

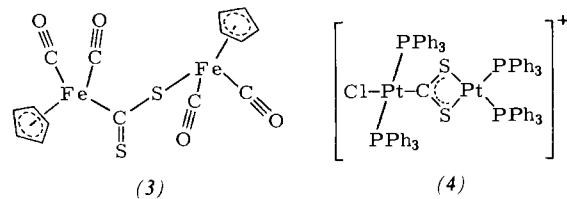
Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der CS_2 -Komplexe (1) und (2).

Komplex	T [K]	$^1\text{H-NMR}$ [a] $\delta(\text{Cp})$	$^{13}\text{C-NMR}$ [a] $\delta(\text{Cp})$	$^{13}\text{C-NMR}$ [a] $\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CS}_2)$
(1)	310	5.10			
	231		92.5	229.3	252.7
	169		92.6	228.4, 230.2(π)	254.1
(2)	310	4.89	87.9	231.5	
	210	5.33, 3.74			
	179 [b]		83.6, 92.7	228.1, 229.0(π) 234.4(σ)	251.5

[a] In $[\text{D}_6]$ -Aceton; δ -Werte [ppm] rel. TMS int. [b] In $[\text{D}_6]$ -Aceton/THF.

Rotation von Monoolefinliganden in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen^[6] sind ΔG^\ddagger -Werte von 8 bis 12 kcal/mol charakteristisch.

Der zweikernige Komplex (2) zeigt im IR-Spektrum neben den gegenüber (1) geringfügig verschobenen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden zwei weitere $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen. Aus deren relativ niedriger Frequenz kann man schließen, daß (1) als Donorligand über ein freies Elektronenpaar des nicht-koordinierten Schwefelatoms an ein weiteres $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragment gebunden ist. Im Gegensatz zu den Dithiocarboxylato-Brückenkomplexen (3)^[7a] und (4)^[7b] enthält (2) offenbar eine echte Kohlenstoffdisulfid-Brücke.



In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (2) lassen sich bei Raumtemperatur die beiden unterschiedlich koordinierten $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Reste nicht unterscheiden: Es wird jeweils nur ein Signal für Cp- und CO-Liganden registriert (Tabelle 1). Offensichtlich findet eine intramolekulare Bewegung statt, bei der die beiden $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente rasch ihre Plätze und ihre Funktion tauschen. Für die „entartete σ/π -Bindungsisomerisierung“, die bei 210 K völlig eingefroren ist, ergibt die Linienform-Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Cyclopentadienylsignale $\Delta G_{250}^\ddagger = 12.4 \pm 0.1$ kcal/mol. Bei noch niedrigerer Temperatur (ca. 180 K) ist im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum auch das Einfrieren der Rotation des $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ -„Liganden“ zu erkennen, wobei nur das CO-Signal des olefinisch komplexierenden $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragments aufspaltet.

Im Gegensatz zu (2) zeigt der Eisenkomplex (3) kein temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Es werden stets zwei Cyclopentadienylsignale beobachtet, bis der Komplex bei ca. 370 K in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und CS_2 zerfällt.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Carbonyl-disulfiddicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan (1)^[2]: Bei -20°C gibt man zu 1.5 mmol $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ^[9] 80 ml gekühltes Pentan. Nach Zugabe von 2 ml CS_2 wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 min gerührt. Das Solvens wird bei -20°C abgezogen und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur im Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand wird in gekühltem Pentan aufgenommen; nach Filtration (G3-Fritte) wird das Solvens bei -20°C abgezogen und (1) bei -10°C im Hochvakuum getrocknet. Orangerote Kristalle, Zers. ca. 65°C (unter Argon); Ausbeute 0.10 g (27%).

μ -Carbonyl-disulfid-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan] (2)^[2]: Die durch Photolyse von 1.5 mmol (0.306 g) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in THF entstehende rote Lösung von

$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ wird nach Zugabe von 2 ml CS_2 2 h gerührt. Aus dem Rückstand der Reaktionslösung werden $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und (1) mit Pentan ausgewaschen. Umkristallisation aus Ether ergibt dunkelrotes (2), Zers. ca. 118°C (unter Argon); Ausbeute 0.13 g (40%).

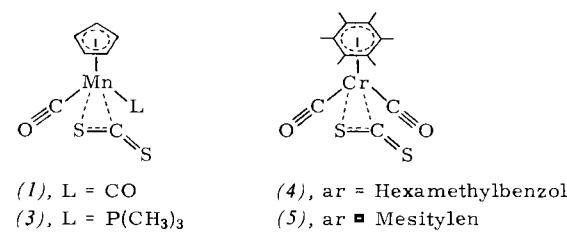
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 634a]

- [1] Übersicht: I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- [2] Sowohl (1) als auch (2) wurden erstmals bei der Reaktion des Cycloocten-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_8\text{H}_{14})$ [9] mit CS_2 beobachtet und anhand der IR-Lösungsspektren (in CS_2) charakterisiert [3]. Allerdings konnte (1) nicht isoliert werden; (2) lag nur in winzigen Mengen vor und wurde irrtümlich für ein Dimer von (1) gehalten.
- [3] A. E. Fenster, I. S. Butler, Inorg. Chem. 13, 915 (1974).
- [4] M. Herberhold, M. Süß-Fink, Angew. Chem. 89, 192 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 3 (1977).
- [5] R. Mason, A. I. M. Rae, J. Chem. Soc. A 1970, 1767; T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 296 (1968).
- [6] H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter, H. Strack, J. Organomet. Chem. 102, 491 (1975); zit. Lit.
- [7] a) J. E. Ellis, R. W. Fennell, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976); b) J. M. Lisy, E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).
- [8] Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Für die Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde die Quecksilberdampflampe Q 700 (Quarzlampengesellschaft Hanau) verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.
- [9] E. O. Fischer, M. Herberhold, Experientia Suppl. IX, 259 (1964).

Acceptorwirkung η^2 -gebundener CS_2 -Liganden^[**]

Von Max Herberhold und Margot Süß-Fink^[*]

Als Prototyp aller „Acceptorliganden“ gilt Kohlenmonoxid. Es gibt nur wenige Zweielektronenliganden, die CO in der Fähigkeit übertreffen, Ladung von einem Metallzentrum abzuziehen; dazu gehören neben CS und PF_3 auch dienophile Olefine wie Tetracyanethylen (TCNE) und Maleinsäureanhydrid (MA). Wir haben gefunden, daß auch η^2 -koordiniertes Kohlenstoffdisulfid ein stärkerer Acceptor ist als CO. Dies ergibt sich aus den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclopentadienylmangan-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1)^[11], $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2)^[11], $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CS}_2)$ (3) und der Arenchrom-Komplexe (ar)Cr(CO)₂(CS₂) (4) und (5).



Die IR-Spektren der Komplexe (1)–(5) (Tabelle 1) zeigen im Bereich von 1150 bis 1220 cm^{-1} eine charakteristische $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ -Absorption des CS_2 -Liganden (vgl. [2]). Die Frequenz dieser Bande ist deutlich niedriger als die der $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$ -Absorption der Thiocarbonyl-Komplexe, die aus (1) sowie (3)–(5) durch Desulfurierung mit einem tertiären Phosphan^[13] (PPh_3 , PMe_3) entstehen.

In allen Fällen tritt die erwartete Zahl von $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen auf. Ein Vergleich der Kraftkonstanten^[14] $k(\text{C}\equiv\text{O})$

[*] Doz. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. M. Süß-Fink
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Süß-Fink dankt dem Cusanus-Werk für ein Promotionsstipendium.

Tabelle 1. IR- und ^1H -NMR-Daten der CS_2 -Komplexe (1)–(5) und verwandter Verbindungen.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [a] [cm^{-1}]	IR k(CO) [b] [mdyn/ \AA]	$\nu(\text{CS})$ [c] [cm^{-1}]	^1H -NMR [d] $\delta(\text{Ring})$ [ppm]	$\delta(\text{Me})$ [ppm]
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	2018	1931	15.52	4.96	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (1)	2012	1957	15.87	5.10	
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{CS}_2)$ (2)	2021	1969	16.08	4.89	
		1928	1871 (14.57)		
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$	2003	1947	15.76	1266 [e]	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	1922	1858	14.43		4.48 [f]
$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CS}_2)$ (3)		1914	14.80	1152	4.72 [h]
$[\text{C}_6\text{Me}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$	1944	1864	14.44		1.74 [i]
$[\text{C}_6\text{Me}_6]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (4)	1944	1889	14.84	1150	—
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$	1955	1878	14.64		2.23
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (5)	1956	1901	15.02	1150	—
$[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$	1950	1900	14.97	1188	2.26
					5.40
					2.24

[a] In THF-Lösung, Eichung mit Polystyrol-Film. [b] Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstante [4], berechnet aus den CO-Valenzfrequenzen in THF-Lösung. [c] In KBr. [d] In $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int.; JEOL C-60 HL, Meßbereich 1080 Hz. [e] In CS_2 -Lösung [3]. [f] $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ 2.2 Hz. [g] $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ 8.9 Hz. [h] $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ 1.9 Hz. [i] $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ 10.1 Hz.

lässt jedoch erkennen, daß die Substitution eines CO-Liganden durch CS_2 stets einen Anstieg der $k(\text{C}\equiv\text{O})$ -Werte bei den verbleibenden CO-Liganden bewirkt. Das bedeutet, daß CS_2 mehr Ladung vom Metall übernimmt als die ursprünglich koordinierte CO-Gruppe. Ein weiteres Kriterium für die – relativ zu CO – höhere Acceptorkapazität des CS_2 -Liganden geht aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor: Bei der Substitution eines CO-Liganden durch CS_2 verschiebt sich das Singulett der aromatischen Ringprotonen zu niedrigerem Feld. Dieser Effekt läßt sich damit erklären, daß CS_2 die Ladungsdichte zwischen Metall und π -gebundenem Ring vermindert. CS_2 ist also ein besserer Acceptorligand als CO und kann in dieser Hinsicht – etwa in der Reihe der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe – durchaus mit Liganden wie $\text{L}=\text{CS}^{[3]}$, $\text{PF}_3^{[5]}$, $\text{TCNE}^{[6]}$ oder $\text{MA}^{[7]}$ verglichen werden.

Das ausgeprägte Acceptorvermögen des CS_2 -Liganden in (1) bis (5) ist ein starkes Argument dafür, daß CS_2 η^2 -olefinartig über eine $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung koordiniert wird (vgl. [1]).

Arbeitsvorschrift^[8]:

Carbonylsulfidcarbonyl(η -cyclopentadienyl)trimethylphosphanmangan (3): Eine Lösung von 1 mmol (0.25 g) $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)^{[9]}$ und 2 ml CS_2 in 80 ml Pentan wird 1 h bestrahlt. Das Rohprodukt (3) wird aus THF/Hexan umkristallisiert. Rotbraune Kristalle, Zers. 132°C (unter Argon); Ausbeute 0.045 g (15 %).

Aren(carbonylsulfid)dicarbonylchrom (4) und (5): Durch mehrstündigem Bestrahen einer Pentanlösung (100 ml) von 1.5 mmol Arentricarbonylchrom und 2 ml Cycloocten wird der Zwischenkomplex (ar)Cr(CO)₂(C₈H₁₄) erhalten. Nach Zugabe von 2 ml CS_2 wird gerührt, bis sich (ar)Cr(CO)₂(CS₂) als schwerlöslicher Niederschlag abscheidet. Umkristallisation aus THF/Hexan ergibt $[\text{C}_6\text{Me}_6]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (4), rostfarben, Zers. 140°C (unter Argon); Ausbeute 0.06 g (12 %) bzw. $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ (5), dunkelbraun, Zers. 101°C (unter Argon); Ausbeute 0.19 g (40 %).

Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 634b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 49716-49-6 / (2): 61483-85-0 / (3): 61483-86-1 / (4): 61505-86-0 / (5): 61483-87-2 / $\text{CpMn}(\text{CO})_3$: 12079-65-1 / $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$: 31741-76-1 / $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$: 12276-09-4 / $[\text{C}_6\text{Me}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$: 12088-11-8 / $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$: 12129-67-8 / $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$: 61483-88-3.

[1] M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 3 (1977).

[2] I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).

[3] A. E. Fenster, I. S. Butler, Inorg. Chem. 13, 915 (1974).

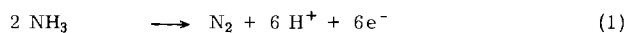
- [4] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).
 [5] Vgl. J. Müller, K. Fenderl, B. Mertschenk, Chem. Ber. 104, 700 (1971); Th. Kruck, V. Krause, Z. Naturforsch. 27b, 302 (1972).
 [6] M. Herberhold, Angew. Chem. 80, 314 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 305 (1968).
 [7] M. Herberhold, C. R. Jablonski, J. Organomet. Chem. 14, 457 (1969); Chem. Ber. 102, 778 (1969).
 [8] Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Für die Photoreaktionen wurde die Quecksilberdampflampe Q 700 (Quarzlampengesellschaft Hanau) verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.
 [9] Vgl. W. Strohmeier, F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

Nachweis des ionischen Strukturaufbaus der Einlagerungsverbindung $\text{TaS}_2 \cdot \text{NH}_3$

Von Robert Schöllhorn und Hans-Dieter Zagefka^[*]

Einlagerungsverbindungen von Schichtchalcogeniden MX_2 ($\text{M}=\text{Übergangsmetall, X=S, Se}$) mit neutralen Molekülen haben wegen ihrer ausgeprägten strukturellen Anisotropie und der daraus resultierenden besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften zunehmendes Interesse gefunden; die Natur der Wechselwirkung Wirtsgitter–Gastmolekül ist allerdings auch im Falle einfacher Gastmoleküle noch weitgehend ungeklärt. Vor kurzem konnten Gamble et al.^[1] für die supraleitende Verbindung $\text{TaS}_2 \cdot \text{NH}_3$ durch ^1H -NMR-Messungen nachweisen, daß die dreizählige Symmetrieachse der NH_3 -Moleküle entgegen früheren Annahmen parallel zu den MX_2 -Schichtebenen ausgerichtet ist; sie postulieren eine Charge-Transfer-Wechselwirkung $\text{NH}_3 \rightarrow \text{MX}_2$, obwohl das Orbital des freien Elektronenpaares hierfür eine ungünstige Position einnimmt.

Wir fanden nun, daß bei der Reaktion von Ammoniak mit $2\text{H} \cdot \text{TaS}_2$ (25°C) die MX_2 -Schichten als Oxidationsmittel wirken und ein Teil des NH_3 zu elementarem Stickstoff oxidiert wird; N_2 konnte sowohl gaschromatographisch als auch massenspektrometrisch (unter Verwendung von $^{15}\text{NH}_3$) nachgewiesen werden. Das Verhältnis $\text{Ta}:\text{N}$ erreichte Werte von 18 bis 20. Bei der Reaktion treten nur sehr geringe Mengen von H_2 auf, so daß eine katalytische Zersetzung, wie sie von



[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, Dipl.-Chem. H. D. Zagefka
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster