

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.

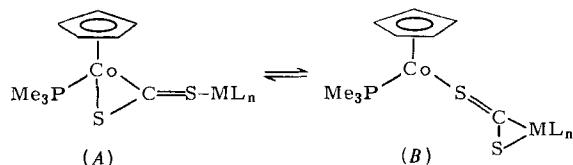
Eingegangen am 19. März 1979 [Z 266]

- [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]

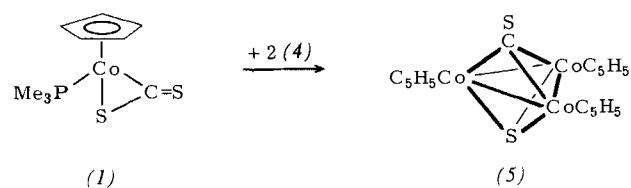
Von Helmut Werner und Konrad Leonhard^[*]

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



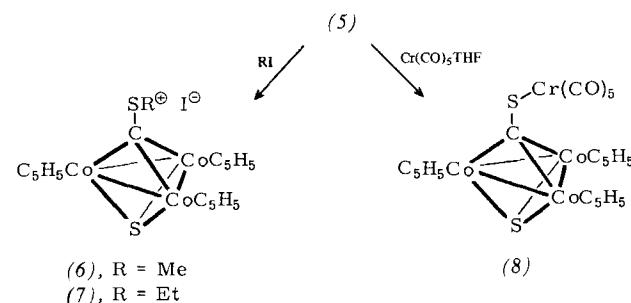
ist nicht nachweisbar.

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

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe (5)–(8).

- (5): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.50$ (s). IR (KBr): 1075 (s), 1039 (s) cm^{-1} (Erwartungsbereich für $\mu_{\text{s}}\text{-C-S-Valenzschwingung}$). MS: $m/e = 448$ (M^+ mit korrektem Isotopenmuster).
- (6): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Nitromethan): $\delta = 5.11$ (15 H; s), 3.89 (3 H; s). IR (KBr): 1008 (s), 997 (s) cm^{-1} .
- (7): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Nitromethan): $\delta = 5.16$ (15 H; s), 4.45 (2 H; q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.95 (3 H; t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz).
- (8): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 4.95$ (s). IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2050$, 1970 (sh), 1925, 1895 cm^{-1} .

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 330 mg (1.2 mmol) (1) und 1 g (2.4 mmol) (4) in 15 ml Benzol wird 5 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert bereits (5) zum Teil aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert. (5), schwarze Kristalle, $Zp = 289^\circ\text{C}$; Ausbeute 450 mg.

Eingegangen am 28. März 1979 [Z 267]

- [1] Basische Metalle, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. – 17. Mitteilung: *H. Werner, W. Hofmann*, Angew. Chem. 91, 172 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 158 (1979).
- [2] *H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka*, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- [3] *M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter*, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 193 (1977).
- [4] *K. Leonhard, H. Werner*, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977).
- [5] *E. Röttinger, H. Vahrenkamp*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] *V. A. Uchtmann, L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. 91, 3763 (1969).
- [7] *S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida*, Justus Liebigs Ann. Chem. 719, 54 (1968); *P. D. Frisch, L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. 94, 5082 (1972).
- [8] *I. S. Butler*, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).
- [9] *M. H. Quick, R. J. Angelici*, J. Organomet. Chem. 160, 231 (1978); zit. Lit.

Existenz und Bindungsenergie des Caesiumaurid-Moleküls

Von Bernd Busse und Konrad G. Weil^[*]

Isolierte dimere und oligomere Metallspezies werden als Prototypen der Metall-Metall-Bindung vor allem mit der Matrixisolationstechnik untersucht^[1]. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß Eigenschaften der Präparate stark und in noch nicht voll verstandener Weise durch die Wechselwirkung mit der Matrix beeinflußt werden. Bei der Massenspektrometrie an Metalldämpfen lassen sich neben den Atomen auch Dimere und Oligomere beobachten. An binären Systemen können so Informationen über Existenz und Eigenschaften heterometallischer Moleküle gewonnen werden. Wir haben daher mit der Untersuchung von Systemen begonnen, die sich durch eine große Elektronegativitätsdifferenz der Partner auszeichnen – in der Erwartung, hier stabile Moleküle mit übersichtlichem Bindungscharakter vorzufinden.

Wie das Phasendiagramm Caesium-Gold^[2] zeigt, bildet dieses System bei der Zusammensetzung 1:1 eine intermetallische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 590°C , die im CsCl-Typ kristallisiert. Im flüssigen Zustand liegt sie als eine reine Ionenschmelze vor^[3]. In der Dampfphase über dieser Schmelze sollte ein stabiles Molekül CsAu existieren können.

Das bei unseren Experimenten verwendete Massenspektrometer MM 30 K der Fa. VG-Micromass wurde speziell

für Untersuchungen nach der Knudsen-Methode entwickelt (Auffängersystem mit Konversionsdynode, keine Massendiskriminierung). Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß. Zur Herstellung der intermetallischen Verbindung wurden die Komponenten – Caesium reinst, im Hochvakuum abgefüllt (E. Merck), und kleingeschnittenes Feingold (Degussa) – unter reinstem Argon im stöchiometrischen Verhältnis in eine Knudsenzelle aus Molybdän eingewogen. Die durch einen Schraubdeckel dicht verschlossene Zelle wurde in einem evakuierten Ofen kurzzeitig auf die Schmelztemperatur des Goldes erhitzt und danach 5–6 h bei 700°C getempert. Nach Abkühlen wurde sehr rasch unter einem Ar-Strom eine Effusionsöffnung in die Zelle geschlagen und diese in das Massenspektrometer eingebaut.

In den bei 60 eV Elektronenenergie und 70 μA Emissionsstrom gemessenen Massenspektren ist neben Cs^+ , Cs_2^+ und Au^+ eindeutig CsAu^+ nachweisbar. Die Intensität seines Signals bei $m/e = 330$ ist im Temperaturbereich von 1200 bis 1500 K etwa um den Faktor 10³ geringer als die des Signals von Cs^+ . Abbildung 1 zeigt den Verlauf der bei einer Knudsenzellentemperatur von 1490 K erhaltenen Ionisierungskurven von CsAu^+ und Au^+ .

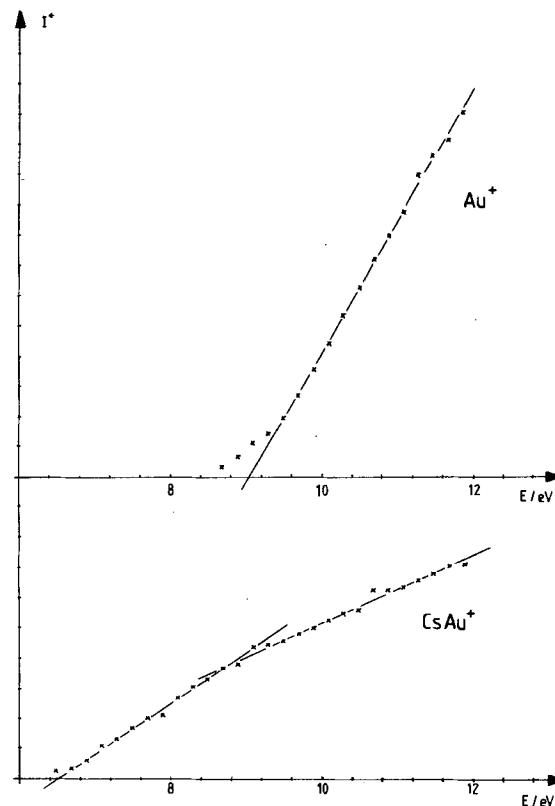
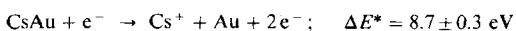


Abb. 1. Ionisierungskurven von CsAu^+ und Au^+ . Die Einheiten der Ionenströme sind willkürlich.

Extrapolation führt zu den Auftaktpotentialen 6.6 ± 0.3 eV für CsAu^+ bzw. 9.0 ± 0.3 eV für Au^+ . Erfahrungsgemäß zeigen Moleküle ohne freie Valenzelektronen ein Auftaktpotential nahe dem Durchschnittswert der Ionisierungspotentiale seiner Atome (für Cs und Au bei 6.55 eV). Der experimentelle Wert für Au^+ stimmt innerhalb der Fehlertgrenzen mit dem Ionisierungspotential von Au (9.22 eV) überein.

Bei 8.7 eV ist eine Abnahme der Steigung in der Ionisierungskurve von CsAu^+ zu erkennen, die durch den einsetzenden Fragmentierungsprozeß



erklärt werden kann. Eine entsprechende Zunahme im Verlauf der Ionisierungskurve von Cs^+ ist nicht nachweisbar, da

[*] Prof. Dr. K. G. Weil, Dipl.-Ing. B. Busse

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt