

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, XIV¹⁾

Cobalt- und Rhodiumkomplexe mit einem η^2 -(C,S)-gebundenen Thioketen. Die Kristallstruktur von $C_5H_5Co(\eta^2-SC=CCMe_2[CH_2]_3CMe_2)PMMe_3$

Helmut Werner, Oswald Kolb, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. Februar 1984

Die Komplexe $C_5H_5Co(L)PMMe_3$ (**1**) und $C_5H_5Rh(L)PMMe_3$ (**2**) entstehen bei der Reaktion von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (**L**) mit $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ bzw. $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMMe_3$. Die Kristallstruktur von **1** zeigt, daß das Thioketen über S und C (η^2) an das Metall gebunden ist. Die Co – S- und Co – C-Abstände deuten an, daß **L** ein etwas schwächerer π -Akzeptorligand als CS_2 ist. **1** reagiert mit CH_3I unter Addition der Methylgruppe am Schwefelatom des CoSC-Dreirings und Bildung von $[C_5H_5Co(\eta^2-S(CH_3)C=CCMe_2[CH_2]_3CMe_2)PMMe_3]I$ (**3**).

Complexes with Carbon Sulfides and Selenides as Ligands, XIV¹⁾

Cobalt and Rhodium Complexes Containing an η^2 -(C,S) Coordinated Thioketene. The Crystal Structure of $C_5H_5Co(\eta^2-SC=CCMe_2[CH_2]_3CMe_2)PMMe_3$

The complexes $C_5H_5Co(L)PMMe_3$ (**1**) and $C_5H_5Rh(L)PMMe_3$ (**2**) are obtained on reaction of 1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexane (**L**) with $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ and $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMMe_3$, respectively. The crystal structure of **1** shows that the thioketene is linked via S and C (η^2) to the metal. The Co – S and Co – C distances indicate that **L** is a somewhat weaker π -acceptor ligand than CS_2 . **1** reacts with CH_3I by addition of the methyl group to the sulfur atom of the CoSC three-membered ring to form $[C_5H_5Co(\eta^2-S(CH_3)C=CCMe_2[CH_2]_3CMe_2)PMMe_3]I$ (**3**).

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie elektronenreicher Halbsandwichkomplexe des Typs $C_5H_5M(PMe_3)_2$ und $C_5H_5M(L')PMMe_3$ ($M = Co, Rh; L' = CO, C_2H_4$ etc.) hatten wir deren Verhalten auch gegenüber CS_2 ^{2,3)}, COS ⁴⁾, $CSSe$ ^{1,5)}, CSE_2 ⁵⁾ und $SCNR$ ⁶⁾ untersucht. In diesen Heterocumulenlen ist das zentrale Kohlenstoffatom elektrophil und daher einem Angriff Lewis-basischer Metallverbindungen gut zugänglich^{7,8)}. Bei den Reaktionen mit den erwähnten CO_2 -Homologen entstehen zunächst durch Ligandenverdrängung die Komplexe $C_5H_5M(\eta^2-ECE')PMMe_3$, die mit Ausnahme der CS_2 -Vertreter relativ labil sind und mit Thio- bzw. Selenophilen (wie z. B. tertiären Phosphananen) unter Abspaltung von Schwefel bzw. Selen reagieren.

Zu den Heterocumulen der allgemeinen Zusammensetzung $E=C=E'$ gehören auch die Thioketene $S=C=CR_2$, über deren Ligandeneigenschaften bisher noch wenig bekannt ist. Die Ursachen hierfür sind in erster Linie in der Instabilität der einfachsten Glieder (z. B. mit $R = H, CH_3$)^{9,10)} und in der Aufwendigkeit der Synthesen für Ver-

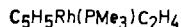
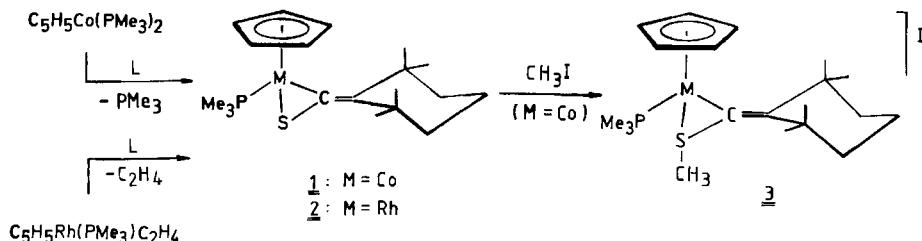
bindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten R (z.B. R = *t*-C₄H₉) zu suchen^{11,12)}. Stone und Mitarbb. hatten 1970 über die Darstellung von Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexen des Bis(trifluormethyl)thioketens berichtet, das vermutlich über C und S koordiniert vorliegt¹³⁾. Als Quelle für das noch unbekannte S=C=C(CF₃)₂ waren dabei CF₃-substituierte, heterocyclische Schwefelverbindungen eingesetzt worden. Behrens et al. synthetisierten später einkernige Chrom(0)-, Wolfram(0)- und Mangan(I)-Komplexe mit 1,1,3,3,-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (L) und fanden, daß dieses selbst bei Normalbedingungen stabile Dialkylthioketen ausschließlich über den Schwefel an das Metall gebunden ist¹⁴⁾. Den gleichen Autoren gelang auch die Isolierung zweikerniger Eisenkomplexe des Typs LFe₂(CO)₆ bzw. L₂Fe₂(CO)₆, in denen das Thioketen C,S-koordiniert ist und entweder das Schwefelatom oder die C=S-Einheit eine Brückenfunktion ausübt¹⁵⁾.

Wir haben in Fortführung unserer oben erwähnten Arbeiten das Thioketen L mit den Metall-Basen C₅H₅Co(PMe₃)₂ und C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ umgesetzt und die entsprechenden Analoga der Verbindungen C₅H₅M(η^2 -CS₂)PMe₃^{2,3)} isoliert. Eine Kurzmitteilung hierüber ist bereits erschienen¹⁶⁾.

Synthese und Eigenschaften der Thioketen-Komplexe 1, 2

Die Reaktion von C₅H₅Co(PMe₃)₂ mit L verläuft in Benzol bei Raumtemperatur rasch und ergibt praktisch quantitativ den Komplex 1. Die entsprechende Umsetzung von C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ mit dem Thioketen zu 2, ebenfalls in Benzol, ist wesentlich langsamer und bei 60°C erst nach ca. 24 Stunden beendet. 1 bildet schwarze, 2 dunkelrote Kristalle, die luftbeständig und selbst in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan sehr gut löslich sind. Elementaranalysen und Massenspektren stimmen mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

Schema 1. L = S=C=CCMe₂[CH₂]₃CMe₂



Die ¹H-NMR-Daten von 1, 2 sind in Tab. 1 zusammengestellt. In den IR-Spektren beobachtet man keine Bande bei ca. 1750 cm⁻¹ (Bereich der vS=C=C-Schwingung), die für freie Thioketene charakteristisch ist und auch in den Spektren der Komplexe, in denen L nur über Schwefel gebunden ist, auftritt¹⁴⁾. Die damit nahezu zwingende Annahme, daß in 1 und 2 eine *dihapto*-Koordination von L über S und C vorliegt, wird durch die Röntgenstrukturanalyse von 1 bestätigt. Aufgrund der sehr ähnlichen IR- und ¹H-NMR-Spektren von 1 und 2 ist ein analoger Aufbau der Rhodiumverbindung 2 wahrscheinlich. In dem mit 2 sehr gut vergleichbaren Komplex C₅H₅Rh(η^2 -SC=CH₂)-P(iPr)₃, der durch Addition von Schwefel an die Rh=C-Bindung von C₅H₅Rh(=C=CH₂)P(iPr)₃ entsteht, ist das Thioketen ebenfalls über S und C koordiniert¹⁷⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **1**, **2** (in C_6D_6) und **3** (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{CMe}_2)^{\text{a}}$
1	4.70 (d)	0.3	0.82 (d)	9.8	1.96 (s), 1.75 (s), 1.65 (s), 1.62 (s)
2	5.16 (dd) ^b	1.5	1.05 (dd) ^c	10.4	1.81 (s), 1.66 (s), 1.58 (s), 1.57 (s)
3^d	5.55 (d)	0.9	1.48 (d)	10.8	1.66 (s), 1.61 (s), 1.36 (s), 1.31 (s)

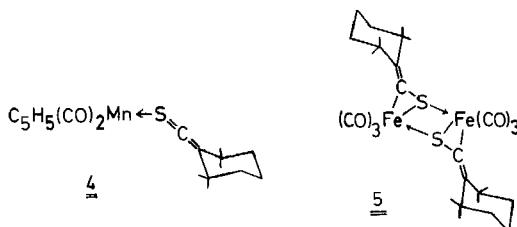
^a) Intensität der Signale entspricht jeweils 3H; Signale der CH_2 -Protonen des Sechsringes sind durch PCH_3 - und CCH_3 -Signale verdeckt. – ^b) $J(\text{RhH}) = 0.7$ Hz. – ^c) $J(\text{RhH}) = 1.0$ Hz. – ^d) $\delta(\text{SCH}_3) = 2.47$ (d), $J(\text{PH}) = 1.2$ Hz.

Die Verbindung **1** reagiert mit Methyliodid (siehe Schema 1) quantitativ zu dem salzartigen Produkt **3**. Das entsprechende PF_6^- -Salz zeigt in Nitromethan eine Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 82.3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, die einem 1:1-Elektrolyten entspricht und eine η^1 -Koordination des methylierten Liganden bei zusätzlicher Bindung des Iodids an das Metall ausschließt. Unter bestimmten Meßbedingungen scheint im Massenspektrometer eine solche Umorientierung der Metall-Ligand-Bindungen möglich zu sein, da ein Peak bei $m/e = 524$, entsprechend der Molmasse von **3**, zu beobachten ist. Auf ähnliche Umwandlungsprozesse von Salzen mit (Cyclopentadienyl)(phosphan)cobalt-Kationen und Iodid als Anion hatten wir früher schon einmal hingewiesen¹⁸⁾.

Kristallstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SC}=\text{CCMe}_2[\text{CH}_2]_3\text{CMe}_2)\text{PMe}_3$ (1)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1** ist in Abb. 1 sowie in Tab. 2 und 3 wiedergegeben. Es zeigt, daß das Thioketen in diesem Komplex *C,S*-koordiniert (η^2) ist.

Verbindungen, in denen das gleiche Thioketen in anderer Weise an ein Übergangsmetall koordiniert ist, wurden bereits früher von Behrens et al. strukturell untersucht (4¹⁴, 5¹⁵). Ausgehend von der Struktur des unkoordinierten 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexans¹⁹ lassen sich damit Parameter-Änderungen innerhalb des Thioketen-Liganden in Abhängigkeit von der Art der Koordination diskutieren:



(1) Während in 4¹⁴ die $\text{S}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit annähernd linear bleibt, wird, wie bei η^2 -Koordination von analogen π -Liganden generell zu erwarten, der $=\text{CR}_2$ -Teil des Thioketen vom Metall weggebogen ($\text{S}=\text{C}=\text{C}$ in **1**: $138.6(6)^\circ$, in **5**: $135.6(2)^\circ$ ¹⁹).

(2) Der C=S-Abstand (156.6 (3) pm im unkoordinierten Thioketen¹⁹⁾) wird durch S-Koordination in **4**¹⁴⁾ nur wenig (158.3 (3) pm), durch die C,S-Koordination in **1** jedoch deutlich (169.5 (7) pm) aufgeweitet. Dative Bindung des Schwefels zu einem weiteren Metallatom wie in **5** bewirkt eine geringe zusätzliche Verlängerung (173.7 (3) pm¹⁵⁾).

(3) Parallel zur Vergrößerung des C – S-Abstandes erhöht sich auch, allerdings in geringerem Ausmaß, der C=C-Abstand der unkoordinierten Doppelbindung von 128.7 (3) pm in freiem Thioketen über 130.1 (3) pm in **4**¹⁴⁾ auf 134.5 (10) pm in **1** bzw. 133.2 (4) pm in **5**¹⁵⁾.

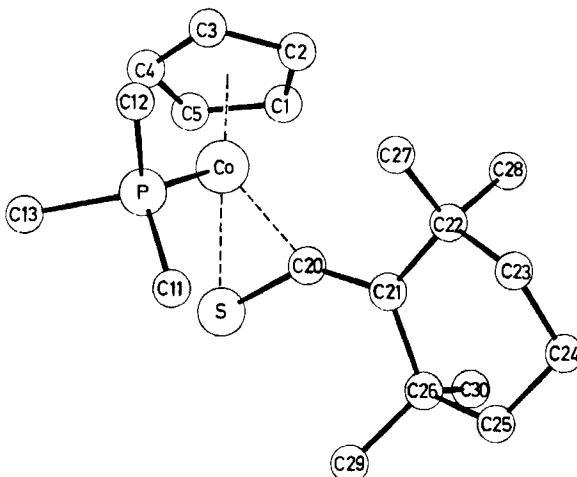


Abb. 1. Ansicht von **1**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen

Tab. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in **1** (M = Schwerpunkt des C₅H₅-Ringes)

Co-P	215.9(2)	Co-C1	207.0(10)
Co-S	219.2(2)	Co-C2	207.6(11)
Co-C20	193.6(7)	Co-C3	204.1(10)
S-C20	169.5(7)	Co-C4	204.1(14)
C20-C21	134.5(10)	Co-C5	208.7(13)
Co-M	169.9		
M-Co-P	129.4	S-C20-C21	138.6(6)
M-Co-S	129.3	S-C20-Co	74.0(3)
M-Co-C20	134.4	Co-C20-C21	147.3(6)
P-Co-S	92.47(9)	Co-P-C11	119.4(3)
P-Co-C20	93.5(2)	Co-P-C12	117.4(3)
S-Co-C20	48.0(2)	Co-P-C13	112.2(4)

Tab. 3. Atomparameter von 1. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2a^*{}^2B_{11} + k^2b^*{}^2B_{22} + l^2c^*{}^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	0.38116(11)	0.11841(7)	0.18885(6)	2.94(5)	3.23(5)	2.58(4)	0.80(4)	0.23(3)	-0.26(4)
C1	0.3558(14)	0.0345(7)	0.0766(6)	7.7(7)	5.8(6)	3.7(5)	1.6(5)	-0.2(5)	-1.7(4)
C2	0.2977(12)	-0.0118(8)	0.1395(10)	5.6(6)	4.9(6)	9.8(8)	0.1(5)	2.1(6)	-2.6(6)
C3	0.4120(22)	-0.0241(7)	0.2128(8)	17.5(13)	2.6(5)	5.6(6)	1.6(7)	2.8(8)	0.2(4)
C4	0.5337(14)	0.0161(9)	0.1861(11)	7.8(8)	6.3(7)	8.7(9)	4.7(6)	-2.7(7)	-2.9(7)
C5	0.5009(14)	0.0490(8)	0.1066(9)	6.1(7)	7.0(7)	8.4(7)	0.7(6)	3.3(6)	-4.2(6)
P	0.4299(2)	0.1661(2)	0.3241(1)	3.3(1)	4.6(1)	2.5(1)	-0.03(9)	0.3(8)	0.17(9)
C11	0.3428(9)	0.2714(6)	0.3565(5)	5.6(5)	4.5(4)	4.0(4)	-0.3(4)	1.4(4)	-0.3(4)
C12	0.4016(11)	0.0823(7)	0.4084(5)	8.5(7)	6.8(6)	3.3(4)	0.8(5)	0.7(4)	1.2(4)
C13	0.6162(10)	0.1965(8)	0.3574(6)	4.7(5)	12.1(8)	5.1(5)	-0.4(5)	-0.4(4)	1.4(5)
S	0.3944(2)	0.2637(2)	0.1379(1)	2.60(9)	4.05(10)	3.53(9)	0.19(8)	0.98(7)	0.55(8)
C20	0.2373(8)	0.2161(5)	0.1550(4)	2.9(4)	2.9(4)	1.9(3)	0.3(3)	0.5(3)	0.2(3)
C21	0.0976(8)	0.2399(5)	0.1426(4)	2.7(3)	4.3(4)	1.8(3)	0.2(3)	-0.1(3)	-0.2(3)
C22	-0.0153(8)	-0.1694(6)	0.1639(5)	2.8(4)	4.4(4)	3.4(4)	-0.5(3)	0.1(3)	-0.9(3)
C23	-0.1507(9)	0.2231(7)	0.1819(5)	3.5(4)	7.4(6)	3.9(4)	-1.4(4)	0.7(4)	-0.2(4)
C24	-0.2068(9)	0.2964(8)	0.1139(6)	2.7(4)	9.4(7)	5.8(5)	1.7(5)	1.0(4)	-0.2(5)
C25	-0.0957(9)	0.3714(7)	0.1142(6)	3.4(4)	7.0(6)	6.0(5)	2.8(4)	1.6(4)	1.2(4)
C26	0.0509(8)	0.3354(6)	0.0943(5)	3.2(4)	4.0(4)	3.5(4)	1.5(3)	0.5(3)	1.0(3)
C27	0.0366(9)	0.1100(6)	0.2453(5)	5.1(5)	5.7(5)	4.3(4)	-1.3(4)	2.0(4)	0.9(4)
C28	-0.0615(10)	0.1023(7)	0.0857(6)	5.9(5)	6.9(6)	4.4(4)	-1.4(5)	0.5(4)	-0.9(4)
C29	0.1558(10)	0.4172(6)	0.1197(7)	5.4(5)	2.8(4)	8.8(6)	0.4(4)	1.5(5)	0.8(4)
C30	0.0349(10)	0.3180(8)	-0.0078(6)	5.6(5)	9.9(7)	3.3(4)	1.9(5)	1.3(4)	1.2(4)

Wasserstoffatome ($B_{iso} = 7.0$)

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
H1	0.296	0.055	0.019	H231	-0.133	0.250	0.240
H2	0.197	-0.030	0.142	H232	-0.288	0.175	0.184
H3	0.418	-0.055	0.269	H241	-0.293	0.327	0.125
H4	0.629	0.020	0.224	H242	-0.227	0.270	0.056
H5	0.567	0.081	0.073	H251	-0.078	0.404	0.170
H111	0.375	0.324	0.329	H252	-0.132	0.422	0.071
H112	0.241	0.268	0.341	H271	0.107	0.064	0.241
H113	0.366	0.281	0.419	H272	-0.042	0.074	0.261
H121	0.318	0.066	0.402	H273	0.074	0.149	0.293
H122	0.421	0.111	0.468	H281	-0.107	0.054	0.107
H123	0.457	0.026	0.411	H282	-0.097	0.125	0.039
H131	0.623	0.251	0.351	H283	0.011	0.070	0.053
H132	0.678	0.168	0.323	H291	0.184	0.438	0.181
H133	0.653	0.186	0.418	H292	0.120	0.474	0.089
				H293	0.243	0.401	0.102
				H301	-0.032	0.277	-0.019
				H302	0.140	0.311	-0.014
				H303	0.000	0.362	-0.053

In 1 sind die Atome Co, S, C20 und C21 coplanar, ebenso die Atome C20, C21, C22 und C26. Die Ausgleichsebenen beider Gruppierungen schließen einen Winkel von 5.6° ein, d. h. die Co – S – C20-Einheit liegt erwartungsgemäß annähernd in der Knotenebene des π -Systems der unkoordinierten C=C-Bindung (C20 – C21). In Übereinstimmung mit Grenzorbital-Betrachtungen²⁰⁾ und in Analogie zu dem verwandten Komplex $C_5H_5Co(\eta^2-CS_2)PMe_3$ ²⁾ steht der S – C20-Vektor senkrecht auf der Spiegelebene des

$C_5H_5Co(PMe_3)$ -Fragments. Zur Struktur des CS_2 -Komplexes zeigt **1** einige kleine, aber bemerkenswerte Unterschiede: Im Co – C – S-Dreiring des Thioketen-Komplexes **1** ist der Co – C-Abstand 4.6 pm länger, der Co – S-Abstand dagegen 4.8 pm kürzer als in $C_5H_5Co(\eta^2-CS_2)PMe_3$. Diese Differenzen lassen sich dahingehend interpretieren, daß im Thioketen-Komplex **1** ein beginnender Übergang zur $\eta^1-(S)$ -Koordination zu beobachten ist, das Schwefelatom der C = S-Gruppierung also stärker an das Metall gebunden ist als das Kohlenstoffatom C20. Dies ist möglicherweise auch der Grund dafür, daß das Thioketen gegenüber dem $C_5H_5Co(PMe_3)$ -Fragment ein schwächerer π -Akzeptor-Ligand als CS_2 ist: In **1** ist sowohl der Co – P-Abstand (215.9 (2) pm) als auch der mittlere Co – C(C_5H_5)-Abstand (206 pm) signifikant kürzer als im entsprechenden CS_2 -Komplex (Co – P: 218 pm, Co – C (Mittel): 210 pm).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. *U. Behrens*, Universität Hamburg, sind wir zu besonderem Dank für die Überlassung einer Probe von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan verbunden. Frau Dr. *G. Lange* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *U. Neumann* und Fräulein *R. Schedl* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn *J. Riede* für Diffraktometermessungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ ¹⁸⁾ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ ²¹⁾ wurden nach Literaturangabe dargestellt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan-S,C- α]/(trimethylphosphoran)cobalt (**1**): Eine Lösung von 267 mg (0.97 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit einem Überschuß (ca. 1 ml) von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (**L**) versetzt. Nach 10 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst und an Al_2O_3 (Woelm, Akt.-Stufe III) mit Hexan chromatographiert. Die erste blaue Zone enthält freies Thioketen, während die zweite rote Zone nach Abziehen des Lösungsmittels ein rotbraunes Öl ergibt, das nach mehrtagigem Stehenlassen kristallisiert. Man erhält schwarze Kristalle. Ausb. 348 mg (91%), Schmp. 85°C (Zers.). – MS (70 eV): $m/e = 382$ (13%; M^+), 366 (2; $M^+ - CH_4$), 334 (3; $M^+ - 3 CH_4$), 306 (1; $M^+ - PMe_3$), 200 (100; $C_5H_5CoPMe_3^+$), 189 (7; $(C_5H_5)_2Co^+$), 124 (15; $C_5H_5Co^+$).

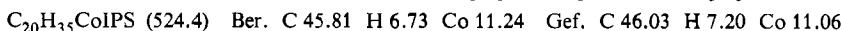
$C_{19}H_{32}CoPS$ (382.4) Ber. C 59.67 H 8.43 Co 15.41 Gef. C 59.62 H 8.79 Co 15.40

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -1,1,3,3-tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan-S,C- α]/(trimethylphosphoran)rhodium (**2**): Eine Lösung von 68 mg (0.25 mmol) $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ in 2 ml Benzol wird mit einem Überschuß (ca. 0.5 ml) von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan versetzt und 24 h bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **1**. Aus dem zunächst erhaltenen Öl kristallisieren im Verlauf einiger Tage rote Kristalle. Ausb. 25 mg (24%). – MS (70 eV): $m/e = 426$ (35%; M^+), 410 (3; $M^+ - CH_4$), 394 (2; $M^+ - S$), 244 (100; $C_5H_5RhPMe_3^+$), 212 (17; $C_5H_5RhCS^+$), 168 (37; $C_5H_5Rh^+$).

$C_{19}H_{32}PRhS$ (426.4) Ber. C 53.52 H 7.57 Gef. C 53.14 H 7.71

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)methyl-S]/(trimethylphosphoran)cobalt-iodid (**3**): Eine Lösung von 38 mg (0.10 mmol) **1** in 2 ml Benzol wird mit 7 μ l (0.10 mmol) Methyliodid versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es fällt ein feinkristalliner roter Feststoff aus, der durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit Benzol

und Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 48 mg (92%), Zers.-P. 176°C. – MS (70 eV): $m/e = 524$ (6%), „Mⁿ⁺“, 371 (35; $C_5H_5Co(CS)(PM\text{e}_3)I^+$), 355 (100; $C_5H_5Co(C_2H_4)(PM\text{e}_3)I^+$), 244 (82; $C_5H_5Co(CS)PM\text{e}_3^+$), 200 (10; $C_5H_5CoPM\text{e}_3^+$), 124 (12; $C_5H_5Co^+$).



Das entsprechende PF_6^- -Salz wurde durch Lösen von **3** in Nitromethan und Zugabe von NH_4PF_6 dargestellt und aus Aceton/Ether umkristallisiert. $\Delta = 82.3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse von **1***

Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $a = 947.6$ (3), $b = 1400$ (1), $c = 1541.5$ (5) pm, $\beta = 100.31$ (3)°, $V = 2012 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; d (ber.) = 1.26 g/cm³. Auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer wurden 3126 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ gemessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm. Kristallgröße ca. $0.2 \times 0.25 \times 0.35$ mm). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurde die Struktur nach der Schweratom-Methode gelöst (Syntex XTL). Ein Teil der Wasserstoffatome wurde nach idealer Geometrie berechnet. Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome (die Wasserstoff-Parameter wurden konstant gehalten) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R = 0.073$ und $R_w = 0.071$ für 2214 Strukturfaktoren mit $F_o \geq 4.2\sigma(F_o)$ ($1/w = \sigma^2 + 0.0001 F_o^2$). Die Atomformfaktoren für ungeladene Atome wurden den International Tables entnommen. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls; in Tab. 3 sind die Atomparameter, in Tab. 2 wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben.

- * Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50784, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 1) XIII. Mitteil.: O. Kolb und H. Werner, J. Organomet. Chem. **268**, 49 (1984).
- 2) H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. **160**, 291 (1978).
- 3) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **191**, 283 (1980).
- 4) K. Leonhard, unveröffentlichte Ergebnisse (1978).
- 5) H. Werner und O. Kolb, Angew. Chem. **91**, 930 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 865 (1979).
- 6) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).
- 7) H. Werner, Coord. Chem. Rev. **43**, 165 (1982).
- 8) H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
- 9) D. R. Hogg, J. K. Lundquist und A. Ohno, Org. Comp. Sulfur, Selenium, Tellurium **6**, 131 (1981).
- 10) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus und B. Solouki, Chem. Ber. **113**, 3187 (1980), und dort zit. Lit.
- 11) E. U. Elan, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. **33**, 2738 (1968).
- 12) E. Schaumann, Chem. Ber. **115**, 2755 (1982).
- 13) M. Green, R. B. L. Osborn und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1970**, 944.
- 14) D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **118**, C41 (1976); Chem. Ber. **115**, 1332 (1982).
- 15) D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **114**, 153 (1981); H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Angew. Chem. **95**, 148 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 152 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 156.
- 16) H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, Angew. Chem. **93**, 583 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 593 (1981).
- 17) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, Angew. Chem. **95**, 1022 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 981 (1983).
- 18) H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- 19) E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 2698 (1979).
- 20) P. Hofmann und M. Padmanabhan, Organometallics **2**, 1273 (1983).
- 21) H. Werner und R. Feser, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).

[60/84]