

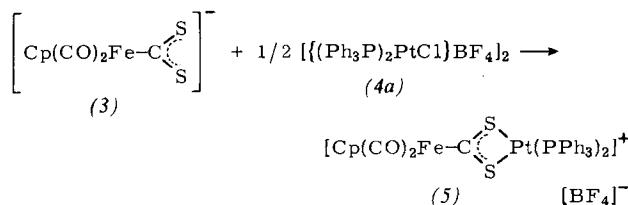
## CS<sub>2</sub>- und CS<sub>3</sub>-verbrückte Übergangsmetallverbindungen - Gezielte Synthese von Metallodithiocarboxylato-Metallkomplexen<sup>\*\*</sup>

Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Heribert Stolzenberg<sup>[\*]</sup>

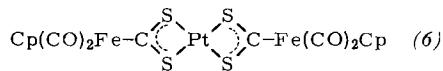
1975 wurde ein zweikerniger Platin-Komplex mit CS<sub>2</sub>-Brücke vorgestellt und röntgenographisch charakterisiert<sup>[1]</sup>, der die Strukturelemente Dithiocarbenmetall (1) und Metall-S,S'-dithiolat (2) in sich vereinigt. Bemühungen, weitere Verbindungen mit diesem interessanten Verknüpfungsprinzip gezielt zu synthetisieren, blieben ohne Erfolg.



Untersuchungen im System *Basisches Metall/Heteroallen/Säure* oder *Lewis-acides Metall*<sup>[2]</sup> haben uns nun die Synthese einer Reihe solcher stabiler zwei- und dreikerniger „Metallodithiocarboxylato-Metallkomplexe“ ermöglicht.

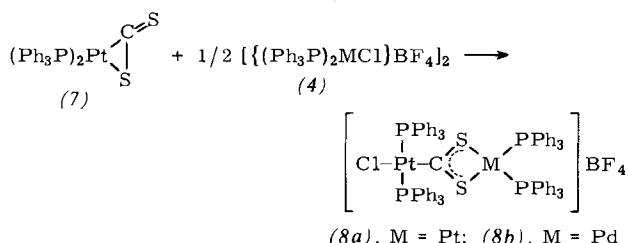


Das Addukt (3) aus Carbonyldisulfid und Natrium-dicarbonylcyclopentadienylferrat reagiert mit (4a) in Tetrahydrofuran (THF) glatt zum CS<sub>2</sub>-verbrückten Zweikernkomplex (5). Ein Platin-Komplex (6) mit zwei solchen „Ferriodithiocarboxylato-Chelatliganden“ lässt sich in Form roter Kristalle bei der Umsetzung von (3) mit PtCl<sub>2</sub> im Verhältnis 2:1 gewinnen.



IR-Spektren [(KBr) (5): 2042, 1998 vs  $[\nu(\text{CO})]$ , 870 s  $[\nu(\text{CS}_2)]$ ; (6): 2028, 1973 vs  $[\nu(\text{CO})]$ , 870 s  $[\nu(\text{CS}_2)] \text{ cm}^{-1}$ ], Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Syntheseweg stützen die Strukturvorschläge<sup>[3]</sup>.

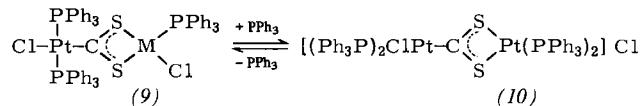
Ein elektronenreiches Addukt, das wie (3) zur Weiterreaktion mit elektrophilen Metallverbindungen befähigt sein sollte, ist auch das bereits 1966 von Wilkinson et al. beschriebene<sup>[4]</sup>  $\eta^2$ -Carbonyldisulfidbis(triphenylphosphoran)platin (7). In der Tat führt seine Umsetzung mit dem chlorverbrückten Komplexkation (4a) in Dichlormethan sofort und quantitativ zu Angelicis-Komplex (8a), der auf ungeklärte Weise bei der Zersetzung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CS})]\text{BF}_4$  entstanden war<sup>[1]</sup>. Die Bildungstendenz des heterometallischen Zweikernkomplexes (8b) ist hingegen deutlich geringer.



[\*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. A. Mayr, Dipl.-Chem. H. Stolzenberg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Isocyanid- und Heteroallen-verbrückte Metallkomplexe. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 1. Mitteilung: [2b].

Längere Reaktionszeiten nehmen auch die Umsetzungen von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CS}_2)$  mit neutralem Dichlorobis(triphenylphosphoran)nickel(II), -palladium(II) und -platin(II) in Anspruch; im Falle der Nickel- und Palladiumverbindungen werden dabei ausschließlich die rotbraunen bzw. orangefarbenen Neutralkomplexe (9) isoliert, mit *cis*-( $\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  lässt sich jedoch auch der gelbe kationische Komplex (10) fassen, der in Lösung leicht Triphenylphosphoran abspaltet und sich in (9), M = Pt, umwandelt.

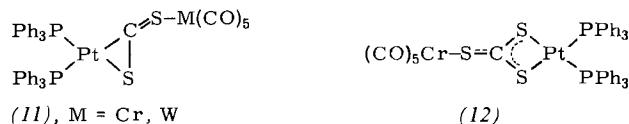


In den IR-Spektren der Komplexe (8)-(10) kehrt ein auffallend lagekonstantes Bandenmuster (ca. 930 s, 870 m  $[\nu_{as}, \nu_s(\text{CS}_2)] \text{ cm}^{-1}$ ) wieder, das für die Pt-CS<sub>2</sub>M-Gruppe charakteristisch erscheint.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren beweisen die *trans*-Konfiguration am C-gebundenen Platin sowie die Äquivalenz der *cis*-Triphenylphosphoranliganden am chelatisierten Metall in (8) und (10), die ihrerseits Rückschlüsse auf die Gleichartigkeit der beiden dazu *trans*-ständigen S-Liganden zuläßt.

Als ersten Schritt der Bildung dieser Platinodithiocarboxylato-Komplexe vermuten wir eine Koordination des elektropositiven Metalls an das „*exo*-Schwefelatom“ von (7), gefolgt von intra- oder intermolekularer Halogenübertragung zwischen den Metallen bei gleichzeitiger Öffnung des PtCS-Dreirings und Chelatisierung am eintretenden Metall.

Bei Abwesenheit beweglicher Halogenliganden in der Lewis-aciden Metallkomponente und stabiler Restligandenosphäre bleibt die Reaktion mit (7) auf der Stufe der Primärkoordination stehen. Die aus (7) und  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  (M = Cr,



W) in hohen Ausbeuten gewonnenen Komplexe (11) enthalten offensichtlich den gleichen Typ CS<sub>2</sub>-Brücke, wie er bei den bekannten Verbindungen

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SCS})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>[5]</sup>,  
 $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>[6]</sup> und  
 $\text{Cp}(\text{Me}_2\text{P})_2\text{Co}(\text{SCS})\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[7]</sup> diskutiert wird.

Eine Variante der Wechselwirkung *basisches Metall/CS<sub>2</sub>* zeigt sich bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  mit CS<sub>2</sub> und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ . Die nach Aufarbeitung in gelben Kristallen isolierte Verbindung (Ausbeute 37%) ist nicht – wie aufgrund der Darstellungsweise zu erwarten – ein Isomer von (11). Vielmehr erweist sie sich als schwefelreicher und ist als Tri-thiocarbonat-verbundene Spezies (12) (IR (KBr): 1040 m  $[\nu(\text{CS}_3)] \text{ cm}^{-1}$ ) zu formulieren. CS<sub>3</sub>-Brückenbildung ist auch bei den Umsetzungen von Pentacarbonylmanganat(–I) und -renat(–I) mit CS<sub>2</sub> beobachtet worden<sup>[8]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Unter  $\text{N}_2$ -Schutz werden bei  $-70^\circ\text{C}$  zu 25 ml einer 0.1 M THF-Lösung von  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  – hergestellt aus 3.54 g  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  und 1.35 ml  $\text{NaK}_{2,8}$  in 200 ml THF – zuerst 0.15 ml (2.5 mmol) CS<sub>2</sub> in 50 ml THF und danach 2.1 g (1.25 mmol)  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>[9]</sup> gegeben. Beim Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  entsteht eine klare, hellorange Lösung. Man zieht bei dieser Temperatur das Solvens ab, nimmt den Rückstand in ca. 50 ml Dichlormethan auf und filtriert über Cellulose. Nach Einengen auf die Hälfte kristallisiert das Produkt bei Zugabe von *n*-Pentan. Die gelben Blättchen von (5) (Aus-

beute 76%,  $Z_p = 170^\circ\text{C}$ ) sind bei  $-20^\circ\text{C}$  unbegrenzt haltbar.

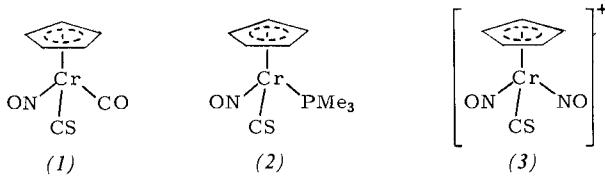
Eingegangen am 9. März 1979 [Z 265]

- [1] J. M. Lisy, E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).
- [2] a) W. P. Fehlhammer, A. Mayr, M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 641 (1977); b) W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, ibid. 90, 920 (1978) bzw. 17, 866 (1978).
- [3] Hingegen bildete sich aus (3) und  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  ein  $\text{CS}_2$ -verbrückter Komplex, in dem Ferriidiothiocarboxylat als monohapto-S-Ligand fungiert: J. E. Ellis, R. W. Fennell, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).
- [4] M. C. Baird, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966, 514.
- [5] M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 193 (1977).
- [6] U. Oehmichen, T. G. Southern, H. LeBozec, P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 156, C 29 (1978).
- [7] H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- [8] I. B. Benson, J. Hunt, S. A. R. Knox, V. Oliphant, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1240.
- [9] W. Beck, K. v. Werner, Chem. Ber. 104, 2901 (1971); C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy, A. Pidcock, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 58.

### $\eta^5$ -Cyclopentadienylchrom-Komplexe mit Thiocarbonyl- und Nitrosyl-Liganden<sup>[\*\*]</sup>

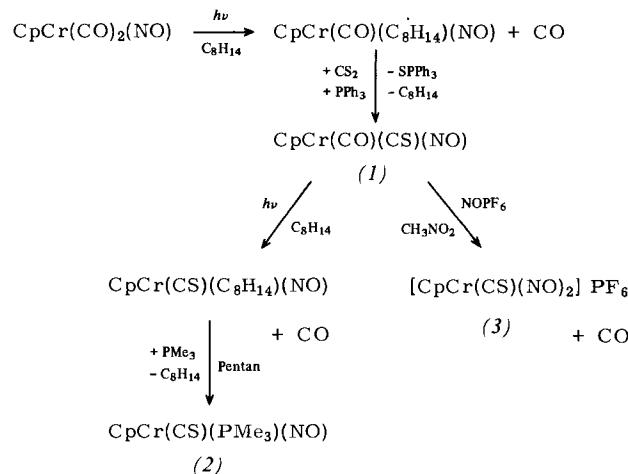
Von Max Herberhold und Paul D. Smith<sup>[\*]</sup>

Für einen Vergleich der Acceptorkapazität zweiatomiger Liganden ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{NO}$ ) werden Modellkomplexe verschiedenartiger Ligandenkombination benötigt. Wir berichten über die neuen Chromkomplexe (1)–(3), in denen die seltene und bisher nur in Kationen<sup>[1]</sup> verwirklichte Kombination  $\text{CS}/\text{NO}$  enthalten ist.



Der Einbau eines CS-Liganden in den Stammkomplex  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  gelingt nach einer am isosteren  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  entwickelten Methode<sup>[2a]</sup>, wenn das *cis*-Cycloocten-Derivat  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{CS}_2$  und einem Schwefelacceptor wie  $\text{PPh}_3$  umgesetzt wird. Ein Carbondi-

sulfid-Zwischenkomplex „ $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS}_2)(\text{NO})$ “ ließ sich nicht nachweisen, obschon labiles  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ <sup>[2]</sup> bekannt ist.



Der verbliebene CO-Ligand in (1) ist fester gebunden als der im Kation  $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})]^+$ <sup>[1b]</sup>, kann aber photolytisch durch Zweielektronenliganden wie Cycloocten oder durch das Nitrosylkation ( $\text{L} = \text{NO}^+$ ) substituiert werden. In Tabelle 1 sind spektroskopische Daten der Thiocarbonyl-Komplexe (1)–(3) und der entsprechenden Carbonyl-Komplexe zusammengestellt. Als Faustregel kann gelten, daß mit zunehmendem Elektronendefizit am Metall die Valenzfrequenzen  $[\nu(\text{CO}), \nu(\text{CS}), \nu(\text{NO})]$  ansteigen und die NMR-Signale der Cyclopentadienylprotonen  $[\delta(\text{Cp})]$  zu tieferem Feld verschoben werden.

Sowohl aus den  $\nu(\text{NO})$ - als auch aus den  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Werten läßt sich ableiten, daß in den Neutralkomplexen  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{L})(\text{NO})$  die Thiocarbonylgruppe ( $\text{L} = \text{CS}$ ) ein effektiverer Acceptorligand ist als die Carbonylgruppe ( $\text{L} = \text{CO}$ ). Auch die Thionitrosylgruppe in  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$ <sup>[4]</sup> übertrifft die Nitrosylgruppe in  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  in der Acceptorwirkung, wenn auch nur geringfügig. Für die Kationen  $[\text{CpCr}(\text{L})(\text{NO})_2]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CS}$ ) ergeben die spektroskopischen Kriterien hingegen, daß CO der bessere Acceptorligand ist. Diese Befunde sind mit der Regel von Andrews<sup>[5]</sup> in

Tabelle 1. IR-Valenzabsorptionen  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{NO})$  und  $\nu(\text{CS})$  und chemische Verschiebung  $\delta(\text{Cp})$  der Cyclopentadienyl-Ringprotonen.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [c]	$\nu(\text{NO})$ [c]	IR [a]	$\nu(\text{CS})$ [d, e]	$k(\text{CO})$ [f]	$^1\text{H-NMR}$ [b] $\delta(\text{Cp})$ [c]
$\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$	2025, 1948	1693	—	—	15.94	5.24
$\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$ (1)	2010	1705	1253	—	16.31	5.39
$\text{CpCr}(\text{PMe}_3)(\text{CO})(\text{NO})$	1907	1629	—	—	14.69	4.98 [g]
$\text{CpCr}(\text{PMe}_3)(\text{CS})(\text{NO})$ (2)	—	1654	1205	—	—	5.16 [h]
$[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$	2142	1875, 1789	—	—	18.53	6.25
$[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ (3)	—	1867, 1779	1352	—	—	6.14

[a] Perkin-Elmer 297;  $\text{cm}^{-1}$ . [b] Jeol C-60-HL;  $\delta$ -Werte rel. TMS int., Kalibrierung mit TMS/CHCl<sub>3</sub>. [c] Nitromethanlösung. [d] KBr. [e] Die  $\nu(\text{CS})$ -Absorption in Nitromethanlösung erscheint für (1) und (2) bei 1258 bzw. 1221  $\text{cm}^{-1}$ ; für das Salz (3) konnte  $\nu(\text{CS})$  wegen der starken Eigenabsorption des Solvens im Bereich 1620–1340  $\text{cm}^{-1}$  nicht beobachtet werden. [f] Valenzkraftkonstante [N/cm] nach F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962). [g] Dublett,  $J(\text{P}, \text{H}) = 2.45$  Hz. [h] Dublett,  $J(\text{P}, \text{H}) = 2.1$  Hz.

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold ['], Dr. P. D. Smith  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Lothstraße 17, D-8000 München 2

['] Neue Anschrift: Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Einklang, wonach das Verhältnis von  $\pi$ -Acceptor- zu ( $\sigma + \pi$ )-Donor-Wirkung, d. h. die Acceptorkapazität des CS-Liganden in Thiocarbonyl-Komplexen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n(\text{CS})$  nur dann größer ist als die des CO-Liganden, wenn die Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstante  $k(\text{CO})$  des entsprechenden Carbonyl-Komplexes  $\text{M}(\text{CO})_{n+1}$  unterhalb ca. 17.1 N/cm liegt.