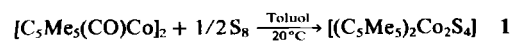


**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{S}_4]$,
zwei neue schwefelreiche
Bis(pentamethylcyclopentadienylmetall)-Komplexe**

Von Henri Brunner, Norbert Janietz, Walter Meier,
Gertrud Sergeson, Joachim Wachter*, Thomas Zahn und
Manfred L. Ziegler

Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Komplexen $[\text{Cp}_2\text{M}_2\text{S}_4]$ (Cp: C_5H_5 , MeC_5H_4 oder C_5Me_5) hängen wie ihre Reaktivität vom Übergangsmetall M ab. Jedem der Elemente $\text{V}^{[1]}$, Cr, Mo, $\text{W}^{[2]}$ und $\text{Fe}^{[3]}$ läßt sich ein Strukturtyp zuordnen. Über eine entsprechende Co-Verbindung ist bisher nicht berichtet worden.

Setzt man den eine Co=Co-Bindung enthaltenden Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Co}]_2$ mit Schwefel in Toluol um, so bildet sich bereits bei Raumtemperatur der grüne Komplex **1** in 23–39% Ausbeute^[4].



Elementaranalysen und Massenspektrum (dominierende Ionen im 70 eV-Spektrum: M^+ , $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{S}_2]^+$) stützen diese Formulierung. Die nach dem ^1H -NMR-Spektrum ($\delta(\text{CH}_3)=1.62$, in CDCl_3) symmetrisch aufgebaute Verbindung ist in Lösung zumindest bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Eine IR-Absorption bei 502 cm^{-1} ist charakteristisch für Disulfidoliganden, deren vielfältige Koordinationsmöglichkeiten bereits eingehend beschrieben worden sind^[5].

Laut Röntgen-Strukturanalyse^[6] weist **1** ein Inversionszentrum auf, die beiden Co-Atome werden von zwei Disulfidoliganden überbrückt (Abb. 1). Diese $\eta^1, \eta^2\text{-S}_2$ -Liganden sind zwar grundsätzlich als Brückenelemente bekannt^[5], jedoch nicht in dieser stufenartigen (*anti*-)Anordnung zweier solcher Einheiten. Ein relativ großer Co-Co-Abstand (3.38 \AA) stützt die Annahme, daß die Co-Atome Edelgas-konfiguration erreichen, ohne daß eine Co-Co-Bindung erforderlich ist. Damit repräsentiert **1** einen neuen Strukturtyp innerhalb der Klasse der Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{M}_2\text{S}_4]$.

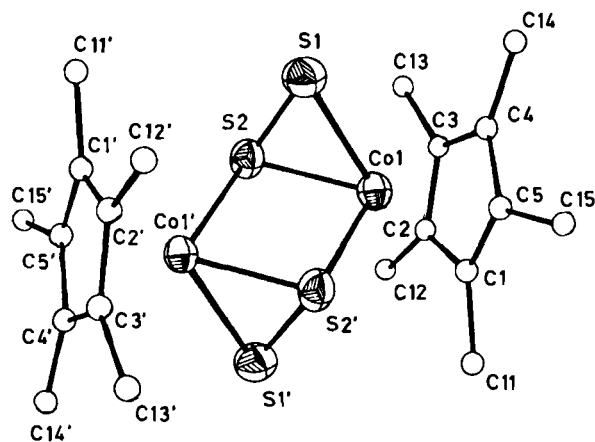
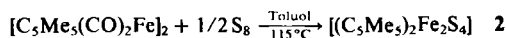


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Co1-S1 2.247(4), Co1-S2 2.245(4), Co1-S2' 2.244(4), S1-S2 2.062(6), $\text{Co1}\cdots\text{Co1'}$ 3.38; S1-Co1-S2 54.7(2), S2-Co1-S2' 83.1(2), Co1'-S2-Co1 96.9(1), Co1'-S2-S1 102.6(2).

Allen Verbindungen dieses Typs ist gemein, daß sich ihr Bau nur mit der Röntgen-Strukturanalyse entschlüsseln läßt. So wurde kürzlich über die Synthese von zwei Isomeren der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$ berichtet, die bei der Photolyse von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ mit S_8 in mäßiger Ausbeute entstehen^[3]. Wir fanden nun eine ergiebige Synthese des permethylierten Derivats **2** durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ mit Schwefel im Überschuß in siedendem Toluol^[7].



2 entsteht als einziges Isomer in 55–78% Ausbeute. Diese Methode, auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ übertragen, führt dagegen zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4\text{S}_4]$ ^[8].

Mangels eindeutiger IR-spektroskopischer Vergleichsdaten mußte auch von **2** eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt werden^[6]. **2** enthält zwei zueinander senkrecht angeordnete Disulfidoliganden (Abb. 2). Abstände und Bindungswinkel stimmen im wesentlichen mit denjenigen in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\eta^1\text{-S}_2)(\eta^2\text{-S}_2)]^{[3]}$ überein. Der Einfluß der Pentamethylcyclopentadienylreste äußert sich in einer nur geringfügigen Aufweitung ($0.01\text{--}0.03 \text{ \AA}$) der Fe-Fe-, Fe-S- und S-S-Abstände. Auffallenderweise stehen in den beiden Komplexen **1** und **2**, die beide keine direkte Metall-Metall-Bindung enthalten, die Methylreste der beiden C_5Me_5 -Ringe gestaffelt, während sie in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4]$ auf Deckung stehen^[2c].

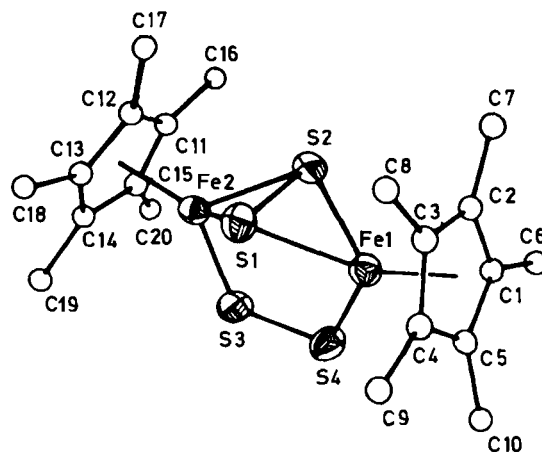


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe1-S1 2.282(1), Fe1-S2 2.273(1), Fe1-S4 2.129(1), Fe2-S1 2.269(1), Fe2-S2 2.268(2), Fe2-S3 2.122(2), S1-S2 2.055(2), S3-S4 2.021(2), $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ 3.53; S1-Fe1-S2 53.6(0), S1-Fe2-S2 53.9(0), Fe1-S1-Fe2 101.6(1), Fe1-S2-Fe2 101.9(1), Fe2-S3-S4 110.7(1), Fe1-S4-S3 110.8(1).

Bei einem Vergleich von **1** und **2** fällt der in beiden Fällen gleiche Gesamtbeitrag von je acht Valenzelektronen durch die Schwefelliganden auf. Trotzdem ist der Unterschied der Ligandenkombinationen, wie er sich auch in den Verbindungen der 5. und 6. Nebengruppe widerspiegelt^[1,2], beeindruckend und sollte sich bei weiteren Systemen nachweisen lassen.

Eingegangen am 1. August 1985 [Z 1409]

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, N. Janietz, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
G. Sergeson, Dipl.-Chem. T. Zahn, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[1] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6321.
[2] a) H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 183; b) M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, M. C. Van DerVeer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3064; W. Danzer, W.-P. Fehlhammer, A. T. Liu, G. Thiel, W. Beck, *Chem. Ber.* 115 (1982)

- 1683; c) H. Brunner, E. Guggolz, W. Meier, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [3] H. Chanaud, A. M. Ducourant, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 201; R. Weberg, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 4 (1985) 1315.
- [4] Eine Lösung von 333 mg (0.75 mmol) $[\text{C}_3\text{Me}_3(\text{CO})\text{Co}]_2$ in 100 mL Toluol wird mit 98 mg (0.38 mmol) S_8 versetzt und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelgrüne Mischung wird über Al_2O_3 filtriert, auf 15 mL konzentriert und an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II-III) chromatographiert. Mit Toluol wird dabei grünes **1** eluiert. Der Komplex läßt sich aus Toluol umkristallisieren.
- [5] A. Müller, W. Jaegermann, J. E. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.
- [6] 1: $\text{P}2_1/\text{n}$, $a=8.112(9)$, $b=14.236(11)$, $c=10.301(9)$ Å, $\beta=110.71(7)^\circ$, $V=1112.70$ Å³, $Z=2$. Stoe-Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$, 739 vermessene Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$, Patterson- (Co , S) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w=0.045$. 2: $\text{P}2_1/\text{a}$, $a=14.980(6)$, $b=10.496(5)$, $c=15.315(5)$ Å, $\beta=109.36(3)^\circ$, $V=2271.82$ Å³, $Z=4$. Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 3774 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, Patterson- (Fe , S) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w=0.035$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51547, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] 600 mg (1.20 mmol) $[\text{C}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ werden mit 380 mg (1.50 mmol) S_8 20 h in 100 mL siedendem Toluol umgesetzt. Die Chromatographie an SiO_2 (Elutionsmittel Toluol) ergibt braunes $[(\text{C}_3\text{Me}_3)_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$. Der Komplex läßt sich aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) umkristallisieren. - IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{S}-\text{S})=520$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)=1.70$.
- [8] R. A. Schunn, C. J. Fritchie, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 892.

4-[Tri(*n*-butyl)phosphonio]-2,5-diselenoxo-1,3-diselenacyclopentand**

Von Heinz P. Fritz*, Gerhard Müller, Gabriele Reber und Michael Weis

Die Suche nach elektronisch oder ionisch leitenden Nichtmetallverbindungen konzentriert sich auf Charge-Transfer-Salze, hochkonjugierte Polymere und Graphitintercalationsverbindungen^[1-4]. Für Poly- CSe_2 , das elektronisch leitfähig sein soll^[5,6] und durch Polymerisation von CSe_2 bei Normalbedingungen oder besser unter hohem Druck zugänglich ist, wird eine kettenförmige Struktur $[-\text{Se}-\text{C}(\text{Se})-]_n$ postuliert^[5]. Wir konnten die beiden beschriebenen $(\text{CSe}_2)_n$ -Modifikationen^[5,6] als unterschiedlich zusammengesetzte Polymere charakterisieren, und zwar die elektrisch leitende als $(\text{C}_2\text{Se}_3)_n$ ^[7]. Der Aufbau der amorphen Polymerisate ist unbekannt. Es schien deshalb lohnend, Möglichkeiten für eine einheitlich verlaufende Polymerisation von CSe_2 zu suchen.

Trialkylphosphane reagieren mit CSe_2 zu zwitterionischen, teilweise oligomeren Addukten vom Typ $\text{R}_3\text{P}(\text{CSe}_2)_n$ ^[8], die sich als Bausteine für eine selektive Umsetzung zu einem linearen Polymer nutzen lassen. Die Reaktion von $n\text{Bu}_3\text{P}$ mit CSe_2 liefert dunkelrote, flache Prismen^[9], die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht gut lösen und die wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben die unerwartete Formel $n\text{Bu}_3\text{PC}_3\text{Se}_4$. IR-Absorptionen bei 1465, 968, 902 und 750 cm^{-1} weisen auf $\text{C}=\text{C}$, zwei unterschiedliche $\text{C}=\text{Se}$ - und $\text{P}-\text{C}$ -Streckschwingungen hin. Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta=+20.78$ (gegen H_3PO_4) spricht für einen Phosphor-Ylid-artigen Verbindungstyp; $n\text{Bu}_3\text{P}=\text{Se}$ und $n\text{Bu}_3\text{P}=\text{O}$ zeigen ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta=+37$ bzw. 43.2.

[*] Prof. Dr. H. P. Fritz, Dr. G. Müller, cand. chem. G. Reber, Dipl.-Chem. M. Weis
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

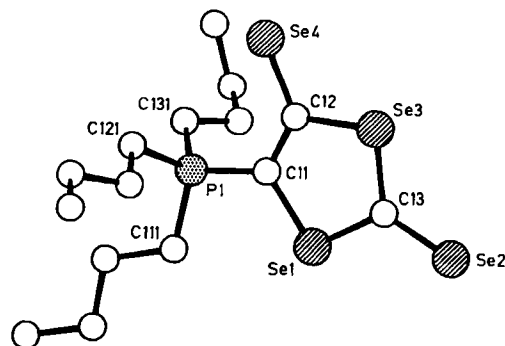
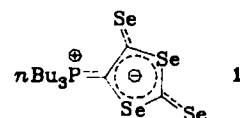


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** (PLUTO). Wichtige Bindungslängen [Å] für beide Moleküle: P1-C11 1.77(1)/1.78(1), C11-C12 1.42(2)/1.38(2), C12-Se3 1.91(1)/1.88(1), C13-Se3 1.86(1)/1.87(2), C13-Se1 1.88(1)/1.88(1), C11-Se1 1.89(1)/1.91(1), C12-Se4 1.82(1)/1.87(1), C13-Se2 1.79(1)/1.77(1).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] ergibt das Vorliegen planarer C_3Se_2 -Fünfringe in beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen im Kristall (Abb. 1). Der ylidartige Charakter wird durch die Länge der $\text{P}-\text{C}_{\text{Ring}}$ -Bindung (1.78(1) Å) unterstrichen. Die Längen der exo- und endocyclischen $\text{C}-\text{Se}$ -Bindungen (1.77(1)–1.91(1) Å) sprechen für eine Bindungsordnung zwischen formaler Doppel- und Einfachbindung^[11]. Die annähernd gleichen $\text{C}-\text{Se}$ -Abstände und die gegenüber Einfachbindungen leicht verkürzte $\text{C}-\text{C}$ -Bindung im Ring deuten auf eine teilweise Delokalisierung der Elektronenpaare am ylidischen Kohlenstoff und an den Se-Atomen hin. Dies wird durch die ylidische $\text{P}-\text{C}$ -Bindung unterstrichen, die deutlich länger als in einfachen Alkylidenphosphoranen ist. Die Verbindung wird folglich am besten mit Formel **1** beschrieben.



Außer der bekannten, spontanen Oligomerisierung von CSe_2 bestimmt hier offensichtlich auch die Chalkogenabstraktion und Adduktbildung der Phosphane den Reaktionsverlauf. In Einklang mit dieser Hypothese reagiert $n\text{Bu}_3\text{P}$ mit CS_2 nur zu dem Zwitterion $n\text{Bu}_3\text{P}^+-\text{CS}_2^{2-}$ ^[7]; für das entsprechende Triethyl-Derivat liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor^[12].

1 repräsentiert einen neuen Typ von Phosphor-Ylid und ist einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich. Die Anordnung der Se-Atome im Fünfring erinnert an Tetraselenabisfulvalen-Derivate, in denen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen für die (Supra)Leitfähigkeit entscheidend sind. In Dibenzotetraselenabisfulvalen etwa finden sich intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände von 4.03 bis 4.09 Å^[13], in $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ (TMTSF = Tetramethyltetraselenabiffulvalen) solche von 3.87 bis 4.98 Å^[14] (van-der-Waals-Radien für Se: 2.0^[15] oder 1.9 Å^[16]). Die kürzesten intermolekularen $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände in **1** betragen nur 3.49(1) und 3.91(1) Å (Se1 bzw. Se4). Die mit Gleich- und Wechselstrom an Präblingen gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten sind sehr niedrig (10^{-9} bzw. 10^{-8} S/cm bei Raumtemperatur), was auf die nicht coplanare Anordnung der Ringsysteme im Kristall zurückzuführen ist. Dennoch könnten Derivate von **1** Eigenschaften von „organischen Metallen“ haben.

Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1413]