

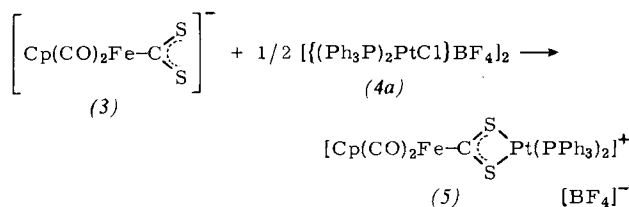
CS₂- und CS₃-verbrückte Übergangsmetallverbindungen – Gezielte Synthese von Metallodithiocarboxylato-Metallkomplexen^[**]

Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Heribert Stolzenberg^[*]

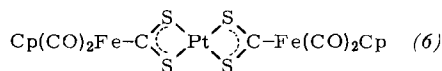
1975 wurde ein zweikerniger Platinkomplex mit CS₂-Brücke vorgestellt und röntgenographisch charakterisiert^[1], der die Strukturelemente Dithiocarbenmetall (1) und Metall-S,S'-dithiolat (2) in sich vereinigt. Bemühungen, weitere Verbindungen mit diesem interessanten Verknüpfungsprinzip gezielt zu synthetisieren, blieben ohne Erfolg.



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

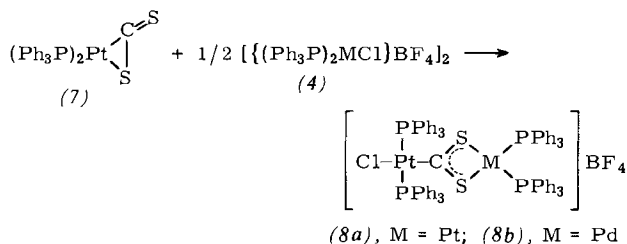


Das Addukt (3) aus Carbondisulfid und Natrium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrat reagiert mit (4a) in Tetrahydrofuran (THF) glatt zum CS₂-verbrückten Zweikernkomplex (5). Ein Platinkomplex (6) mit zwei solchen „Ferriodithiocarboxylato-Chelatliganden“ läßt sich in Form roter Kristalle bei der Umsetzung von (3) mit PtCl₂ im Verhältnis 2:1 gewinnen.



IR-Spektren [(KBr) (5): 2042, 1998 vs [ν(CO)], 870 s [ν(CS₂)]; (6): 2028, 1973 vs [ν(CO)], 870 s [ν(CS₂)] cm⁻¹], Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Syntheseweg stützen die Strukturvorschläge^[3].

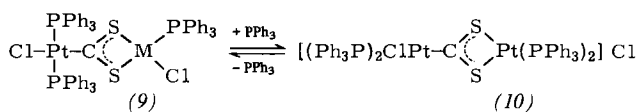
Ein elektronenreiches Addukt, das wie (3) zur Weiterreaktion mit elektrophilen Metallverbindungen befähigt sein sollte, ist auch das bereits 1966 von *Wilkinson et al.* beschriebene^[4] η²-Carbondisulfidbis(triphenylphosphan)platin (7). In der Tat führt seine Umsetzung mit dem chlorverbrückten Komplexation (4a) in Dichlormethan sofort und quantitativ zu *Angelis* Komplex (8a), der auf ungeklärte Weise bei der Zersetzung von [(Ph₃P)₂Pt(Cl)(CS)]BF₄ entstanden war^[1]. 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 (Ph₃P)₂Pt(CS₂) mit neutralem Dichlorobis(triphenylphosphan)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*-(Ph₃P)₂PtCl₂ läßt sich jedoch auch der gelbe kationische Komplex (10) fassen, der in Lösung leicht Triphenylphosphan abspaltet und sich in (9), M = Pt, umwandelt.

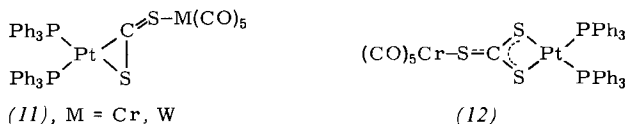


In den IR-Spektren der Komplexe (8)–(10) kehrt ein auffallend lagekonstantes Bandenmuster (ca. 930 s, 870 m [ν_{as}, ν_s(CS₂)] cm⁻¹) wieder, das für die Pt–CS₂–M-Gruppe charakteristisch erscheint.

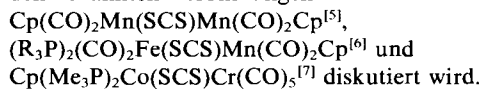
³¹P-NMR-Spektren beweisen die *trans*-Konfiguration am C-gebundenen Platin sowie die Äquivalenz der *cis*-Triphenylphosphanliganden am chelatisierten Metall in (8) und (10), die ihrerseits Rückschlüsse auf die Gleichartigkeit der beiden dazu *trans*-ständigen S-Liganden zuläßt.

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 Restligandensphäre bleibt die Reaktion mit (7) auf der Stufe der Primärkoordination stehen. Die aus (7) und M(CO)₅THF (M = Cr,



W) in hohen Ausbeuten gewonnenen Komplexe (11) enthalten offensichtlich den gleichen Typ CS₂-Brücke, wie er bei den bekannten Verbindungen



diskutiert wird. Eine Variante der Wechselwirkung *basisches Metall/CS₂* zeigt sich bei der Umsetzung von Na₂Cr(CO)₅ mit CS₂ und (Ph₃P)₂PtCl₂. 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-verbrückte Spezies (12) (IR (KBr): 1040 m [ν(CS₃)] cm⁻¹) zu formulieren. CS₃-Brückenbildung ist auch bei den Umsetzungen von Pentacarbonylmanganat(–I) und -rhenat(–I) mit CS₂ beobachtet worden^[8].

Arbeitsvorschrift

Unter N₂-Schutz werden bei –70 °C zu 25 ml einer 0.1 M THF-Lösung von Na[CpFe(CO)₂] – hergestellt aus 3.54 g [CpFe(CO)₂]₂ und 1.35 ml NaK_{2.8} in 200 ml THF – zuerst 0.15 ml (2.5 mmol) CS₂ in 50 ml THF und danach 2.1 g (1.25 mmol) [(Ph₃P)₂PtCl₂](BF₄)₂^[9] gegeben. Beim Erwärmen auf 0 °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°C unbegrenzt haltbar.

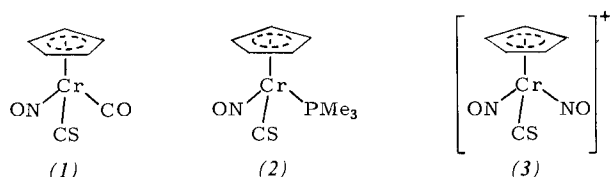
Eingegangen am 9. März 1979 [Z 265]

- [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 CS_2 -verbrückter Komplex, in dem Ferriodithiocarboxylat 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, C29 (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.

η^5 -Cyclopentadienylchrom-Komplexe mit Thiocarbonyl- und Nitrosyl-Liganden^[**]

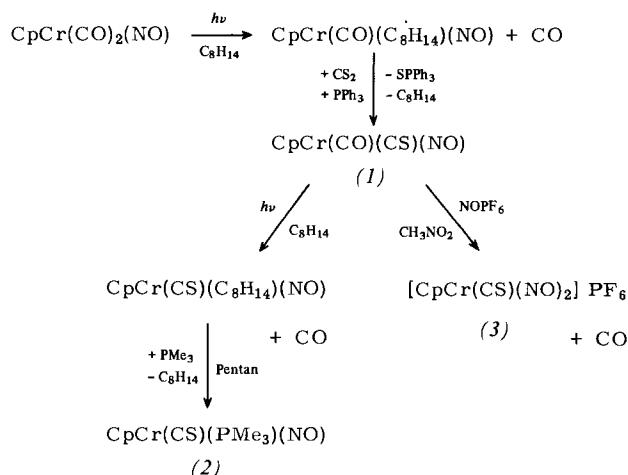
Von Max Herberhold und Paul D. Smith^[*]

Für einen Vergleich der Aczeptorkapazität zweiatomiger Liganden ($\text{L} = \text{CO}$, CS , NO) werden Modellkomplexe verschiedenartiger Ligandenkombination benötigt. Wir berichten über die neuen Chromkomplexe (1)–(3), in denen die seltene und bisher nur in Kationen^[1] verwirklichte Kombination CS/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^[2a], wenn das *cis*-Cycloocten-Derivat $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$ ^[3] mit CS_2 und einem Schwefelacceptor wie PPh_3 umgesetzt wird. Ein Carbonyl-

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



Der verbliebene CO -Ligand in (1) ist fester gebunden als der im Kation $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})]^+$ ^[1b], 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 $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$ ^[4] übertrifft die Nitrosylgruppe in $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$ in der Acceptorwirkung, wenn auch nur geringfügig. Für die Kationen $[\text{CpCr}(\text{L})(\text{NO})_2]^+$ ($\text{L} = \text{CO}$, CS) ergeben die spektroskopischen Kriterien hingegen, daß CO der bessere Acceptorligand ist. Diese Befunde sind mit der Regel von Andrews^[5] 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; cm^{-1} . [b] Jeol C-60-HL; δ -Werte rel. TMS int., Kalibrierung mit TMS/CHCl_3 . [c] Nitromethanolösung. [d] KBr. [e] Die $\nu(\text{CS})$ -Absorption in Nitromethanolösung erscheint für (1) und (2) bei 1258 bzw. 1221 cm^{-1} ; für das Salz (3) konnte $\nu(\text{CS})$ wegen der starken Eigenabsorption des Solvens im Bereich 1620–1340 cm^{-1} nicht beobachtet werden. [f] Valenzkraftkonstante $[N/\text{cm}]$ nach F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962). [g] Dublett, $J(\text{P,H}) = 2,45$ Hz. [h] Dublett, $J(\text{P,H}) = 2,1$ Hz.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold [1], Dr. P. D. Smith
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Lothstraße 17, D-8000 München 2

[1] 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 π -Acceptor- zu $(\sigma + \pi)$ -Donor-Wirkung, d. h. die Aczeptorkapazität 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.