

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

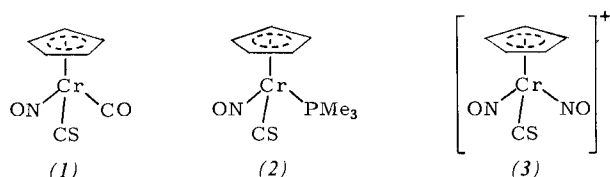
Eingegangen am 9. März 1979 [Z 265]

- [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 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.

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

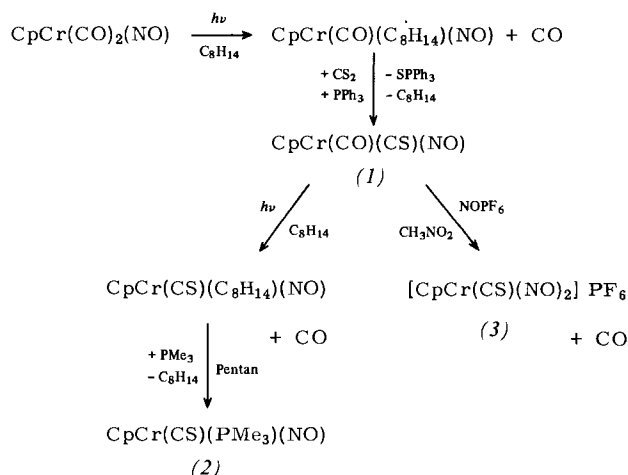
Von Max Herberhold und Paul D. Smith<sup>[\*]</sup>

Für einen Vergleich der Aczeptorkapazität 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  $\text{CS}$ -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 Carbonyl-

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



Der verbliebene  $\text{CO}$ -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  $\text{CO}$  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/ $\text{CHCl}_3$ . [c] Nitromethanolösung. [d] KBr. [e] Die  $\nu(\text{CS})$ -Absorption in Nitromethanolösung 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  $[N/\text{cm}]$  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  $\pi$ -Acceptor- zu  $(\sigma + \pi)$ -Donor-Wirkung, d. h. die Aczeptorkapazität des  $\text{CS}$ -Liganden in Thiocarbonyl-Komplexen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n(\text{CS})$  nur dann größer ist als die des  $\text{CO}$ -Liganden, wenn die Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstante  $k(\text{CO})$  des entsprechenden Carbonyl-Komplexes  $\text{M}(\text{CO})_{n+1}$  unterhalb ca. 17,1  $\text{N}/\text{cm}$  liegt.

Durch Photolyse einer Lösung von ca. 1 g (4.9 mmol)  $\text{CpCr(CO)}_2\text{(NO)}$ <sup>[7]</sup> in 250 ml *cis*-Cycloocten entsteht während 2 h unter CO-Entwicklung  $\text{CpCr(CO)}_2\text{(C}_8\text{H}_{14}\text{)(NO)}$ <sup>[3]</sup>, das nach Abziehen des Solvens 2 h im Hochvakuum bei 35 °C getrocknet wird. Auf den Olefinkomplex läßt man ca. 1.3 g (5 mmol) Triphenylphosphan und 30 ml  $\text{CS}_2$  einwirken; wenn das IR-Spektrum der grünen Lösung nach ca. 60 h vollständige Umsetzung anzeigt, wird  $\text{CS}_2$  abgezogen. Zur Reinigung wird eine Lösung des gebildeten (1) zunächst in Benzol/Pentan (1:5), dann in reinem Pentan über eine mit Silicagel/Pentan beschichtete G3-Fritte abgesaugt und schließlich bei -78 °C aus 50 ml Pentan kristallisiert. Ausbeute ca. 0.43 g (40%), grüne Kristalle,  $\text{Fp} = 42^\circ\text{C}$  (unter Argon).

Eine Lösung von 0.175 g (0.80 mmol) (1) in 200 ml *cis*-Cycloocten wird 1 h bestrahlt und dann eingedampft (0.1 Torr, 25 °C). Der Rückstand wird mit 50 ml Pentan und 1 ml Trimethylphosphan 24 h gerührt. Nach Abkondensieren von Pentan sowie  $\text{PMe}_3$  wird in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung über eine mit Silicagel/Pentan beschichtete G3-Fritte filtriert. Der grüne Komplex (2) kristallisiert (bei -78 °C) aus Pentan. Ausbeute 0.1 g (50%),  $\text{Fp} = 101^\circ\text{C}$  (unter Argon).

Eine Lösung von 0.19 g (0.87 mmol) (1) in 30 ml Nitromethan wird bei -25 °C tropfenweise mit 0.15 g (0.87 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 4 ml Nitromethan umgesetzt (Gasentwicklung und Farbänderung). Nach Filtration (Filterflocken) in 150 ml gekühlten Ether wird der entstehende Niederschlag von olivgrünem (3) nochmals mit gekühltem Ether und mit Pentan gewaschen und bei -30 °C getrocknet. Ausbeute 0.20 g (63%), Zers. (im Ar-gefüllten Röhrchen) 125 °C unter Gasentwicklung.

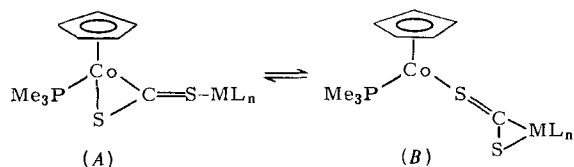
Eingegangen am 19. März 1979 [Z 266]

- [1] a) M. J. Mays, F. P. Stefanini, J. Chem. Soc. A 1971, 2747; b) A. Efraty, R. Arneri, J. Sikora, J. Organomet. Chem. 91, 65 (1975).  
 [2] a) A. E. Fenster, I. S. Butler, Inorg. Chem. 13, 915 (1974); b) M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 193 (1977).  
 [3] M. Herberhold, H. Alt, J. Organomet. Chem. 42, 407 (1972); M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, Justus Liebig's Ann. Chem. 1976, 300.  
 [4] B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Am. Chem. Soc. 100, 2247 (1978).  
 [5] M. A. Andrews, Inorg. Chem. 16, 496 (1977).  
 [6] Alle Operationen unter Schutzgas (Ar).  
 [7] Zur Darstellung vgl. J. L. Atwood, R. Shakir, J. T. Malito, M. Herberhold, W. Kremnitz, W. P. E. Bernhagen, H. G. Alt, J. Organomet. Chem. 165, 65 (1979).

### $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CS})(\text{S})$ , der erste Komplex mit einer $\mu_3$ -Thiocarbonyl-Brücke<sup>[1]</sup>

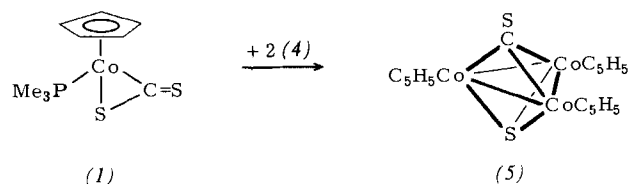
Von Helmut Werner und Konrad Leonhard<sup>[\*]</sup>

Der aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(PMe}_3)_2$  und  $\text{CS}_2$  leicht erhältliche Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$  (1) reagiert mit den Tetrahydrofuran(THF)-Addukten  $\text{Cr(CO)}_5\text{THF}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{THF}$  zu den Zweikernkomplexen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co(SCS)Cr(CO)}_5$  (2) bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co(SCS)Mn(CO)}_2\text{C}_5\text{H}_5$  (3), in denen der  $\text{CS}_2$ -Ligand zwei verschiedene Metallatome verbrückt<sup>[2]</sup>. In (2) und (3) ist das Carbondisulfid starr fixiert [entsprechend (A)], d. h. eine Isomerisierung gemäß



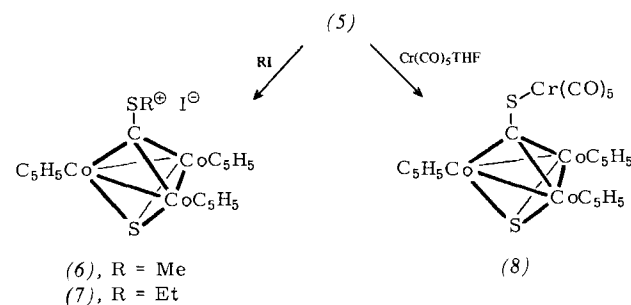
ist nicht nachweisbar.

Eine nicht-starre Struktur (d. h. eine flexible  $\text{CS}_2$ -Brücke) erwarteten wir für den analogen *symmetrischen* Zweikernkomplex mit  $\text{ML}_n = \text{Co(PMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5$ . Herberhold et al.<sup>[3]</sup> hatten an  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn(SCS)Mn(CO)}_2\text{C}_5\text{H}_5$  eine solche Flexibilität beobachtet, die erst bei 210 K völlig eingefroren ist. Die Reaktion von (1) mit  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn(CO)C}_5\text{H}_4\text{Me}$  (4), das wir als Quelle für das 16-Elektronen-Fragment  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$  benutzten<sup>[4]</sup>, nahm jedoch einen anderen Verlauf. Statt des erwarteten Produkts  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co(SCS)Co(PMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5$  erhielten wir den Dreikernkomplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CS})(\text{S})$  (5) in Form schwarzer, nur wenig luftempfindlicher Kristalle. Wählt man für die Umsetzung ein Molverhältnis von (1):(4) = 1:2, so wird (5) in ca. 80% Ausbeute isoliert.



Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt<sup>[5]</sup>, bilden die drei Cobaltatome ein gleichseitiges Dreieck, über und unter dessen Mittelpunkt sich die beiden Brückenliganden befinden. Eine analoge trigonal-bipyramidale Anordnung der Gerüstatome liegt in den Komplexen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CO})(\text{O})$ <sup>[6]</sup> und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CO})(\text{S})$ <sup>[7]</sup> vor, die in sehr geringer Ausbeute durch Photolyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$  bzw. durch Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$  mit  $\text{S(N-tBu)}_2$  erhalten wurden.

(5) verhält sich wie eine Lewis-Base und reagiert glatt mit Methyl- sowie Ethyliodid oder mit  $\text{Cr(CO)}_5\text{THF}$  zu den Komplexen (6)–(8). Das Schwefelatom der CS-Brücke ist offensichtlich der Ort größter Nucleophilie, was auch mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse (relativ langer C–S-Abstand<sup>[5]</sup>) übereinstimmt.



Hervorzuheben bei der Synthese von (5) ist die Leichtigkeit, mit der das in (1) sehr fest gebundene Carbondisulfid in CS und S gespalten wird. Carbonmonosulfid-(oder Thiocarbonyl-)Komplexe mit endständigen CS-Liganden sind schon zahlreich bekannt<sup>[8]</sup>, und vor kurzem wurden auch einige zweikernige Mangan-, Eisen- und Ruthenium-Verbindungen mit brückenbildenden  $\mu_2$ -CS-Gruppen beschrieben<sup>[9]</sup>. (5) ist unseres Wissens der erste Komplex, in dem Carbonmonosulfid drei Metallatome verknüpft, und somit ein Beispiel für das bisher noch fehlende letzte Glied in der Reihe  $\text{L}_n\text{M-CS}$ ,  $\text{L}_n\text{M}_2(\mu_2\text{-CS})$ ,  $\text{L}_n\text{M}_3(\mu_3\text{-CS})$ , die für CO schon seit mehr als 20 Jahren etabliert ist.

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. K. Leonhard  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg