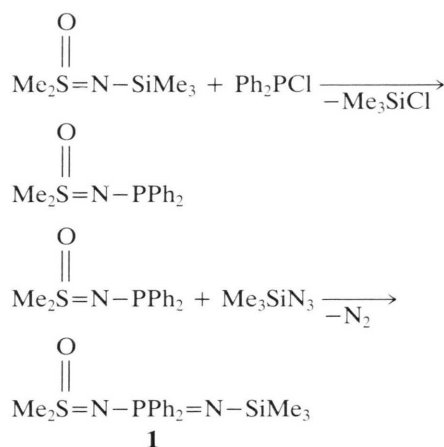
Im Massenspektrum (EI) erkennt man mit  $m/z$  135 das Fragment  $\text{C}_5\text{Me}_5$  mit 100% rel. Intensität. Bei  $m/z$  577 erscheint das Fragment  $\text{M}^+ - \text{Cp}^*$  mit 56% sowie der Molekülpeak bei  $m/z$  714 mit 2%.

**Kristallstrukturanalyse von **3**, **4** und **5****

Die Kristalldaten der Verbindungen sind in Tab. I zusammengefaßt; die Tabellen II–VII enthalten Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungsabstände sowie -winkel [7]. Eine Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastung wurde bei Verbindung **5** durchgeführt.

**Ergebnisse und Diskussion**

Wir wollten untersuchen, ob sich die elektronisch stabilisierende Wirkung des  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Liganden durch Substitution mit  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-$  verstärken läßt. Die Ausgangsverbindung  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPH}_2=\text{N}-\text{SiMe}_3$  (**1**) wird durch die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{SiMe}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  zu  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{PPh}_2$  und anschließender Oxidation mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  dargestellt.



**1** wird mit  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  zur Reaktion gebracht.  $\text{TiCl}_4$  reagiert unter Bildung

Tab. I. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELX).

| Verbindung:                                                                    | <b>3</b>                                                      | <b>4</b>                                                              | <b>5</b>                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel:                                                                  | $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPSTi}$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PSV}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OPSTa} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ |
| Molmasse:                                                                      | 475.2                                                         | 429.2                                                                 | 754.9                                                                                    |
| Kristallsystem:                                                                | Triklin                                                       | Triklin*                                                              | Triklin                                                                                  |
| Raumgruppe:                                                                    | P1                                                            | P1                                                                    | P1                                                                                       |
| Gitterkonstanten (pm, °)                                                       |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| $a =$                                                                          | 879.2(4)                                                      | 987.9(4)                                                              | 895.8(4)                                                                                 |
| $b =$                                                                          | 1003.1(5)                                                     | 1413.8(6)                                                             | 1266.5(6)                                                                                |
| $c =$                                                                          | 1336.2(7)                                                     | 1419.7(6)                                                             | 1459.6(7)                                                                                |
| $\alpha =$                                                                     | 103.04(2)                                                     | 95.96(2)                                                              | 113.05(1)                                                                                |
| $\beta =$                                                                      | 91.06(3)                                                      | 98.53(2)                                                              | 99.12(1)                                                                                 |
| $\gamma =$                                                                     | 109.48(3)                                                     | 99.49(3)                                                              | 91.36(1)                                                                                 |
| Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ ):                                                 | 1.0766                                                        | 1.917                                                                 | 1.4977                                                                                   |
| Formeleinheiten Z:                                                             | 2                                                             | 4                                                                     | 2                                                                                        |
| Dichte $\rho$ ( $\text{Mg m}^{-3}$ ):                                          | 1.466                                                         | 1.487                                                                 | 1.674                                                                                    |
| Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}-\text{K}_\alpha}$ ( $\text{mm}^{-1}$ ): | 0.82                                                          | 0.98                                                                  | 4.04                                                                                     |
| STOE Vierkreisdiffraktometer Mo-K $\alpha$ , T = 20 °C                         |                                                               | 20 °C                                                                 | 20 °C                                                                                    |
| Profiloptimierte $2\theta, \omega$ -Abtastung                                  |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| Kristallgröße (mm):                                                            | 0,3×0,4×0,4                                                   | 0,4×0,4×0,6                                                           | 0,3×0,5×0,6                                                                              |
| Reflexe bis $2\theta = 45^\circ$                                               |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| Gemessen:                                                                      | 7777                                                          | 5873                                                                  | 5916                                                                                     |
| Symmetrieunabhängig:                                                           | 2812                                                          | 4996                                                                  | 3919                                                                                     |
| Signifikanzgrenze $ F_o  > 3\sigma( F_o )$                                     |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| Verfeinerte Reflexe $m$ :                                                      | 2681                                                          | 4554                                                                  | 3864                                                                                     |
| Verfeinerte Parameter $n$ :                                                    | 244                                                           | 415                                                                   | 325                                                                                      |
| Goodness of fit                                                                |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| $[\sum w( F_o  -  F_c )^2 / (m - n)]^{1/2}$ :                                  | 1.9                                                           | 2.4                                                                   | 1.8                                                                                      |
| $R = \sum ( F_o  -  F_c ) / \sum  F_o $ :                                      | 0.031                                                         | 0.0403                                                                | 0.023                                                                                    |
| $wR = R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$ :                 | 0.046                                                         | 0.061                                                                 | 0.039                                                                                    |
| Wichtungsschema                                                                |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| $w = 1 / [\sigma^2( F_o ) + 0.0004 F_o ^2]$                                    |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| Restelektronendichte ( $10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ )                           |                                                               |                                                                       |                                                                                          |
| Maximum:                                                                       | 0.3                                                           | 0.8                                                                   | 0.6                                                                                      |
| Minimum:                                                                       | -0.2                                                          | -0.6                                                                  | -0.7                                                                                     |

\* Es existiert eine pseudomonokline C-zentrierte Zelle doppelten Volumens über die Matrix 011; 0-11; 100 mit den Zellkonstanten  $a = 1896.7$ ;  $b = 2105.0$ ;  $c = 987.9$  pm;  $\alpha = 89.4$ ;  $\beta = 103.5$ ;  $\gamma = 89.8^\circ$ . Der  $R$ -Wert für die Mittlung der dementsprechend symmetrieäquivalenten Daten  $R_{\text{int}}$  beträgt 0.47.

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **3**.

|                |          |               |          |
|----------------|----------|---------------|----------|
| Ti–Cl(1)       | 231,6(1) | Ti–Cl(2)      | 228,6(1) |
| Ti–N(1)        | 176,4(2) | N(1)–P        | 159,5(2) |
| P–N(2)         | 162,9(3) | N(2)–S        | 153,0(2) |
| S–O            | 143,8(2) | S–C(1)        | 175,5(3) |
| S–C(2)         | 174,9(4) |               |          |
| Cl(1)–Ti–Cl(2) | 101,5(1) | Cl(1)–Ti–N(1) | 102,7(1) |
| Cl(2)–Ti–N(1)  | 104,8(1) | Ti–N(1)–P     | 158,7(1) |
| N(1)–P–C(21)   | 114,0(1) | N(1)–P–C(31)  | 108,6(1) |
| C(21)–P–C(31)  | 105,3(1) | N(1)–P–N(2)   | 116,6(1) |
| C(21)–P–N(2)   | 103,0(1) | C(31)–P–N(2)  | 108,5(1) |
| P–N(2)–S       | 126,5(1) | N(2)–S–O      | 117,7(1) |
| N(2)–S–C(1)    | 111,5(1) | O–S–C(1)      | 108,1(1) |
| N(2)–S–C(2)    | 104,2(1) | O–S–C(2)      | 108,9(1) |
| C(1)–S–C(2)    | 105,7(2) |               |          |

Tab. III. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ).

|       | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq)* |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| Ti    | 3074(1)  | 2653(1)  | 1996(1)  | 36(1)  |
| Cl(1) | 347(1)   | 1683(1)  | 1392(1)  | 58(1)  |
| Cl(2) | 3153(1)  | 1439(1)  | 3242(1)  | 65(1)  |
| C(11) | 3582(5)  | 1301(4)  | 388(2)   | 65(2)  |
| C(12) | 4711(5)  | 1373(4)  | 1109(3)  | 72(2)  |
| C(13) | 5654(4)  | 2820(6)  | 1517(3)  | 88(2)  |
| C(14) | 5117(6)  | 3666(4)  | 1012(4)  | 91(2)  |
| C(15) | 3794(5)  | 2722(4)  | 328(3)   | 73(2)  |
| N(1)  | 3303(3)  | 4443(2)  | 2683(2)  | 41(1)  |
| P     | 3861(1)  | 6179(1)  | 2945(1)  | 33(1)  |
| C(21) | 6028(3)  | 7088(2)  | 3155(2)  | 34(1)  |
| C(22) | 6871(3)  | 6972(3)  | 3993(2)  | 49(1)  |
| C(23) | 8496(3)  | 7690(3)  | 4209(2)  | 57(1)  |
| C(24) | 9331(4)  | 8547(3)  | 3582(3)  | 54(1)  |
| C(25) | 8516(3)  | 8663(3)  | 2738(2)  | 52(1)  |
| C(26) | 6858(3)  | 7936(3)  | 2518(2)  | 43(1)  |
| C(31) | 3111(3)  | 6801(3)  | 4138(2)  | 34(1)  |
| C(32) | 2425(4)  | 5845(3)  | 4739(2)  | 50(1)  |
| C(33) | 1878(4)  | 6349(4)  | 5670(2)  | 65(2)  |
| C(34) | 2049(4)  | 7792(4)  | 5998(2)  | 64(1)  |
| C(35) | 2735(4)  | 8751(3)  | 5400(2)  | 58(1)  |
| C(36) | 3258(3)  | 8258(3)  | 4475(2)  | 46(1)  |
| N(2)  | 3314(3)  | 6880(2)  | 2075(2)  | 45(1)  |
| S     | 1811(1)  | 6160(1)  | 1289(1)  | 37(1)  |
| O     | 1871(2)  | 5071(2)  | 396(1)   | 47(1)  |
| C(1)  | 66(3)    | 5412(3)  | 1877(2)  | 50(1)  |
| C(2)  | 1538(4)  | 7612(3)  | 883(2)   | 57(1)  |

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. IV. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **4**.

|               |          |           |          |
|---------------|----------|-----------|----------|
| V–O           | 157,5(4) | V–Cl(1)   | 219,1(2) |
| V–Cl(2)       | 219,1(2) | V–N(1)    | 171,6(3) |
| N(1)–P        | 163,3(3) | P–N(2)    | 160,8(3) |
| N(2)–S        | 152,5(3) | S–O       | 143,0(3) |
| S–C(1)        | 175,3(6) | S–C(2)    | 173,3(6) |
| O–V–Cl(1)     | 109,6(1) | O–V–Cl(2) | 107,8(1) |
| Cl(1)–V–Cl(2) | 111,1(1) | O–V–N(1)  | 107,8(2) |

|              |          |              |          |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Cl(1)–V–N(1) | 110,7(1) | Cl(2)–V–N(1) | 109,8(1) |
| V–N(1)–P     | 132,9(2) | N(1)–P–C(11) | 106,7(2) |
| N(1)–P–C(21) | 108,7(1) | N(1)–P–N(2)  | 116,9(2) |
| C(11)–P–N(2) | 111,4(2) | C(21)–P–N(2) | 103,8(2) |
| P–N(2)–S     | 131,9(2) | N(2)–S–O     | 120,0(2) |
| N(2)–S–C(1)  | 107,8(2) | O–S–C(1)     | 108,5(2) |
| N(2)–S–C(2)  | 105,1(2) | O–S–C(2)     | 110,0(2) |
| C(1)–S–C(2)  | 104,4(3) |              |          |

Tab. V. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ).

|        | <i>x</i>  | <i>y</i> | <i>z</i>  | U(eq)* |
|--------|-----------|----------|-----------|--------|
| V      | 720(1)    | 2660(1)  | 737(1)    | 43(1)  |
| O      | 412(3)    | 2368(3)  | 1736(2)   | 85(1)  |
| Cl(1)  | 1143(2)   | 1407(1)  | – 139(1)  | 97(1)  |
| Cl(2)  | 2517(1)   | 3849(1)  | 1015(1)   | 89(1)  |
| N(1)   | – 718(3)  | 3047(2)  | 185(2)    | 41(1)  |
| P      | – 2152(1) | 3252(1)  | 542(1)    | 36(1)  |
| C(11)  | – 3259(3) | 3490(2)  | – 489(2)  | 39(1)  |
| C(12)  | – 2878(4) | 3445(3)  | – 1387(3) | 46(1)  |
| C(13)  | – 3775(5) | 3610(3)  | – 2168(3) | 59(2)  |
| C(14)  | – 5038(5) | 3830(3)  | – 2057(3) | 67(2)  |
| C(15)  | – 5410(5) | 3902(3)  | – 1176(4) | 76(2)  |
| C(16)  | – 4556(4) | 3724(3)  | – 385(3)  | 64(2)  |
| C(21)  | – 1746(3) | 4298(2)  | 1418(2)   | 37(1)  |
| C(22)  | – 2062(5) | 4262(3)  | 2336(3)   | 57(2)  |
| C(23)  | – 1777(5) | 5074(3)  | 2996(3)   | 69(2)  |
| C(24)  | – 1157(4) | 5944(3)  | 2761(3)   | 60(2)  |
| C(25)  | – 836(4)  | 5999(3)  | 1858(3)   | 57(2)  |
| C(26)  | – 1113(4) | 5188(2)  | 1187(3)   | 49(1)  |
| N(2)   | – 2950(3) | 2434(2)  | 1073(2)   | 50(1)  |
| S      | – 3729(1) | 1407(1)  | 709(1)    | 48(1)  |
| O      | – 4241(4) | 1129(2)  | – 294(2)  | 77(1)  |
| C(1)   | – 2655(6) | 606(3)   | 1104(4)   | 89(2)  |
| C(2)   | – 5089(5) | 1235(3)  | 1353(4)   | 83(2)  |
| V'     | 3411(1)   | 7642(1)  | 5586(1)   | 48(1)  |
| O'     | 3927(4)   | 7106(3)  | 6448(3)   | 109(2) |
| Cl(1') | 2334(2)   | 8771(1)  | 6124(1)   | 111(1) |
| Cl(2') | 2040(1)   | 6590(1)  | 4457(1)   | 115(1) |
| N(1')  | 4863(3)   | 8170(2)  | 5191(2)   | 45(1)  |
| P'     | 6539(1)   | 8296(1)  | 5552(1)   | 38(1)  |
| C(11') | 7353(3)   | 8495(2)  | 4525(3)   | 41(1)  |
| C(12') | 6575(4)   | 8375(3)  | 3617(3)   | 59(2)  |
| C(13') | 7243(6)   | 8504(3)  | 2832(3)   | 74(2)  |
| C(14') | 8625(6)   | 8732(3)  | 2938(4)   | 81(2)  |
| C(15') | 9410(5)   | 8860(4)  | 3838(4)   | 86(2)  |
| C(16') | 8784(4)   | 8739(3)  | 4634(3)   | 67(2)  |
| C(21') | 7070(3)   | 9324(2)  | 6452(2)   | 39(1)  |
| C(22') | 6643(4)   | 10195(3) | 6292(3)   | 61(2)  |
| C(23') | 7041(5)   | 10974(3) | 7003(4)   | 75(2)  |
| C(24') | 7839(5)   | 10912(3) | 7859(3)   | 62(2)  |
| C(25') | 8275(5)   | 10067(3) | 8011(3)   | 61(2)  |
| C(26') | 7895(4)   | 9278(3)  | 7312(3)   | 52(1)  |
| N(2')  | 7071(3)   | 7440(2)  | 6080(2)   | 48(1)  |
| S'     | 7125(1)   | 6409(1)  | 5658(1)   | 48(1)  |
| O'     | 6601(4)   | 6093(2)  | 4662(2)   | 74(1)  |
| C(1')  | 6256(6)   | 5631(3)  | 6334(4)   | 85(2)  |
| C(2')  | 8852(5)   | 6276(4)  | 5924(4)   | 95(2)  |

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. VI. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **5**.

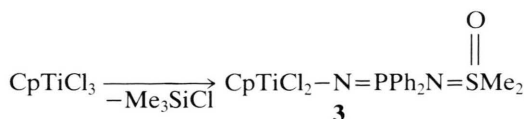
|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| Ta–Cl(1)       | 244,8(1) | Ta–Cl(2)       | 244,0(2) |
| Ta–Cl(3)       | 241,8(2) | Ta–N(1)        | 184,8(3) |
| N(1)–P         | 159,6(3) | P–C(21)        | 181,8(5) |
| P–C(31)        | 180,8(4) | P–N(2)         | 161,5(4) |
| N(2)–S         | 152,3(5) | S–O            | 142,8(3) |
| S–C(1)         | 175,4(6) | S–C(2)         | 174,2(5) |
| Cl(1)–Ta–Cl(2) | 77,5(1)  | Cl(1)–Ta–Cl(3) | 78,2(1)  |
| Cl(2)–Ta–Cl(3) | 145,9(1) | Cl(1)–Ta–N(1)  | 129,6(1) |
| Cl(2)–Ta–N(1)  | 89,0(1)  | Cl(3)–Ta–N(1)  | 88,3(1)  |
| Ta–N(1)–P      | 175,1(3) | N(1)–P–C(21)   | 111,5(2) |
| N(1)–P–C(31)   | 110,1(2) | C(21)–P–C(31)  | 103,2(2) |
| N(1)–P–N(2)    | 119,7(2) | C(21)–P–N(2)   | 107,4(2) |
| C(31)–P–N(2)   | 103,5(2) | P–N(2)–S       | 134,5(2) |
| N(2)–S–O       | 119,5(2) | N(2)–S–C(1)    | 109,8(2) |
| O–S–C(1)       | 109,1(2) | N(2)–S–C(2)    | 105,0(2) |
| O–S–C(2)       | 109,5(2) | C(1)–S–C(2)    | 102,7(3) |

Tab. VII. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ).

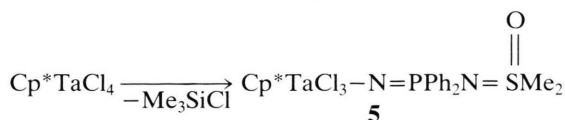
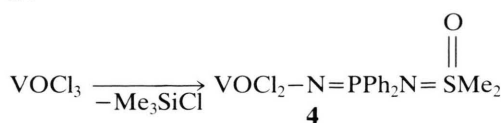
|        | x        | y        | z       | U(eq)* |
|--------|----------|----------|---------|--------|
| Ta     | 1146(1)  | 1670(1)  | 3348(1) | 30(1)  |
| Cl(1)  | –1001(2) | 2847(1)  | 3613(1) | 68(1)  |
| Cl(2)  | 964(2)   | 2338(1)  | 1981(1) | 51(1)  |
| Cl(3)  | –230(1)  | 860(1)   | 4256(1) | 53(1)  |
| C(11)  | 3092(5)  | 1913(4)  | 4803(3) | 45(2)  |
| C(11') | 3187(7)  | 1196(5)  | 5405(4) | 71(3)  |
| C(12)  | 3843(5)  | 1728(4)  | 3972(3) | 41(2)  |
| C(12') | 4790(6)  | 770(5)   | 3515(4) | 68(2)  |
| C(13)  | 3669(5)  | 2685(4)  | 3713(3) | 41(2)  |
| C(13') | 4451(7)  | 2911(6)  | 2953(5) | 69(3)  |
| C(14)  | 2822(5)  | 3467(4)  | 4384(3) | 41(2)  |
| C(14') | 2472(8)  | 4620(4)  | 4393(5) | 74(3)  |
| C(15)  | 2464(5)  | 3000(4)  | 5049(3) | 44(2)  |
| C(15') | 1672(8)  | 3580(6)  | 5915(4) | 72(3)  |
| N(1)   | 1220(4)  | 187(3)   | 2415(3) | 33(1)  |
| P      | 1249(1)  | –1130(1) | 1679(1) | 30(1)  |
| C(21)  | 2204(4)  | –1938(3) | 2351(3) | 34(2)  |
| C(22)  | 1941(5)  | –1772(4) | 3304(3) | 42(2)  |
| C(23)  | 2560(5)  | –2427(4) | 3784(4) | 50(2)  |
| C(24)  | 3518(6)  | –3266(5) | 3321(5) | 60(3)  |
| C(25)  | 3759(6)  | –3433(5) | 2381(5) | 63(3)  |
| C(26)  | 3123(5)  | –2786(4) | 1878(4) | 43(2)  |
| C(31)  | –659(5)  | –1840(4) | 1241(3) | 32(2)  |
| C(32)  | –1071(5) | –2702(4) | 282(3)  | 45(2)  |
| C(33)  | –2470(6) | –3290(4) | –24(4)  | 57(2)  |
| C(34)  | –3531(6) | –2980(5) | 613(4)  | 57(2)  |
| C(35)  | –3124(5) | –2117(5) | 1558(4) | 55(2)  |
| C(36)  | –1706(6) | –1537(5) | 1876(4) | 49(2)  |
| N(2)   | 1915(4)  | –1443(3) | 648(3)  | 42(2)  |
| S      | 3026(1)  | –819(1)  | 296(1)  | 33(1)  |
| O      | 4433(4)  | –270(3)  | 949(3)  | 53(2)  |
| C(1)   | 2096(6)  | 175(4)   | –99(4)  | 51(2)  |
| C(2)   | 3381(6)  | –1854(4) | –834(4) | 52(2)  |
| N(3)   | 3118(11) | 5396(6)  | 8848(7) | 140(5) |
| C(41)  | 1872(9)  | 5107(5)  | 8578(5) | 79(3)  |
| C(42)  | 310(9)   | 4743(6)  | 8261(6) | 96(4)  |

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

des Adduktes **1**·TiCl<sub>4</sub> (**2**), während mit den anderen Metallchloriden Substitution unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan eintritt, wobei die neuen Verbindungen **3–5** entstehen.



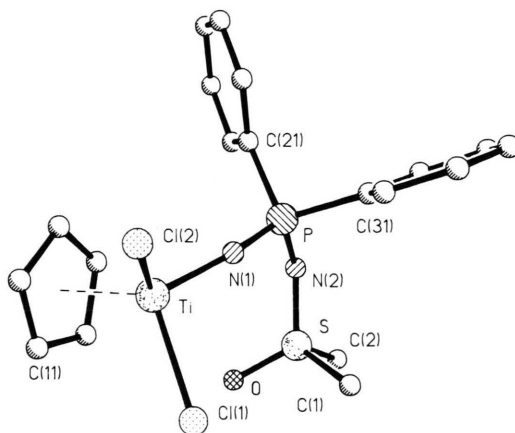
**1** +



Die Metallkomplexe sind in kristalliner Form mehrere Tage an der Luft haltbar, was auf eine stark stabilisierende Wirkung des neuen Liganden schließen läßt.

Bei der Reaktion von TiCl<sub>4</sub> mit **1** erfolgt überraschenderweise keine Substitution, sondern eine Addition. Die spektroskopischen und analytischen Daten beweisen die Bildung des 1:1-Adduktes **1**·TiCl<sub>4</sub> **2**. **2** kann als Chelatkomplex formuliert werden. Das Titan ist in diesem Komplex sterisch abgesättigt.

Um eine Substitution am Titan mit **1** zu erreichen, muß sowohl in der Ausgangsverbindung ein sterisch anspruchsvoller Ligand am Metall koordiniert sein, als auch die Lewis-Acidität des Metalls herabgesetzt werden. Wird **1** mit CpTiCl<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht,

Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPh}_2=\text{N}-\text{TiCpCl}_2$  (**3**).

so erhält man **3**, dessen Struktur in Abb. 1 gezeigt wird. Man beobachtet eine starke sterische Abschirmung des Titans und eine kurze Ti–N-Bindung (176,4(2) pm). In der vergleichbaren Verbindung  $\text{CpTiCl}_2-\text{N}=\text{PPh}_3$  [5] beträgt die Länge der Ti–N-Bindung 177,5(13) pm, so daß in **3** eine vergleichbar kurze Ti–N-Bindung vorliegt. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tab. II mitgeteilt.

Ein vergleichbares Produkt erhält man aus der Umsetzung von **1** mit  $\text{VOCl}_3$  zu **4**. **4** enthält im Kristall zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Diese können als Rotamere bezüglich der Torsionswinkel  $\text{V}-\text{N}(1)-\text{P}-\text{N}(2) = -47,2(0,3)^\circ$ ;  $\text{V}'-\text{N}'(1)-\text{P}'-\text{N}'(2) = 31,7(0,3)^\circ$  bzw.  $\text{N}(1)-\text{P}-\text{N}(2)-\text{S} = -68,6(0,3)^\circ$ ;  $\text{N}'(1)-\text{P}'-\text{N}'(2)-\text{S}' = 71,0(0,3)^\circ$  angesehen werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tab. IV mitgeteilt. Abb. 2 zeigt eines der Mo-

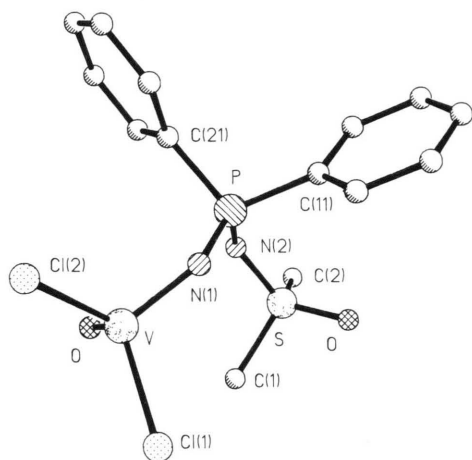


Abb. 2. Eines der beiden Moleküle von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-\text{VOCl}_2$  (**4**).

leküle von **4**. Die Atome P, S und V haben verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Winkel von  $132,9(2)^\circ$  bzw.  $135,2(2)^\circ$  an den an Vanadium gebundenen Stickstoffatomen deuten auf Doppelbindungsanteile in der V–N-Bindung hin. Der Vergleich der Bindungslängen V–N in **4** (171,6(3) pm bzw. 170,4(3) pm) mit der V–N-Dreifachbindung in  $\text{Cl}_3(\text{bipy})\text{V}\equiv\text{N}-\text{Cl}$  [8] (168,8 pm) läßt wiederum auf einen starken Mehrfachbindungsanteil schließen.

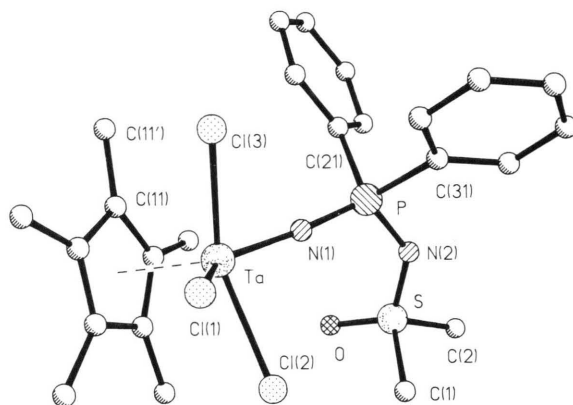


Abb. 3. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPh}_2=\text{N}-\text{TaCp}^*\text{Cl}_3$  (**5**).

Die Tantalverbindung **5**, deren Struktur in Abb. 3 gezeigt wird, enthält Acetonitril im Kristall, das jedoch nicht am Tantal koordiniert ist. Auch hier wird ein kurzer Ta–N-Abstand beobachtet (184,8(3) pm). Der Winkel am Stickstoff N(1) ( $175,1(3)^\circ$ ) macht deutlich, daß die Resonanzform  $\text{Ta}=\text{N}=\text{P}$  ein hohes Gewicht hat. Tab. VI zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **3–5** bestätigen unser Konzept der Verwendung elektronenreicher Liganden zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in formal hohen Oxidationsstufen.

- [1] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1309.
- [2] H. W. Roesky, M. Zimmer, H. G. Schmidt und M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1490 (1988).
- [3] H. W. Roesky, M. Scholz, F. Edelmann, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** 1881 (1987).
- [4] H. W. Roesky, T. Tojo, M. Ilmann und D. Westhoff, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 877 (1987).
- [5] J. A. Lathan, G. J. Leigh, G. Huttner und J. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 377.
- [6] H. Schmidbaur und G. Kammel, *Chem. Ber.* **102**, 4128 (1969).
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53265, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [8] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981).