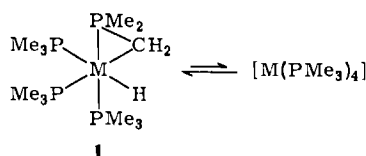


**(PMe₃)₃MS₇ (M = Ru, Os):
Die ersten Polysulfidometall-Komplexe
mit einem dreizähligen S_n²⁻-Liganden****

Von Josef Gotzig, Arnold L. Rheingold und
Helmut Werner*

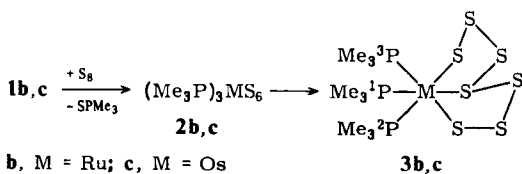
Pentakis(trimethylphosphan)metall-Komplexe M(PMe₃)₅ mit M = Fe, Ru, Os sind im Gegensatz zu den analogen Pentacarbonylmetall-Komplexen M(CO)₅ unbekannt. Bei Versuchen zu ihrer Herstellung entstanden stets die um ein PMe₃-Molekül ärmeren Verbindungen **1**^[1]. In fester Form hat **1** eine Struktur, bei der an das Metall M eines Phosphametallacyclopropanrings drei PMe₃-Gruppen und ein H-Atom gebunden sind, so daß M oktaedrisch koordiniert ist. In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem oktaedrischen und einem koordinativ ungesättigten Isomer vor; das Gleichgewicht liegt sehr stark auf der Seite des Phosphametallacyclopropan.



a, M = Fe; b, M = Ru; c, M = Os

Die Komplexe **1** reagieren bevorzugt mit Elektrophilen. Während die Konstitution der aus **1a** erhaltenen Produkte andeutet, daß *beide* im Gleichgewicht vorliegenden Isomere reagieren^[2], steht dieser Beleg für **1b,c** noch aus^[1b,c]. Wir erhofften uns diesen aus der Umsetzung von **1b,c** mit Schwefel, da bekannt war, daß die mit dem koordinativ ungesättigten [M(PMe₃)₄] vergleichbaren, *in situ* erzeugten 16-Elektronen-Komplexe [C₅H₅M(PR₃)] (M = Co, Rh; R = Me, Ph) in Gegenwart von S₈ als Thiametallacyclen C₅H₅(PR₃)MS₅ abgefangen werden können^[3].

Setzt man **1b,c** mit S₈ im Molverhältnis 1:5/8 um, so wird **1b,c** nicht restlos verbraucht. Erst beim Molverhältnis 1:1 findet eine vollständige Reaktion statt, bei der neben einem dunklen, in Benzol schwer löslichen Niederschlag ausschließlich SPMe₃ entsteht (NMR)^[4a]. Nach chromatographischer Reinigung der Niederschläge erhält man *dunkelbraune*, luftstabile Feststoffe, **2b,c**^[4b].



b, M = Ru; c, M = Os

Versuche zur Kristallzüchtung erbrachten ein überraschendes Resultat. Die durch langsame Diffusion von Hexan in Lösungen von **2b,c** in Aceton isolierten *orange-roten* Einkristalle **3b,c** sind *nicht* mit den Ausgangsstoffen identisch. Laut Elementaranalysen liegt jetzt ein Verhältnis M:S = 1:7 vor^[4b]. NMR-spektroskopisch ist *kein* Unter-

schied zwischen **2b,c** und **3b,c** festzustellen. Man beobachtet ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch zwei Arten von CH₃-Protonen bzw. Phosphorkernen, wobei die letzteren ein AB₂-Spinsystem bilden^[5]. Eine Aussage über den Ablauf der Umwandlung von **2** in **3** ist noch nicht möglich; eine genauere Untersuchung der neben den Kristallen erhaltenen *klaren* Lösung ist bei Verfügbarkeit größerer Substanzmengen geplant.

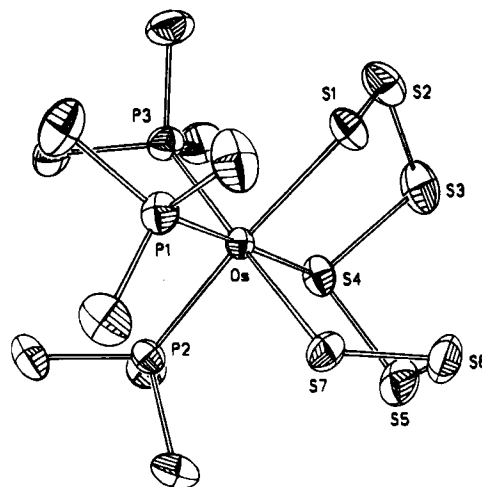
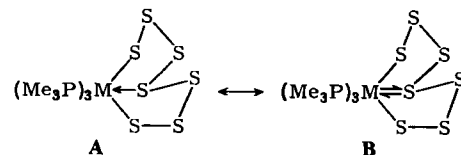


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Os-P1 236.4(2), Os-P2 234.4(2), Os-P3 233.8(2), Os-S1 243.2(2), Os-S4 231.0(2), Os-S7 243.9(2), S1-S2 203.6(3), S2-S3 201.9(4), S3-S4 220.5(3), S4-S5 215.0(3), S5-S6 201.0(3), S6-S7 204.4(4); P1-Os-P2 94.6(1), P1-Os-P3 96.4(1), P2-Os-P3 92.3(1), P1-Os-S1 85.9(1), P2-Os-S1 174.9(1), P3-Os-S1 92.7(1), P1-Os-S4 173.3(1), P2-Os-S4 87.2(1), P3-Os-S4 90.0(1), P1-Os-S7 81.1(1), P2-Os-S7 90.0(1), P3-Os-S7 176.7(1), S1-Os-S4 91.7(1), S1-Os-S7 85.0(1), S4-Os-S7 92.5(1).

Die Röntgen-Strukturanalyse des Osmiumkomplexes **3c**^[6] (Abb. 1) ergab, daß die S₇²⁻-Einheit über S1, S4 und S7 an Osmium gebunden ist, das die für die Oxidationsstufe +2 bevorzugte oktaedrische Koordination erreicht. Von den Strukturparametern sind die unterschiedlichen Os-S- und S-S-Bindungslängen besonders hervorzuheben. Der gegenüber Os-S1 und Os-S7 signifikant kürzere Abstand Os-S4 deutet an, daß der Donorbindung von S4 zu Os vermutlich eine Acceptorbindung überlagert ist, d. h. für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3b,c** außer A auch die Grenzformel B berücksichtigt werden muß. Die Sonderstellung von S4 im OsS₇-Bicyclus kommt auch in der etwas längeren Os-P1-Bindung (*trans* zu S4) sowie in den deutlich aufgeweiteten S3-S4- und S4-S5-Bindungen zum Ausdruck.



3b,c sind unseres Wissens die ersten Metallkomplexe, in denen eine MS₇-Einheit vorliegt und ein S_n²⁻-Ion als *dreizähliger* Ligand fungiert. Monocyclische MS_n-Ringsysteme mit n=6^[7a] und n=9^[7b] sind in jüngster Zeit mit M=Cu und M=Au synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Interessant ist, daß der OsS₇-Bicyclus die gleiche „schaufelrad“-ähnliche *exo-endo*-Konformation hat wie das S₈²⁻-Ion in S₈(AsF₆)₂^[8].

Eingegangen am 22. Juni 1984 [Z 894]

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

Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19711 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa AG unterstützt.

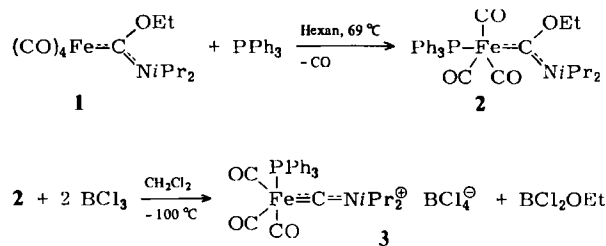
- [1] a) M=Fe: H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 637; J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3272; b) M=Ru: H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C60; c) M=Os: H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547.
- [2] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2200; H. H. Karsch, *ibid.* 110 (1977) 2213, 2699; 111 (1978) 1650.
- [3] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 393; b) C. Burschka, K. Leonhard, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 30.
- [4] a) Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 0.34 mmol **1b** (**1c**) in 5 mL Benzol wird mit 87 mg (0.34 mmol) S_8 versetzt und 1 h gerührt. Unter schwacher Erwärmung bildet sich ein dunkler, etwas öligler Niederschlag. Dieser wird nach Abdekantieren der Lösung dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen, getrocknet, in 2 mL CH_2Cl_2 gelöst und an Silicagel (Ru) bzw. Alox (Woelm, Aktivitätsstufe III) (Os) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Einengen auf ca. 2 mL wird die Lösung mit Hexan versetzt; der dunkelbraune kristalline Niederschlag wird mehrmals mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 64% **2b** (67% **2c**). Fp=93°C, Zers. (147°C, Zers.). Nach Lösen von **2b** (**2c**) in Aceton und Überschieben mit Hexan bilden sich orangefarbene Kristalle; Fp=137°C, Zers. (**3b**) (161°C, Zers., (**3c**)). – b) Charakteristisch für den Unterschied zwischen **2b,c** und **3b,c** ist besonders der Schwefelgehalt: **2b**: ber. 36.96, gef. 37.01; **2c**: ber. 31.50, gef. 31.62; **3b**: ber. 40.53, gef. 40.32; **3c**: ber. 34.91, gef. 34.82%.
- [5] a) 1H -NMR (60 MHz, 25°C, CH_2Cl_2 , int. TMS). **2b**, **3b**: $\delta(P^1Me_3)$ = 1.74 (d, $J(PH)$ = 8.5 Hz), $\delta(P^{2,3}Me_3)$ = 1.39 (vt, N = 7.5 Hz); **2c**, **3c**: $\delta(P^1Me_3)$ = 1.89 (d, $J(PH)$ = 8.5 Hz), $\delta(P^{2,3}Me_3)$ = 1.50 (vt, N = 8.1 Hz). – b) ^{31}P -NMR (90 MHz, 25°C, $CDCl_3$, ext. 85proz. H_3PO_4). **2b**, **3b**: $\delta(P^1)$ = -5.99, $\delta(P^{2,3})$ = -9.05, $J(P^1P^{2,3})$ = 32.8 Hz; **2c**, **3c**: $\delta(P^1)$ = -50.86, $\delta(P^{2,3})$ = -52.86, $J(P^1P^{2,3})$ = 22.8 Hz.
- [6] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$; $a=938.4(3)$, $b=1487.3(4)$, $c=1562.3(5)$ pm, $\beta=98.81(2)^\circ$; $2154.6 \cdot 10^6$ pm 3 . $MoK\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm); $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Nicolet-P3); 3376 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; $R_{int}=0.0416$, $R_{anis}=0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50982, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L187; b) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246; A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39.
- [8] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.

$[(CO)_3PPh_3FeCNiPr_2]^+$, ein neuartiges stabiles Carbeneisen-Komplekkation**

Von Ernst Otto Fischer*, Johannes Schneider und Dietmar Neugebauer

Carbin-Übergangsmetall-Komplexe lassen sich aus Carben-Komplexen und Halogeniden von Elementen der 3. Hauptgruppe^[1] herstellen. Ist Eisen im Edukt nur mit dem Carbenliganden und mit CO-Liganden verknüpft, versagt diese Methode. Wir ersetzen deshalb im Carben-Komplex Tetracarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]eisen **1**^[2] die zum Carbenliganden *trans*-ständige Carbonyl- durch eine Triphenylphosphangruppe und erhielten so die stabilere Verbindung **2**, die sich mit Bortrichlorid zu **3** umsetzen läßt. Tricarbonyl(diisopropylaminocarbin)triphenylphosphan-eisen-tetrachloroborat **3** ist eine neuartige isolierbare Verbindung, die ein komplexes Kation mit einer Eisen-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthält^[3]. Ein neutraler *trans*-Carbinhalogenokomplex bildet sich offensichtlich wegen der Besetzung der *trans*-Position durch Triphenylphosphan nicht.

2 und **3** sind in festem Zustand kürzere Zeit bei Raumtemperatur an Luft stabil. **2** löst sich schlecht in Pentan,



mäßig in Diethylether und gut in Dichlormethan; es kristallisiert aus Pentan/Dichlormethan (1:1) als hellgelbes Pulver. **3** löst sich nur in polaren Solventien wie Dichlormethan; es kristallisiert in gelborangen Rhomben aus Diethylether/Dichlormethan (1:1).

Die spektroskopischen Daten von **2** und **3** sind in Tabelle 1 angegeben; Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations von **3** (ohne koordiniertes Dichlormethan).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2** (oben) und **3** (unten).

IR ($\nu(CO)$, Pentan): 1886 (m), 1878 (m) cm^{-1} [4, 5]
1H -NMR ($[D_6]Aceton$, rel. CD_3COCD_3H): δ = 7.43–7.72 (15H, m; PPh_3), 6.19, 3.87 (je 1H, sept.; $NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 4.79 (2H, q; OCH_2CH_3), 1.21–1.64 (15H, m; OCH_2CH_3 , $NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie)
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C, rel. CD_2Cl_2): δ = 241.37 (C(Carben), $^2J(CP)$ = 14.64 Hz), 217.49 (C(CO), $^2J(CP)$ = 29.30 Hz), 138.39, 135.47, 133.52, 132.87, 129.79, 128.49, 127.84 (C(PPh_3), 71.80 (OCH_2CH_3), 57.18, 50.03 ($NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 21.93, 19.65 ($NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 15.27 (OCH_2CH_3)
^{31}P -NMR ($[D_6]Aceton$, rel. H_3PO_4): δ = 85.8
MS (EI-Quelle): m/z 559 (M^+), 531 ($M^+ - CO$), 475 ($M^+ - 3CO$)
IR ($\nu(CO)$, CH_2Cl_2): 2081 (vs), 2031 (s), 2009 (vs) cm^{-1} [4]
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C, rel. CD_2Cl_2): δ = 264.65 (C10, $^2J(CP)$ = 43.95 Hz), 203.78 (C1,2,3, $^2J(CP)$ = 24.41 Hz), 133.14, 132.49, 132.16, 129.56, 128.74 (C11,21,31), 22.14, 21.16 (C41,42,51,52, Konformationsisomerie). Signale von C4,5 vermutlich unter dem Lösungsmittelsignal
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , rel. H_3PO_4): δ = 57.3
MS (FD-Quelle): m/z 514 ($M^+ - BCl_4$)

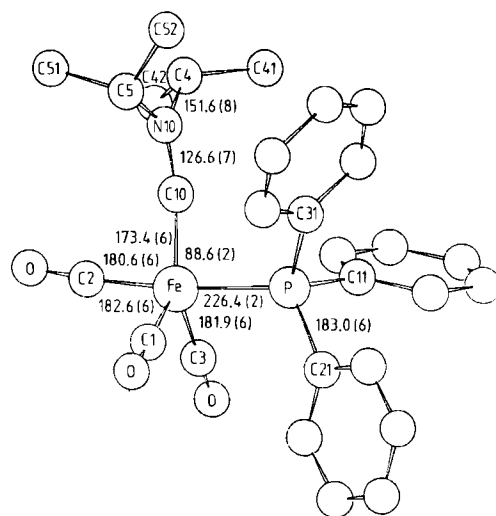


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ohne koordiniertes Dichlormethan) mit wichtigen Atomabständen [pm] und einem Winkel [°].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] zeigt, daß Eisen in **3** verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ist mit dem Triphenylphosphan- und einem Carbonylliganden in den apicalen Positionen. Der Carbinligand befindet sich also nicht in *trans*-Stellung zur Triphenylphosphangruppe. Der Eisen-Carbinkohlenstoff-Abstand (173.4(6) pm) ist der kür-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. J. Schneider, Dr. D. Neugebauer Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallcarbin-Komplexe, 77. Mitteilung. – 76. Mitteilung: E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.