

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

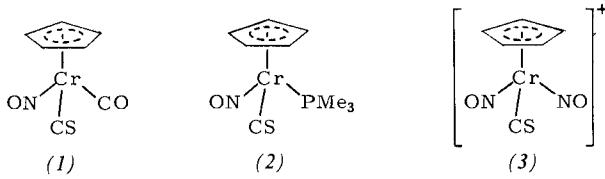
Eingegangen am 9. März 1979 [Z 265]

- [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 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.

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

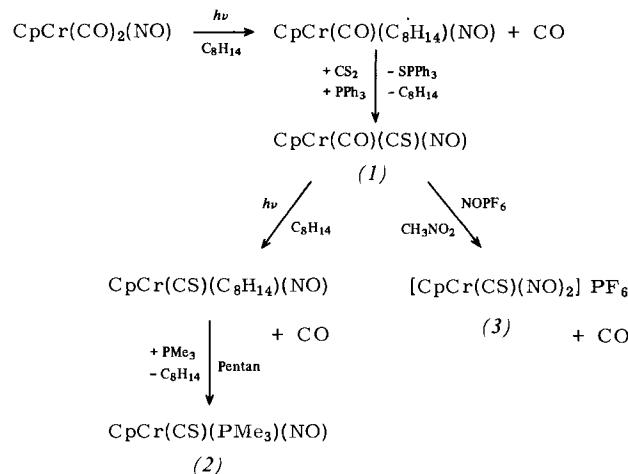
Von Max Herberhold und Paul D. Smith^[*]

Für einen Vergleich der Acceptorkapazität zweiatomiger Liganden ($L = \text{CO}$, 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 Carbondi-

sulfid-Zwischenkomplex „ $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS}_2)(\text{NO})$ “ ließ sich nicht nachweisen, obschon labiles $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$ ^[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 ($L = \text{NO}^+$) 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 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/CHCl₃. [c] Nitromethanlösung. [d] KBr. [e] Die $\nu(\text{CS})$ -Absorption in Nitromethanlösung 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/cm] nach F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4432 (1962). [g] Dublett, *J(P.H)* = 2.45 Hz. [h] Dublett, *J(P.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 π -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.

Arbeitsvorschrift^[6]

Durch Photolyse einer Lösung von ca. 1 g (4.9 mmol) $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$ ^[7] in 250 ml *cis*-Cycloocten entsteht während 2 h unter CO-Entwicklung $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$ ^[3], 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) Triphenylphosphoran und 30 ml CS_2 einwirken; wenn das IR-Spektrum der grünen Lösung nach ca. 60 h vollständige Umsetzung anzeigt, wird 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, $\text{Fp} = 42$ °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 Triphenylphosphoran 24 h gerührt. Nach Abkondensieren von Pentan sowie PM_{e}_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%), $\text{Fp} = 101$ °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) 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.

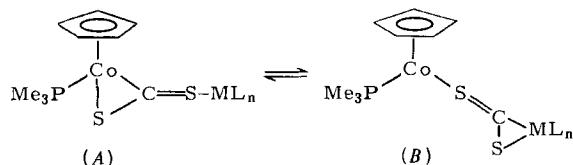
Eingegangen am 19. März 1979 [Z 266]

- [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 Liebigs 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. Kremlitz, 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 μ_3 -Thiocarbonyl-Brücke^[1]

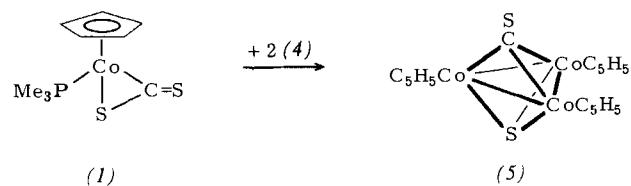
Von Helmut Werner und Konrad Leonhard^[*]

Der aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PM}_{\text{e}}_3)_2$ und CS_2 leicht erhältliche Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (1) reagiert mit den Tetrahydrofuran(THF)-Addukten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ zu den Zweikernkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{Co}(\text{SCS})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (2) bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{Co}(\text{SCS})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ (3), in denen der CS_2 -Ligand zwei verschiedene Metallatome verbrückt^[2]. In (2) und (3) ist das Carbondisulfid starr fixiert [entsprechend (A)], d. h. eine Isomerisierung gemäß



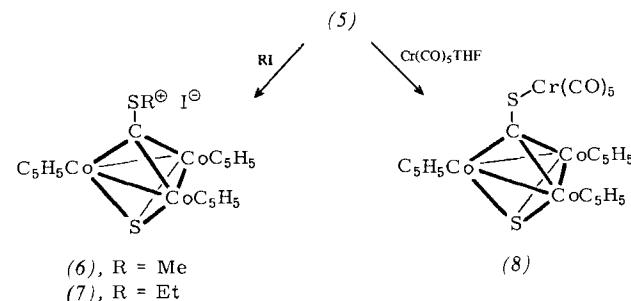
ist nicht nachweisbar.

Eine *nicht-starre* Struktur (d. h. eine flexible CS_2 -Brücke) erwarteten wir für den analogen *symmetrischen* Zweikernkomplex mit $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{C}_5\text{H}_5$. Herberhold et al.^[3] hatten an $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SCS})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ eine solche Flexibilität beobachtet, die erst bei 210 K völlig eingefroren ist. Die Reaktion von (1) mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ (4), das wir als Quelle für das 16-Elektronen-Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$ benutzten^[4], nahm jedoch einen anderen Verlauf. Statt des erwarteten Produkts $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{Co}(\text{SCS})\text{Co}(\text{PM}_{\text{e}}_3)\text{C}_5\text{H}_5$ erhielten wir den Dreikernkomplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CS})(\text{S})$ (5) in Form schwarzer, nur wenig lufstempfindlicher 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^[5], bilden die drei Cobaltatome ein gleichseitiges Dreieck, über und unter dessen Mittelpunkt sich die beiden Brückenliganden befinden. Eine analoge trigonal-bipyramidal Anordnung der Gerüstatome liegt in den Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CO})(\text{O})$ ^[6] und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\text{CO})(\text{S})$ ^[7] vor, die in sehr geringer Ausbeute durch Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ bzw. durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit $\text{S}(\text{N}-\text{Bu}_2)_2$ erhalten wurden.

(5) verhält sich wie eine Lewis-Base und reagiert glatt mit Methyl- sowie Ethyliodid oder mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ 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^[5]) 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^[8], und vor kurzem wurden auch einige zweikernige Mangan-, Eisen- und Ruthenium-Verbindungen mit brückenbildenden μ_2 -CS-Gruppen beschrieben^[9]. (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 $\text{L}_n\text{M} \cdot \text{CS}$, $\text{L}_n\text{M}_2(\mu_2\text{-CS})$, $\text{L}_n\text{M}_3(\mu_3\text{-CS})$, 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