

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, XV¹⁾

Cobalt- und Rhodiumkomplexe aus Thioketonen und Thiokohlensäureestern

Helmut Werner* und Oswald Kolb

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

Eingegangen am 20. Februar 1984

Die Komplexe $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph$) und $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ reagieren mit $SCPh_2$ unter Verdrängung von PR_3 bzw. C_2H_4 zu den Verbindungen $C_5H_5M(SCPh_2)PR_3$ (1–3), in denen das Thiobenzophenon nur über den Schwefel an das Metall gebunden ist. Die Reaktionen von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ mit Cyclohexanthon ergeben die Verbindungen $C_5H_5M(PMe_3)S_2C_6H_{10}$ (4, 5), in denen ein Dithiolatligand vorliegt. Aus $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und den Thiokohlensäureestern $SC(XPh)_2$ ($X = O, S$) entstehen die Komplexe $C_5H_5Co[SC(XPh)_2]PMe_3$ (7, 8). Auch hier ist die $S = C$ -Einheit nur über S koordiniert. Die Methylierung von 7 ($X = O$) mit $CF_3SO_3CH_3$ führt unter CH_3 -Addition am Schwefel und gleichzeitiger Knüpfung einer Co–C-Bindung zu $[C_5H_5Co(\eta^2-S(CH_3)C(OPh)_2)PMe_3]PF_6$ (9). Dagegen wird bei der Reaktion von 7 mit CF_3SO_3H Phenol eliminiert und der Komplex $[C_5H_5Co(\eta^2-SCOPh)CF_3SO_3]$ (10) gebildet, der mit CNMe unter Öffnung der Co–S-Bindung zu $[C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)C(=S)OPh]CF_3SO_3$ (11) reagiert.

Complexes with Carbon Sulfides and Selenides as Ligands, XV¹⁾

Cobalt and Rhodium Complexes From Thioketon and Thiocarbonic Acid Esters

The complexes $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph$) and $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ react with $SCPh_2$ by displacement of PR_3 and C_2H_4 to give the compounds $C_5H_5M(SCPh_2)PR_3$ (1–3), in which the thiobenzophenone molecule is coordinated via the sulfur atom to the metal. The reactions of $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ and $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ with cyclohexanethione yield the compounds $C_5H_5M(PMe_3)S_2C_6H_{10}$ (4, 5) which contain a dithiolate ligand. The complexes $C_5H_5Co[SC(XPh)_2]PMe_3$ (7, 8) are obtained from $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ and the thiocarbonic esters $SC(XPh)_2$ ($X = O, S$). Also in 7, 8 the $S = C$ unit is only linked via S to the metal. Methylation of 7 ($X = O$) with $CF_3SO_3CH_3$ leads by CH_3 addition to sulfur and concomitant formation of a Co–C bond to $[C_5H_5Co(\eta^2-S(CH_3)C(OPh)_2)PMe_3]PF_6$ (9). In the reaction of 7 with CF_3SO_3H , however, phenol is eliminated and the complex $[C_5H_5Co(\eta^2-SCOPh)PMe_3]CF_3SO_3$ (10) is formed. 10 reacts with CNMe by cleavage of the C–S bond to yield $[C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)C(=S)OPh]CF_3SO_3$ (11).

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß das Dialkylthioketon 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(thiocarbonyl)cyclohexan (L) in den Komplexen $C_5H_5M(L)PMe_3$ über C und S an das Metall gebunden ist und sich damit koordinationschemisch gegenüber den 16-Elektronenfragmenten $[C_5H_5CoPMe_3]$ und $[C_5H_5RhPMe_3]$ wie CS_2 verhält¹⁾.

In der Rhodiumverbindung $C_5H_5Rh(SCCH_2)P(iPr)_3$, die bei der Umsetzung von $C_5H_5Rh(=C=CH_2)P(iPr)_3$ mit Schwefel entsteht, liegt ebenfalls eine η^2 -S, C-Koordination des in freier Form nicht isolierbaren Moleküls $S=C=CH_2$ vor²⁾.

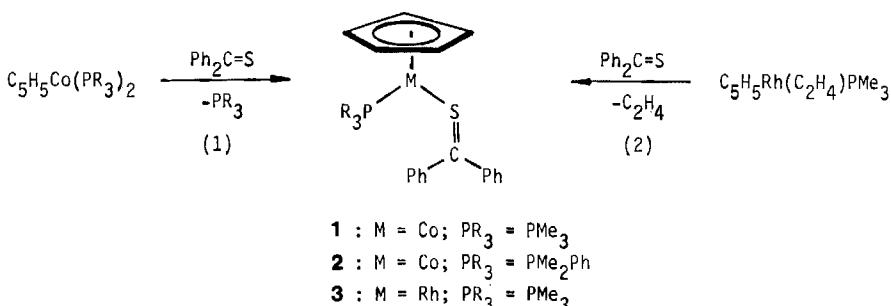
Von Thioketonen, die ebenso wie Thioketene die Struktureinheit $S=C$ besitzen, wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Metallkomplexen beschrieben³⁻⁶⁾. In diesen sind die Liganden $S=CR_2$ (R = Alkyl oder Aryl) vorwiegend über ein freies Elektronenpaar des Schwefels an das Metall koordiniert. Für die Bindung eines Thioketons über C und S (*dihapto*) sind unseres Wissens bis jetzt erst zwei Beispiele bekannt^{3,7)}, wobei in einem Fall die C=S-Einheit eine Brückenfunktion ausübt³⁾.

Bei unseren eigenen Arbeiten haben wir die Reaktivität sowohl von Thioketonen $S=CR_2$ als auch von Thiokohlensäure-Derivaten $S=C(XPh)_2$ (X = O, S) gegenüber den elektronenreichen Halbsandwich-Komplexen $C_5H_5Co(PR_3)_2$ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ ⁸⁾ studiert und nach Analogien sowie Unterschieden zum Verhalten der Thioketone gesucht. Einige der Ergebnisse sind bereits kurz in einem Übersichtsartikel erwähnt worden⁹⁾.

Reaktionen der Thioketone $S=CPh_2$ und $S=C[CH_2]_5$

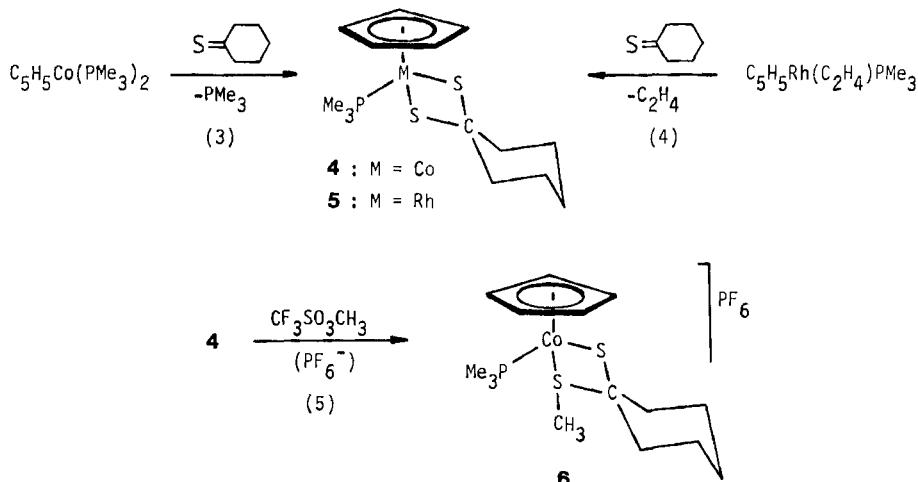
Bei den Reaktionen der Bis(phosphoran)cobalt-Verbindungen $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$ mit Thiobenzophenon entstehen in guten Ausbeuten die Komplexe **1** und **2**. Die IR-Spektren der schwarzen, kristallinen Produkte sind wenig beweiskräftig und lassen keine Entscheidung über die Art der Koordination des Thioketons zu.

Eine Aussage hierüber ist jedoch aufgrund des 1H -NMR-Spektrums von **2** möglich. In diesem ist nur ein Signal für die Methylgruppen der Dimethylphenylphosphoran-Liganden zu beobachten, so daß eine Bindung des Thiobenzophenons nur über den Schwefel wahrscheinlich ist. Bei einer η^2 -C,S-Koordination wäre der Komplex chiral, und es müßten dann zwei Signale für die diastereotopen PC_6H_5 -Protonen auftreten. Die zu **1** homologe Rhodiumverbindung **3** ist zu 86% aus $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ und Thiobenzophenon erhältlich.



Die Umsetzungen von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ mit Cyclohexanthion liefern einkernige, thermisch sehr stabile Verbindungen (**4**, **5**), die laut Elementaranalysen und Massenspektren überraschenderweise die Zusammensetzung $C_5H_5M(PMe_3)S_2C_6H_{10}$ haben. Der Bildung des Dithiolat-Liganden $C_6H_{10}S_2^{2-}$ geht möglicherweise eine Umwandlung des Thions zu einem Trithiolan-Derivat voraus, wie es

nach Untersuchungen von *Alper* et al. auch bei der Darstellung der Zweikernkomplexe $(\mu\text{-R}_2\text{CS}_2)[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ aus $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ anzunehmen ist¹⁰⁾. Im vorliegenden Fall könnte die Nucleophilie der Ausgangskomplexe für die Trithiolan-Bildung und die nachfolgende Spaltung der S–S-Bindung (s. hierzu auch Lit.¹¹⁾) verantwortlich sein.

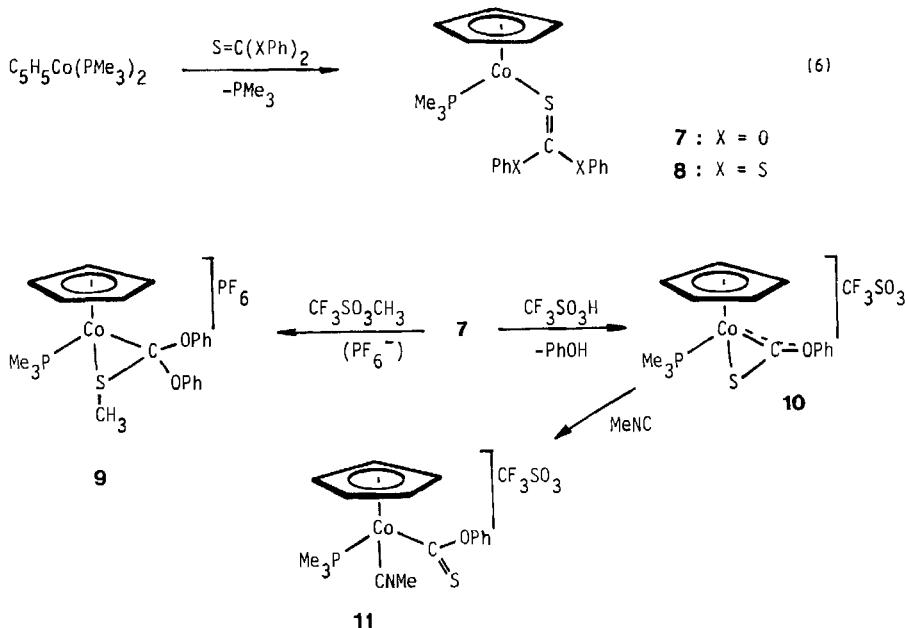


Der Cobaltkomplex **4** reagiert mit Methyltriflat, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, augenblicklich und praktisch quantitativ zu einem dunklen Feststoff, der nach Umfällen mit NH_4PF_6 braunviolette Kristalle von **6** liefert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tab. 1 angegeben. Die Methylierung gelingt, wenn auch wesentlich langsamer, selbst mit CH_3I , wobei das zu **6** entsprechende Salz mit Iodid als Anion entsteht. Es liegt laut Leitfähigkeitsmessung in Nitromethan als 1:1-Elektrolyt vor. Die Bildung von **6** aus **4** erinnert an die analoge Umsetzung des Thioformaldehyd-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})\text{PMe}_3$ mit $\text{MeI}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SCH}_3)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$, bei der ebenfalls eine elektrophile Addition des CH_3^+ -Ions an ein Ring-Schweifelatom erfolgt¹²⁾.

Cobaltkomplexe aus $\text{S}=\text{C}(\text{XPh})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)

Lindner und *Nagel* haben Thiokohlensäure-Derivate $\text{S}=\text{C}(\text{XR})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) umgesetzt und dabei Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5[\text{SC}(\text{XR})_2]$ isoliert¹³⁾. In diesen ist – wie die spektroskopischen Daten wahrscheinlich machen – der Ligand $\text{S}=\text{C}(\text{XR})_2$ ausschließlich über den Schwefel koordiniert.

Dies dürfte auch für die Verbindungen **7** und **8** zutreffen, die gemäß Gl. (6) entstehen. Die IR-Spektren zeigen $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingungen bei 1225 (**7**) bzw. 1025 cm^{-1} (**8**), die gegenüber denjenigen der freien Liganden [$\text{S}=\text{C}(\text{OPh})_2$ 1285 ; $\text{S}=\text{C}(\text{SPh})_2$ 1048 cm^{-1}] nach etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Aufgrund der chemischen Verschiebung der C_5H_5 -Protonen, die sich für **7**, **8** nur geringfügig von der des Thioketen-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SC}=\text{CCMe}_2[\text{CH}_2]_3\text{CMe}_2)\text{PMe}_3$ ¹¹⁾ unterscheidet, nehmen wir an, daß die Liganden $\text{S}=\text{C}(\text{OPh})_2$ und $\text{S}=\text{C}(\text{SPh})_2$ über relativ gute π -Akzeptoreigenschaften verfügen.



Während **7** in Lösung stabil ist, zersetzt sich **8** in Benzol oder Toluol im Verlauf von 2 Tagen und bildet dabei u.a. $C_5H_5Co(PMe_3)(SPh)_2^{11)}$. Die Spaltungstendenz der Co – S- und C – S-Bindungen zeichnet sich auch im Massenspektrometer ab, wo als Bruchstück mit der größten Masse das Teilchen $(C_5H_5)_2Co_2(SPh)_2^+$ auftritt. Daneben sind die Fragment-Ionen $C_5H_5Co(PMe_3)SPh^+$ und $SC(SPh)_2^+$ mit hoher Intensität zu beobachten.

Die Umsetzung von **7** mit Methyltriflat ergibt nach Umfällen mit NH_4PF_6 in fast quantitativer Ausbeute das Komplexsalz **9**. CH_3I als Methylierungsgens reagiert nur sehr langsam zu einem Produktgemisch, in dem u.a. $[C_5H_5Co(PMe_3)_2I]I^{14)}$ nachweisbar ist. Die 1H -NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung mit Methyliodid gibt keinen Hinweis auf die intermediäre Bildung des in **9** vorliegenden Kations oder eines entsprechenden Neutralkomplexes $C_5H_5Co(PMe_3)[C(OPh)_2SMe]I$.

Auch die Verbindung **8** reagiert mit Methyltriflat sowie mit Meerweins Reagens, $[OMe_3]BF_4^-$, sehr rasch, wobei salzartige Produkte mit einer vermutlich zu **9** analogen Zusammensetzung entstehen. Ihre Isolierung in analysenreiner Form mißlang. Der Komplex mit BF_4^- als Anion wurde 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Daten sind im Experimentellen Teil zusammengestellt.

Der Strukturvorschlag für den Komplex **9** basiert in erster Linie auf dem 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1). Das Signal der SCH_3 -Protonen zeigt eine PH-Kopplung von 1 Hz, was gegen eine η^1 -Bindung der $C(OPh)_2SMe$ -Gruppe nur über den Kohlenstoff spricht. In den 1H -NMR-Spektren der Kationen $[C_5H_5Co(PMe_3)L(CS_2Me)]^+$ ($L = P(OMe)_3$, CNMe), in denen der CS_2Me -Ligand *C*-gebunden ist¹⁵⁾, wird ein Singulett für die SCH_3 -Protonen beobachtet. Der in **9** formulierte Dreiring $CoCR_2SCH_3$ entspricht

demjenigen in dem schon erwähnten Komplex $[C_5H_5Co(\eta^2-CH_2SCH_3)PMe_3]PF_6$, der aus einer $Co(\eta^2-CH_2S)$ -Vorstufe entsteht¹²⁾.

Bei der Reaktion von **7** mit Trifluormethansulfonsäure erhält man ebenfalls ein salzigartiges Produkt, das aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $[C_5H_5Co(\eta^2-SCOPh)PMe_3]CF_3SO_3$ (**10**) besitzt. Das bei der Synthese gleichzeitig gebildete Phenol macht sich am charakteristischen Geruch bemerkbar. Die Co – S-Bindung des $CoCS$ -Dreirings in **10** lässt sich mit Methylisonitril öffnen, wobei die orangegelbe, kristalline Verbindung **11** entsteht. Die Bildung von **11** aus **10** hat eine Parallele in der Umsetzung von $[C_5H_5Co(\eta^2-SCSMe)PMe_3]BF_4$ mit $CNMe$ zu $[C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)-(CS_2Me)]BF_4$ ¹⁵⁾. Die nicht-koordinierte C = S-Bindung in **11** ist an einer entsprechenden Valenzschwingung bei 1110 cm^{-1} im IR-Spektrum zu erkennen. Formal entspricht der Komplex **10** dem Addukt eines Phenylkations an die Verbindung $C_5H_5Co(\eta^2-SCO)PMe_3$, die als Zwischenstufe bei der Einwirkung von COS auf $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ gebildet wird und mit PMe_3 sehr rasch zu $SPMe_3$ und $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ reagiert¹⁶⁾.

Tab. 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe **1** – **11** (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	$\delta(C_5H_5)$	$J(PH)$	$\delta(PCH_3)$	$J(PH)$	$\delta(SCH_3)$	$J(PH)$	$\delta(C_6H_5)$
1	A	4.48 (d)	0.6	0.75 (d)	9.7			7.72 (m) [2 H] 7.06 (m) [3 H]
2	A	4.35 (d)	0.7	0.78 (d) ^{b)}	10.0			7.46 (m)
3	B	4.72 (dd) ^{c)}	1.4	0.58 (dd) ^{d)}	9.9			7.85 (m) [2 H] 7.03 (m) [3 H]
4e)	B	4.77 (d)	0.3	1.30 (d)	10.6			
5e)	B	5.14 (dd) ^{c)}	2.1	1.37 (dd) ^{d)}	10.7			
6f)	A	5.62 (d)	0.5	1.88 (d)	11.8	2.55 (d)	0.9	
7	B	4.79 (d)	0.5	0.78 (d)	9.9			7.69 (m)
8	B	4.75 (d)	0.6	0.80 (d)	9.6			7.80 (m) [2 H] 7.03 (m) [3 H]
9	A	5.53 (d)	1.1	1.60 (d)	11.0	2.62 (d)	1.1	7.30 (m)
10	N	5.78 (d)	0.7	1.68 (d)	11.9			7.46 (m)
11g)	N	5.53 (d)	0.5	1.85 (d)	12.0			7.30 (m)

^{a)} A = $[D_6]Aceton$, B = $[D_6]Benzol$, N = $[D_3]Nitromethan$. – ^{b)} Signal der PC_6H_5 -Protonen überlappt mit Signal der CC_6H_5 -Protonen. – ^{c)} $J(RhH) = 0.7\text{ Hz}$. – ^{d)} $J(RhH) = 0.9\text{ Hz}$. – ^{e)} Signal der CH_2 -Protonen breites Multiplett mit Zentrum bei $\delta \approx 2.1$. – ^{f)} Signal der CH_2 -Protonen breites Multiplett, teilweise durch Signal der PCH_3 -Protonen verdeckt. – ^{g)} $\delta(CNCH_3) = 3.67\text{ (d)}$, $J(PH) = 1.4\text{ Hz}$.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau *G. Liebler* sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau *Dr. G. Lange* für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau *U. Neumann* und Fräulein *R. Schedl* für die Durchführung der Elementaranalysen zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen C₅H₅Co(PMe₃)₂¹⁷⁾, C₅H₅Co(PMe₂Ph)₂¹⁷⁾ und C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃¹⁸⁾ wurden nach Literaturangabe dargestellt.

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η¹-thiobenzophenon-S)(trimethylphosphoran)cobalt (1): Eine Lösung von 550 mg (2.0 mmol) C₅H₅Co(PMe₃)₂ in 20 ml Hexan wird mit 793 mg (4.0 mmol) Thiobenzophenon versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Frei werdendes Trimethylphosphoran wird durch wiederholtes Evakuieren entfernt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der ausgesetzte Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen, in 5 ml Toluol gelöst und die Lösung filtriert. Zugabe von Hexan und Abkühlen auf -20°C liefert schwarze Kristalle, die nochmals aus Toluol/Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 582 mg (73%), Schmp. 62°C (Zers.).

C₂₁H₂₄CoPS (398.4) Ber. C 63.31 H 6.07 Co 14.79 Gef. C 63.35 H 6.21 Co 14.80

(η⁵-Cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphoran)(η¹-thiobenzophenon-S)cobalt (2): Wie vorstehend ausgehend von 800 mg (2.0 mmol) C₅H₅Co(PMe₂Ph)₂ und 793 mg (4.0 mmol) Thiobenzophenon. Reaktionszeit 8 h. Ausb. 497 mg (54%), Schmp. 53°C (Zers.).

C₂₆H₂₆CoPS (460.5) Ber. C 67.82 H 5.69 Co 12.90 Gef. C 67.25 H 5.94 Co 12.98

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η¹-thiobenzophenon-S)(trimethylphosphoran)rhodium (3): Eine Lösung von 237 mg (0.87 mmol) C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ in 10 ml Hexan wird auf 50°C erwärmt und mit 173 mg (0.87 mmol) Thiobenzophenon versetzt. Es setzt sofort eine heftige Gasentwicklung ein, die von der Bildung eines orangefarbenen Niederschlages begleitet ist. Nach 5 min Röhren wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 351 mg (86%), Schmp. 160°C (Zers.). - MS (70 eV): m/e = 442 (62%; M⁺), 366 (100; M⁺ - PMe₃), 244 (83; M⁺ - SCPh₂), 212 (10; C₅H₅RhCS⁺), 168 (30; C₅H₅Rh⁺).

C₂₁H₂₄PRhS (442.4) Ber. C 57.02 H 5.47 Rh 23.26 Gef. C 57.55 H 5.57 Rh 23.74

(η²-I, I-Cyclohexandithiolato-S, S')(η⁵-cyclopentadienyl)(trimethylphosphoran)cobalt (4): Eine Lösung von 491 mg (1.78 mmol) C₅H₅Co(PMe₃)₂ in 20 ml Hexan wird mit einem Überschuss an Cyclohexanthion (ca. 2 ml) versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Frei werdendes Trimethylphosphoran wird durch wiederholtes Evakuieren entfernt. Nach Beendigung der Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen, der ölige Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Nach nochmaligem Chromatographieren und Entfernen des Solvens erhält man braungrüne Kristalle. Ausb. 289 mg (47%), Schmp. 123°C (Zers.). - MS (70 eV): m/e = 346 (12%; M⁺), 312 (11; M⁺ - H₂S), 270 (35; M⁺ - PMe₃), 232 (83; C₅H₅Co(MeS₂Et)⁺), 200 (18; C₅H₅CoPMe₃⁺), 189 (100, (C₅H₅)₂Co⁺), 124 (99; C₅H₅Co⁺).

C₁₄H₂₄CopPS₂ (346.4) Ber. C 48.55 H 6.98 Co 17.01 Gef. C 48.55 H 7.29 Co 16.93

(η²-I, I-Cyclohexandithiolato-S, S')(η⁵-cyclopentadienyl)(trimethylphosphoran)rhodium (5): Eine Lösung von 272 mg (1.0 mmol) C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ in 2 ml Benzol wird mit einem Überschuss an Cyclohexanthion (ca. 2 ml) versetzt und 12 h bei 75°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu 4. Das nach der chromatographischen Reinigung verbleibende Öl wird durch Röhren mit Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält kleine orangefarbene Kristalle. Ausb. 16 mg (4%), Schmp. 143°C (Zers.). - MS (70 eV): m/e = 390 (9%; M⁺), 346 (3; M⁺ - CS), 314 (11; M⁺ - PMe₃), 276 (96; C₅H₅Rh(MeS₂Et)⁺), 261 (100; C₅H₅RhS₂Et⁺), 232 (43; C₅H₅RhS₂⁺), 201 (43; C₅H₅RhSH⁺), 168 (91; C₅H₅Rh⁺).

C₁₄H₂₄PRhS (390.3) Ber. C 43.08 H 6.20 Rh 26.36 Gef. C 42.62 H 6.44 Rh 25.90

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η²-I-(methylthio)-I-cyclohexanthiolat-S, S')(trimethylphosphoran)cobalt-hexafluorophosphat (6): Eine Lösung von 320 mg (0.92 mmol) 4 in 10 ml Benzol/Ether (1:1) wird

mit 0.102 ml (0.92 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ versetzt. Es scheidet sich sehr rasch ein rotvioletter Öl ab. Die überstehende Lösung wird dekantiert, das Öl mehrmals mit Benzol und Ether gewaschen und in 3 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Produkt durch Zugabe von 163 mg (1.0 mmol) NH_4PF_6 , gelöst in 1 ml Methanol, gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden noch 15 ml Ether zugesetzt. Der rotviolette Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 396 mg (85%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{CoF}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (506.4) Ber. C 35.58 H 5.37 Co 11.64 Gef. C 35.51 H 5.31 Co 11.36

Zur Darstellung des entsprechenden Salzes mit Iodid als Anion wird die Lösung äquimolarer Mengen **4** und Methyliodid in Benzol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Benzol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ. – Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 76.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^1\text{-O},\text{O}'\text{-diphenylthiocarbonat-S})(\text{trimethylphosphoran})\text{cobalt}$ (**7**): Eine Lösung von 552 mg (2.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ in 20 ml Hexan wird mit der äquimolaren Menge $\text{SC}(\text{OPh})_2$ versetzt und 7 h bei Raumtemp. gerührt. Freiwerdendes Trimethylphosphoran wird durch wiederholtes Evakuieren entfernt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Er wird in 10 ml Benzol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat nach Einengen auf ca. 4 ml mit 20 ml Hexan versetzt. Die erhaltenen Kristalle werden aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 680 mg (79%), Schmp. 115 °C (Zers.). – MS (70 eV): $m/e = 430$ (17; M^+), 354 (8; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$), 337 (9; $\text{M}^+ - \text{OPh}$), 294 (4; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoOPh}_2^+$), 261 (10; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSCOPh}^+$), 244 (92; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{CS}^+$), 217 (15; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoOPh}^+$), 189 (15; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CoO}_2\text{PS}$ (430.4) Ber. C 58.61 H 5.62 Co 13.69 Gef. C 58.75 H 6.06 Co 13.09

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^1\text{-S}',\text{S}''\text{-diphenyltrithiocarbonat-S})(\text{trimethylphosphoran})\text{cobalt}$ (**8**): Wie bei **7** ausgehend von 552 mg (2.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und der äquimolaren Menge $\text{SC}(\text{SPh})_2$. Schwarze Kristalle, Ausb. 600 mg (65%), Schmp. 81 °C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CoPS}_3$ (462.5) Ber. C 54.56 H 5.19 Co 12.75 Gef. C 54.91 H 5.46 Co 12.51

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^2\text{-(methylthio)diphenoxymethyl-S}](\text{trimethylphosphoran})\text{cobalt-hexafluorophosphat}$ (**9**): Eine Lösung von 430 mg (1.0 mmol) **7** in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit 0.11 ml (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ versetzt. Es scheidet sich sehr rasch ein rotbraunes Öl ab. Die überstehende Lösung wird dekantiert, das Öl mehrmals mit Benzol gewaschen und durch kräftiges Rühren in Ether zur Kristallisation gebracht. Der rotbraune Feststoff wird nach Dekantieren der überstehenden Lösung in 5 ml Methanol gelöst, die Lösung filtriert und das Produkt durch Zugabe von 163 mg (1.0 mmol) NH_4PF_6 gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden 15 ml Ether zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert: Rote Kristalle, Ausb. 508 mg (86%). – Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 74.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{CoF}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (590.4) Ber. C 44.76 H 4.61 Co 9.98 Gef. C 44.57 H 4.79 Co 10.22

Die analog durchgeführte Umsetzung äquimolarer Mengen **8** und $[\text{Me}_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$ in Benzol/Ether ergibt einen roten Feststoff, der auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Ether laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) noch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -haltige Verunreinigungen enthält. Das Hauptprodukt dürfte aufgrund des Intensitätsverhältnisses der $^1\text{H-NMR}$ -Signale die Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_3\text{SC}(\text{SPh})_2)\text{PMe}_3]\text{BF}_4$ besitzen ($\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.63$ (d), $J(\text{PH}) = 1.2$ Hz; $\delta(\text{PMe}_3) = 1.55$ (d), $J(\text{PH}) = 11.0$ Hz; $\delta(\text{SCH}_3) = 2.91$ (d), $J(\text{PH}) = 1.1$ Hz; $\delta(\text{OPh}) = 7.51$ (m)).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^2\text{-(phenoxy)thioformyl-S}](\text{trimethylphosphoran})\text{cobalt-trifluormethansulfonat}$ (**10**): Eine Lösung von 223 mg (0.52 mmol) **7** in 20 ml Benzol/Ether (1:1) wird unter

kräftigem Röhren tropfenweise mit 0.046 ml (0.52 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, das durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt und durch Röhren in Ether zur Kristallisation gebracht wird. Es bilden sich rote Kristalle, die aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 192 mg (73%). – Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 71.6 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{CoF}_3\text{O}_4\text{PS}_2$ (486.4) Ber. C 39.51 H 3.94 Co 12.12 Gef. C 39.37 H 4.10 Co 11.87

(η^5 -Cyclopentadienyl)(methylisonitril)[η^1 -(phenoxy)thioformyl](trimethylphosphoran)cobalt-trifluormethansulfonat (11): Eine Lösung von 200 mg (0.41 mmol) 10 in 2 ml Nitromethan wird mit 0.023 ml (0.41 mmol) CNMe versetzt. Nach 15 min Röhren bei Raumtemp. wird die Lösung in 10 ml Ether eingetropft, das abgeschiedene Öl durch Dekantieren vom Solvens befreit und in 1 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird filtriert, mit 74 mg (0.45 mmol) NH_4PF_6 versetzt und 10 min gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Ether bilden sich orangegelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 200 mg (93%). – Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 76.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) 2215$, $\nu(\text{C}=\text{S}) 1110 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CoF}_3\text{NO}_4\text{PS}_2$ (527.4) Ber. C 40.99 H 4.21 Co 11.17 N 2.66

Gef. C 41.30 H 4.50 Co 10.75 N 2.60

- 1) XIV. Mitteil.: *H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann*, Chem. Ber. **118**, 873 (1985), vorstehend.
- 2) *H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert*, Angew. Chem. **95**, 1022 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 981 (1983).
- 3) *H. Alper, N. D. Silawie, G. I. Birnbaum und F. F. Ahmed*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6582 (1979); und dort zit. Literatur.
- 4) *J. A. Gladysz und R. W. Avakian*, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **5**, 247 (1975).
- 5) *R. G. W. Gingerich und R. J. Angelici*, J. Organomet. Chem. **132**, 377 (1977).
- 6) *G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **152**, 95 (1978).
- 7) *M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini*, Inorg. Chem. **22**, 841 (1983).
- 8) *H. Werner*, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
- 9) *H. Werner*, Coord. Chem. Rev. **43**, 165 (1982).
- 10) *H. Alper und A. S. K. Chan*, Inorg. Chem. **13**, 232 (1974).
- 11) *H. Werner und B. Juthani*, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 107 (1981).
- 12) *L. Hofmann und H. Werner*, J. Organomet. Chem. **255**, C 41 (1983).
- 13) *E. Lindner und W. Nagel*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1116 (1977).
- 14) *A. Spencer und H. Werner*, J. Organomet. Chem. **171**, 209 (1979).
- 15) *O. Kolb und H. Werner*, Publikation in Vorbereitung; siehe *O. Kolb*, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.
- 16) *K. Leonhard*, unveröffentlichte Ergebnisse (1978); siehe *H. Werner und O. Kolb*, Angew. Chem. **91**, 930 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 865 (1979).
- 17) *H. Werner und W. Hofmann*, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- 18) *H. Werner und R. Feser*, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).

[61/84]