

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, XV<sup>1)</sup>

## 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 Cyclohexanthion 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, XV<sup>1)</sup>

#### Cobalt and Rhodium Complexes From Thioketones 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  $SC(XPh)_2$  ( $X = O, Ph$ ). 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 Dialkylthioketen 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  $CS_2$  verhält<sup>1)</sup>.

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  $\eta^2$ -S,C-Koordination des in freier Form nicht isolierbaren Moleküls  $S=C=CH_2$  vor<sup>2)</sup>.

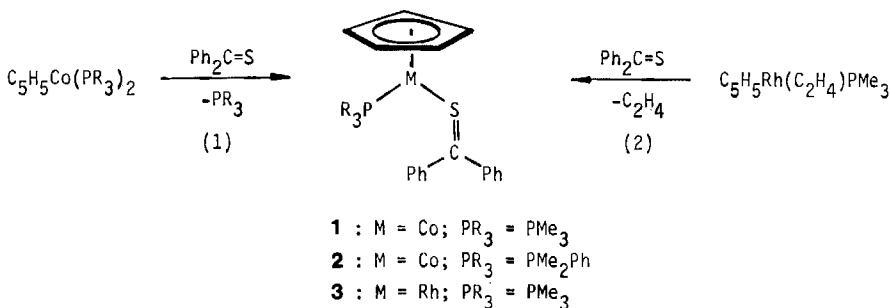
Von Thioketonen, die ebenso wie Thioketene die Struktureinheit  $S=C$  besitzen, wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Metallkomplexen beschrieben<sup>3-6)</sup>. In diesen sind die Liganden  $S=CR_2$  ( $R$  = Alkyl oder Aryl) vorwiegend über ein freies Elektronenpaar des Schwefels an das Metall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

Bei unseren eigenen Arbeiten haben wir die Reaktivität sowohl von Thioketonen  $S=CR_2$  als auch von Thiokohlensäure-Derivaten  $S=C(XPh)$  ( $X = O, S$ ) gegenüber den elektronenreichen Halbsandwich-Komplexen  $C_5H_5Co(PR_3)_2$  und  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ <sup>8)</sup> studiert und nach Analogien sowie Unterschieden zum Verhalten der Thioketene gesucht. Einige der Ergebnisse sind bereits kurz in einem Übersichtsartikel erwähnt worden<sup>9)</sup>.

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

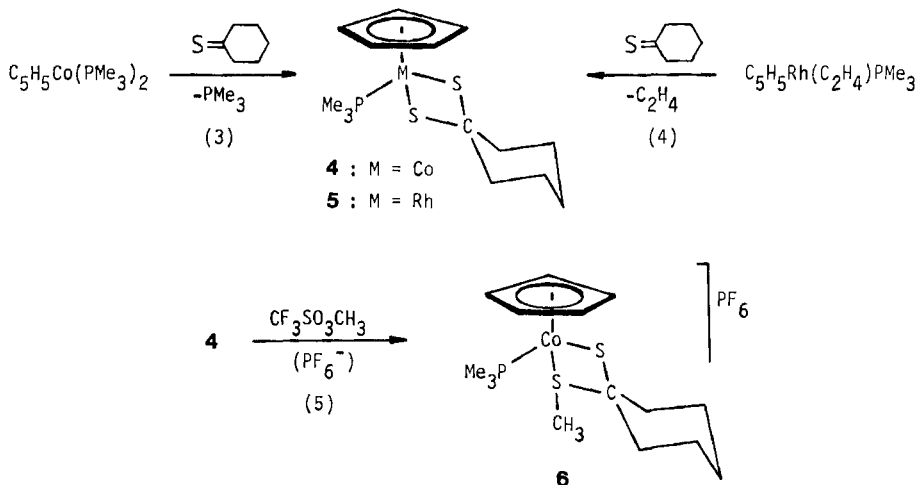
Bei den Reaktionen der Bis(phosphan)cobalt-Verbindungen  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  und  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  mit Thiobenzophenon entstehen in guten Ausbeuten die Komplexe **1** und **2**. Die IR-Spektren der schwarzen, kristallinen Produkte sind wenig beweiskräftig und lassen keine Entscheidung über die 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 Dimethylphenylphosphan-Liganden zu beobachten, so daß eine Bindung des Thiobenzophenons nur über den Schwefel wahrscheinlich ist. Bei einer  $\eta^2$ -C,S-Koordination wäre der Komplex chiral, und es müßten dann zwei Signale für die diastereotopen  $PCH_3$ -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  $C_5H_5M(PMe_3)_2S_2C_6H_{10}$  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 ist<sup>10)</sup>. Im vorliegenden Fall könnte die Nucleophilie der Ausgangskomplexe für die Trithiolan-Bildung und die nachfolgende Spaltung der S–S-Bindung (s. hierzu auch Lit.<sup>11)</sup>) verantwortlich sein.

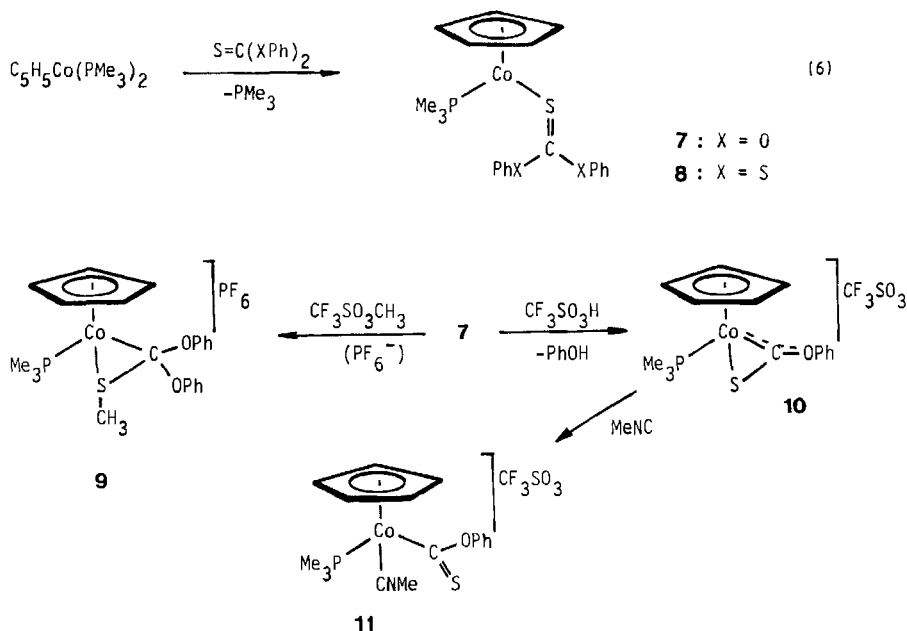


Der Cobaltkomplex **4** reagiert mit Methyltriflat,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ , augenblicklich und praktisch quantitativ zu einem dunklen Feststoff, der nach Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  braunviolette Kristalle von **6** liefert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben. Die Methylierung gelingt, wenn auch wesentlich langsamer, selbst mit  $\text{CH}_3\text{I}$ , 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  $\text{CH}_3^+$ -Ions an ein Ring-Schwefelatom erfolgt<sup>12)</sup>.

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

*Lindner und Nagel* haben Thiokohlensäure-Derivate  $\text{S}=\text{C}(\text{XR})_2$  (X = O, S) mit  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  (M = Cr, Mo, W) umgesetzt und dabei Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5[\text{SC}(\text{XR})_2]$  isoliert<sup>13)</sup>. 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 C=S-Valenzschwingungen bei 1225 (**7**) bzw. 1025  $\text{cm}^{-1}$  (**8**), die gegenüber denjenigen der freien Liganden [ $\text{S}=\text{C}(\text{OPh})_2$  1285;  $\text{S}=\text{C}(\text{SPh})_2$  1048  $\text{cm}^{-1}$ ] nach etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Aufgrund der chemischen Verschiebung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen, die sich für **7**, **8** nur geringfügig von der des Thioketen-Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SC}=\text{CCMe}_2[\text{CH}_2]_3\text{CMe}_2)\text{PMe}_3$ <sup>11)</sup> 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  $\pi$ -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.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{SPh})_2^{11)}$ . Die Spaltungstendenz der Co–S- und C–S-Bindungen zeichnet sich auch im Massenspektrometer ab, wo als Bruchstück mit der größten Masse das Teilchen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{SPh})_2^+$  auftritt. Daneben sind die Fragment-Ionen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{SPH}^+$  und  $\text{SC}(\text{SPh})_2^+$  mit hoher Intensität zu beobachten.

Die Umsetzung von **7** mit Methyltriflat ergibt nach Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in fast quantitativer Ausbeute das Komplexsalz **9**.  $\text{CH}_3\text{I}$  als Methylierungsmittel reagiert nur sehr langsam zu einem Produktgemisch, in dem u. a.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}]^{14)}$  nachweisbar ist. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung mit Methyljodid gibt keinen Hinweis auf die intermediäre Bildung des in **9** vorliegenden Kations oder eines entsprechenden Neutralkomplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)[\text{C}(\text{OPh})_2\text{SMe}]$ .

Auch die Verbindung **8** reagiert mit Methyltriflat sowie mit Meerweins Reagens,  $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ , sehr rasch, wobei salzartige Produkte mit einer vermutlich zu **9** analogen Zusammensetzung entstehen. Ihre Isolierung in analysenreiner Form mißlang. Der Komplex mit  $\text{BF}_4^-$  als Anion wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Daten sind im Experimentellen Teil zusammengestellt.

Der Strukturvorschlag für den Komplex **9** basiert in erster Linie auf dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tab. 1). Das Signal der  $\text{SCH}_3$ -Protonen zeigt eine PH-Kopplung von 1 Hz, was gegen eine  $\eta^1$ -Bindung der  $\text{C}(\text{OPh})_2\text{SMe}$ -Gruppe nur über den Kohlenstoff spricht. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{L}(\text{CS}_2\text{Me})]^+$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{CNMe}$ ), in denen der  $\text{CS}_2\text{Me}$ -Ligand C-gebunden ist<sup>15)</sup>, wird ein Singulett für die  $\text{SCH}_3$ -Protonen beobachtet. Der in **9** formulierte Dreiring  $\text{CoCR}_2\text{SCH}_3$  entspricht

demjenigen in dem schon erwähnten Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SCH}_3)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ , der aus einer  $\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})$ -Vorstufe entsteht<sup>12)</sup>.

Bei der Reaktion von **7** mit Trifluormethansulfonsäure erhält man ebenfalls ein salzartiges Produkt, das aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SCOPh})\text{PMe}_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**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  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SCSMe})\text{PMe}_3]\text{BF}_4$  mit CNMe zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CNMe})(\text{CS}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ <sup>15)</sup>. Die nicht-koordinierte C=S-Bindung in **11** ist an einer entsprechenden Valenzschwingung bei  $1110\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum zu erkennen. Formal entspricht der Komplex **10** dem Addukt eines Phenylkations an die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SCO})\text{PMe}_3$ , die als Zwischenstufe bei der Einwirkung von COS auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  gebildet wird und mit  $\text{PMe}_3$  sehr rasch zu  $\text{SPMe}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$  reagiert<sup>16)</sup>.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **1** – **11** ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	Solvens <sup>a)</sup>	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{SCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
<b>1</b>	A	4.48 (d)	0.6	0.75 (d)	9.7			7.72 (m) [2 H] 7.06 (m) [3 H]
<b>2</b>	A	4.35 (d)	0.7	0.78 (d) <sup>b)</sup>	10.0			7.46 (m)
<b>3</b>	B	4.72 (dd) <sup>c)</sup>	1.4	0.58 (dd) <sup>d)</sup>	9.9			7.85 (m) [2 H] 7.03 (m) [3 H]
<b>4<sup>e)</sup></b>	B	4.77 (d)	0.3	1.30 (d)	10.6			
<b>5<sup>e)</sup></b>	B	5.14 (dd) <sup>c)</sup>	2.1	1.37 (dd) <sup>d)</sup>	10.7			
<b>6<sup>f)</sup></b>	A	5.62 (d)	0.5	1.88 (d)	11.8	2.55 (d)	0.9	
<b>7</b>	B	4.79 (d)	0.5	0.78 (d)	9.9			7.69 (m)
<b>8</b>	B	4.75 (d)	0.6	0.80 (d)	9.6			7.80 (m) [2 H] 7.03 (m) [3 H]
<b>9</b>	A	5.53 (d)	1.1	1.60 (d)	11.0	2.62 (d)	1.1	7.30 (m)
<b>10</b>	N	5.78 (d)	0.7	1.68 (d)	11.9			7.46 (m)
<b>11<sup>g)</sup></b>	N	5.53 (d)	0.5	1.85 (d)	12.0			7.30 (m)

a) A =  $[\text{D}_6]$ Aceton, B =  $[\text{D}_6]$ Benzol, N =  $[\text{D}_3]$ Nitromethan. – b) Signal der  $\text{PC}_6\text{H}_5$ -Protonen überlappt mit Signal der  $\text{CC}_6\text{H}_5$ -Protonen. – c)  $J(\text{RhH}) = 0.7\text{ Hz}$ . – d)  $J(\text{RhH}) = 0.9\text{ Hz}$ . – e) Signal der  $\text{CH}_2$ -Protonen breites Multiplett mit Zentrum bei  $\delta \approx 2.1$ . – f) Signal der  $\text{CH}_2$ -Protonen breites Multiplett, teilweise durch Signal der  $\text{PCH}_3$ -Protonen verdeckt. – g)  $\delta(\text{CNCCH}_3) = 3.67\text{ (d)}$ ,  $J(\text{PH}) = 1.4\text{ Hz}$ .

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  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ <sup>17)</sup>,  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$ <sup>17)</sup> und  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ <sup>18)</sup> wurden nach Literaturangabe dargestellt.

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -thiobenzophenon-*S*)(trimethylphosphan)cobalt (1):* Eine Lösung von 550 mg (2.0 mmol)  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  in 20 ml Hexan wird mit 793 mg (4.0 mmol) Thiobenzophenon versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Frei werdendes Trimethylphosphan wird durch wiederholtes Evakuieren entfernt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der ausgefallene Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen, in 5 ml Toluol gelöst und die Lösung filtriert. Zugabe von Hexan und Abkühlen auf  $-20^\circ C$  liefert schwarze Kristalle, die nochmals aus Toluol/Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 582 mg (73%), Schmp.  $62^\circ C$  (Zers.).

$C_{21}H_{24}CoPS$  (398.4) Ber. C 63.31 H 6.07 Co 14.79 Gef. C 63.35 H 6.21 Co 14.80

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphan)( $\eta^1$ -thiobenzophenon-*S*)cobalt (2):* Wie vorstehend ausgehend von 800 mg (2.0 mmol)  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  und 793 mg (4.0 mmol) Thiobenzophenon. Reaktionszeit 8 h. Ausb. 497 mg (54%), Schmp.  $53^\circ C$  (Zers.).

$C_{26}H_{26}CoPS$  (460.5) Ber. C 67.82 H 5.69 Co 12.90 Gef. C 67.25 H 5.94 Co 12.98

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -thiobenzophenon-*S*)(trimethylphosphan)rhodium (3):* Eine Lösung von 237 mg (0.87 mmol)  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  in 10 ml Hexan wird auf  $50^\circ C$  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 Rühren wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 351 mg (86%), Schmp.  $160^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/e = 442$  (62%;  $M^+$ ), 366 (100;  $M^+ - PMe_3$ ), 244 (83;  $M^+ - SCPh_2$ ), 212 (10;  $C_5H_5RhCS^+$ ), 168 (30;  $C_5H_5Rh^+$ ).

$C_{21}H_{24}PRhS$  (442.4) Ber. C 57.02 H 5.47 Rh 23.26 Gef. C 57.55 H 5.57 Rh 23.74

*( $\eta^2$ -1,1-Cyclohexandithiolato-*S,S'*)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt (4):* Eine Lösung von 491 mg (1.78 mmol)  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  in 20 ml Hexan wird mit einem Überschuß an Cyclohexanthion (ca. 2 ml) versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Frei werdendes Trimethylphosphan 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  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Nach nochmaligem Chromatographieren und Entfernen des Solvens erhält man braungüne Kristalle. Ausb. 289 mg (47%), Schmp.  $123^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/e = 346$  (12%;  $M^+$ ), 312 (11;  $M^+ - H_2S$ ), 270 (35;  $M^+ - PMe_3$ ), 232 (83;  $C_5H_5Co(MeS_2Et)^+$ ), 200 (18;  $C_5H_5CoPMe_3^+$ ), 189 (100,  $(C_5H_5)_2Co^+$ ), 124 (99;  $C_5H_5Co^+$ ).

$C_{14}H_{24}CoPS_2$  (346.4) Ber. C 48.55 H 6.98 Co 17.01 Gef. C 48.55 H 7.29 Co 16.93

*( $\eta^2$ -1,1-Cyclohexandithiolato-*S,S'*)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium (5):* Eine Lösung von 272 mg (1.0 mmol)  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  in 2 ml Benzol wird mit einem Überschuß an Cyclohexanthion (ca. 2 ml) versetzt und 12 h bei  $75^\circ C$  gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu 4. Das nach der chromatographischen Reinigung verbleibende Öl wird durch Rühren mit Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält kleine orangefarbene Kristalle. Ausb. 16 mg (4%), Schmp.  $143^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/e = 390$  (9%;  $M^+$ ), 346 (3;  $M^+ - CS$ ), 314 (11;  $M^+ - PMe_3$ ), 276 (96;  $C_5H_5Rh(MeS_2Et)^+$ ), 261 (100;  $C_5H_5RhS_2Et^+$ ), 232 (43;  $C_5H_5RhS_2^+$ ), 201 (43;  $C_5H_5RhSH^+$ ), 168 (91;  $C_5H_5Rh^+$ ).

$C_{14}H_{24}PRhS$  (390.3) Ber. C 43.08 H 6.20 Rh 26.36 Gef. C 42.62 H 6.44 Rh 25.90

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[ $\eta^2$ -1-(methylthio)-1-cyclohexanthiolat-*S,S'*](trimethylphosphan)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 rotviolettcs 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)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , 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 Methyljodid 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 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 76.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -O, O'-diphenylthiocarbonat-S)(trimethylphosphan)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 Trimethylphosphan 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;  $\text{M}^+$ ), 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;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CS}^+$ ), 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

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^1$ -S', S''-diphenyltrithiocarbonat-S)(trimethylphosphan)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

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -(methylthio)diphenoxymethyl-S)(trimethylphosphan)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)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  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 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 74.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{CoF}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$  (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)].

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

kräftigem Rühren 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 Rühren in Ether zur Kristallisation gebracht wird. Es bilden sich rote Kristalle, die aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 192 mg (73%). – Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 71.6 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(methylisonitril)[ $\eta^1$ -(phenoxy)thioformyl](trimethylphosphan)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 Rühren 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)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  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 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 76.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . – 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

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

[61/84]