

## Carbonylmetall-Komplexe mit Ferrocendithiocarboxylato-Liganden

Max Herberhold\*, Jutta Ott und Ludwig Haumaier

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,  
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 27. August 1984

Umsetzung der Carbonylmetall-Kationen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]^+$  (2: M = Cr, n = 3, L = CH<sub>3</sub>CN; 3: M = Mo, n = 3, L = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 4: M = W, n = 3, L = CO; 5: M = Fe, n = 2, L = CH<sub>3</sub>CN) und  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  (6, 7: M = Mn, Re) mit dem Ferrocendithiocarboxylat-Anion (Fc-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>) 1 führt zu den Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n[\text{SC}(\text{S})\text{-Fc}]$  (2a–5a: M = Cr, Mo, W, Fe) bzw.  $\text{M}(\text{CO})_5[\text{SC}(\text{S})\text{-Fc}]$  (6a, 7a: M = Mn, Re) mit einzähnig gebundenen Ferrocendithiocarboxylato-Liganden. Durch thermische Decarbonylierung lassen sich daraus die Chelatkomplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_{n-1}[\text{S}_2\text{C-Fc}]$  (2b–5b: M = Cr, Mo, W, Fe) bzw.  $\text{M}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-Fc}]$  (6b, 7b: M = Mn, Re) erhalten. Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert.

### Carbonylmetal Complexes with Ferrocenedithiocarboxylato Ligands

Reaction of the carbonylmetal cations  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]^+$  (2: M = Cr, n = 3, L = CH<sub>3</sub>CN; 3: M = Mo, n = 3, L = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 4: M = W, n = 3, L = CO; 5: M = Fe, n = 2, L = CH<sub>3</sub>CN) and  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  (6, 7: M = Mn, Re) with the ferrocenedithiocarboxylate anion (Fc-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>) 1 leads to the monodentate ferrocenedithiocarboxylato complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n[\text{SC}(\text{S})\text{-Fc}]$  (2a–5a: M = Cr, Mo, W, Fe) and  $\text{M}(\text{CO})_5[\text{SC}(\text{S})\text{-Fc}]$  (6a, 7a: M = Mn, Re), respectively. These can be converted to the chelate complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_{n-1}[\text{S}_2\text{C-Fc}]$  (2b–5b: M = Cr, Mo, W, Fe) and  $\text{M}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-Fc}]$  (6b, 7b: M = Mn, Re) by thermal decarbonylation. All the new compounds were characterized by their spectra.

Im Anschluß an die Darstellung der Ferrocendithiocarbonsäure, Fc-CSSH, und ihrer Derivate<sup>1)</sup> wurden auch einige Übergangsmetallkomplexe des Ferrocendithiocarboxylato-Liganden, Fc-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, beschrieben<sup>1–3)</sup>. In der Hauptsache handelte es sich um Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{S}_2\text{C-Fc})_2$  mit den zweiwertigen Metallen M = Mn<sup>1)</sup>, Fe<sup>1)</sup>, Co<sup>1)</sup>, Ni<sup>1)</sup>, Cu<sup>1,2)</sup>, Zn<sup>1,2)</sup>, Zr<sup>1)</sup>, Pd<sup>1,2)</sup> und Cd<sup>1)</sup>; nur von Molybdän wurden Verbindungen wie  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{C-Fc})_2$  und  $\mu\text{-O}[\text{MoO}(\text{S}_2\text{C-Fc})_2]_2$  dargestellt<sup>3)</sup>, die das Metall in einer höheren Oxidationsstufe enthalten. In allen Fällen scheinen Chelatkomplexe vorzuliegen, in denen Ferrocendithiocarboxylat über beide Schwefelatome an das Metall koordiniert wird und formal die Rolle eines Dreielektronenliganden spielt.

Auch bei der Reaktion des Fc-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anions mit Carbonylmetallhalogeniden wie  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$  (M = Mn, Re) oder  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  lassen sich – unter Substitution

Abkürzungen: Fc = Ferrocenyl, Cp = Cyclopentadienyl, pip = Piperidin, dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, bipy = 2,2'-Bipyridyl.

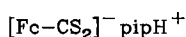
des Halogenids und eines CO-Liganden – Dithiochelate-Komplexe erhalten. Offenbar entsteht zunächst eine Zwischenstufe  $M(CO)_5[SC(S)-Fc]$  ( $M = Mn, Re$ ) bzw.  $CpFe(CO)_2[SC(S)-Fc]$ , die Ferrocendithiocarboxylat als einzähnigen Liganden enthält. Durch Abspaltung einer CO-Gruppe bildet sich daraus der Dithiochelate-Komplex  $M(CO)_4[S_2C-Fc]$  ( $M = Mn, Re$ ) bzw.  $CpFe(CO)[S_2C-Fc]$ , der als Endprodukt isoliert wird.

Wir haben nun gefunden, daß bei Einwirkung des Anions  $Fc-CS_2^-$  (in Form des Piperidinium-Salzes **1**) auf Salze von Carbonylmetall-Kationen (**2–7**) das Zwischenprodukt abgefangen werden kann, in dem der Ferrocendithiocarboxylato-Ligand nur über eines der beiden Schwefelatome koordiniert ist. Im folgenden wird über die Isolierung und Charakterisierung der Komplexe **2a–7a** berichtet, in denen Ferrocendithiocarboxylat als Einelektronenligand vorliegt. Sie gehen unter Freisetzung von CO – mehr oder weniger leicht – in die jeweiligen Chelatkomplexe **2b–7b** über.

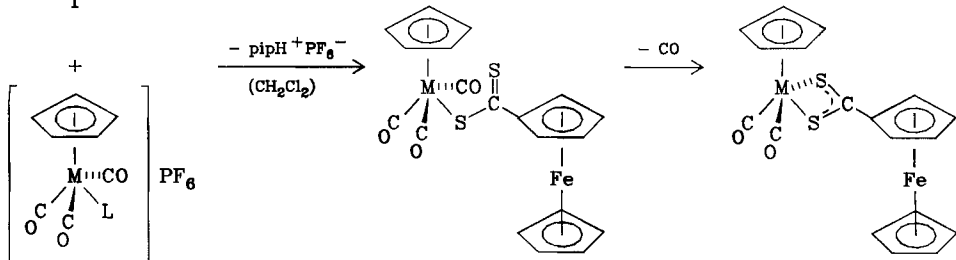
### Darstellung der Ferrocendithiocarboxylato-Komplexe

Das Ferrocendithiocarboxylat-Anion,  $Fc-CS_2^-$ , wird vorteilhaft in Form des dunkelroten Piperidinium-Salzes **1** eingesetzt, das in 50–60% Ausbeute aus Bromferrocen erhalten werden kann<sup>1,2)</sup> und längere Zeit beständig ist. In ähnlicher Weise können andere Ammoniumsalze (wie  $[Fc-CS_2]NH_4^+$ ) verwendet werden.

Zur Synthese der Komplexe mit einzähnigen Ferrocendithiocarboxylato-Liganden wird **1** in Dichlormethan in Gegenwart von Carbonylmetallkation-Salzen gerührt. So entstehen mit den Hexafluorophosphaten  $[CpM(CO)_3L]PF_6$  ( $M = Cr$  (**2**),  $Mo$  (**3**),  $W$  (**4**)), die einen labilen Zweielektronenliganden  $L$  enthalten, zunächst die Komplexe des Typs  $CpM(CO)_3[SC(S)-Fc]$  (**2a–4a**). Der einzähnige Ferrocendithiocarboxylato-Rest verdrängt dann einen CO-Liganden und geht von einem Ein- in einen Dreielektronenliganden über, wobei die beständigeren Chelatkomplexe  $CpM(CO)_2[S_2C-Fc]$  (**2b–4b**) gebildet werden.



**1**



**2:**  $M = Cr$ ;  $L = CH_3CN$

**3:**  $M = Mo$ ;  $L = CH_2Cl_2$

**4:**  $M = W$ ;  $L = CO$

**2a:**  $M = Cr$

**3a:**  $M = Mo$

**4a:**  $M = W$

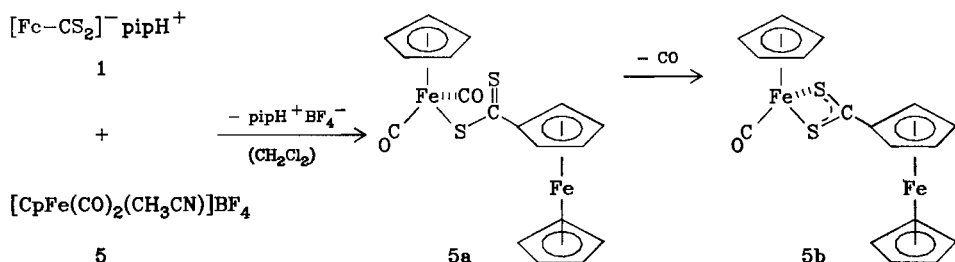
**2b:**  $M = Cr$

**3b:**  $M = Mo$

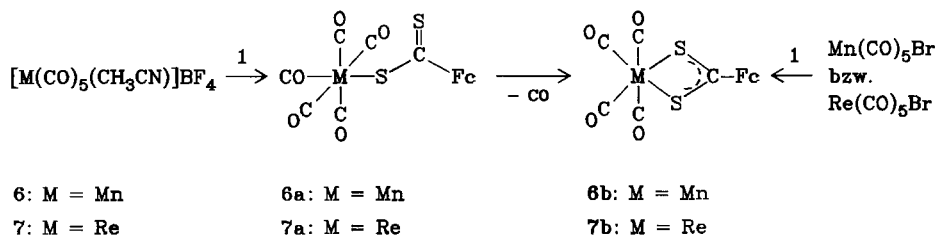
**4b:**  $M = W$

Die Beständigkeit der Komplexe **2a–4a** hängt vom Metall *M* ab: Während bei der Darstellung der Chrom- und Molybdänkomplexe (**2a** bzw. **3a**) auf 0°C und darunter gekühlt werden muß, weil bereits bei Raumtemperatur langsame Decarbonylierung zu **2b** bzw. **3b** eintritt, ist der Wolframkomplex **4a** bei Raumtemperatur beständig. Zur Darstellung von **4b** sind drastische Bedingungen — wie Erhitzen in siedendem Octan — erforderlich. Eine ähnliche — thermische oder photochemische — Decarbonylierung wurde kürzlich bei der Dithiocarbamat-Verbindung  $\text{CpW}(\text{CO})_3[\text{SC}(\text{S})-\text{NMe}_2]$  beobachtet<sup>4)</sup>.

Auch bei dem Cyclopentadienyleisen-Komplex **5** läßt sich die Darstellung des Dithio-Chelatkomplexes **5b** stufenweise führen.



Allgemein gelten Cyclopentadienylmetall-Komplexe mit einzähnigen Dithiocarboxylato-Liganden als selten (vgl. Lit.<sup>5)</sup>); bei den hier untersuchten Komplex-typen sind neben dem Wolframkomplex  $\text{CpW}(\text{CO})_3[\text{SC}(\text{S})-\text{NMe}_2]$ <sup>4)</sup> noch einige Eisenkomplexe wie  $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SC}(\text{S})-\text{R}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>6)</sup>,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SC}(\text{S})-\text{SR}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ )<sup>7)</sup>,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SC}(\text{S})-\text{NMe}_2]$ <sup>8)</sup> und  $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SC}(\text{S})-\text{SnPh}_3]$ <sup>9)</sup> beschrieben worden. In allen Fällen ist die Decarbonylierung zum entsprechenden Dithiochelate-Komplex begünstigt.

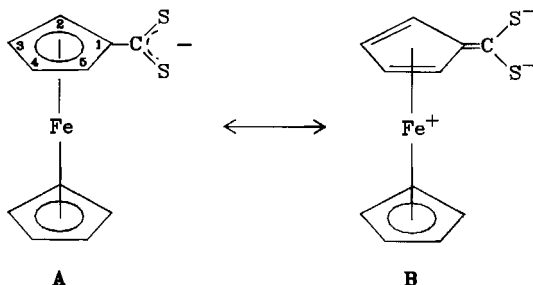


Die Umsetzung des Piperidinium-Salzes **1** mit den Pentacarbonylmetallbromiden  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam und führt direkt zu den Dithiochelate-Komplexen  $\text{M}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C}-\text{Fc}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**6b**) bzw.  $\text{Re}$  (**7b**)). Die Pentacarbonyle **6a** und **7a** lassen sich aber aus den reaktiveren Kationen der Salze  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**6**),  $\text{Re}$  (**7**)) erhalten; sie können durch anschließende Temperaturerhöhung gezielt in **6b** bzw. **7b** umgewandelt werden.

Die Ferrocendithiocarboxylato-Komplexe **6a** und **7a** entsprechen den kürzlich beschriebenen Triphenylstannandithiocarboxylato-Komplexen  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{[SC(S)-SnPh}_3\text{]}$  ( $\text{L}_2 = \text{dppe}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $2 \text{ P(OPh)}_3$ )<sup>10</sup> und  $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L[SC(S)-SnPh}_3\text{]}$  ( $\text{L} = \text{CO}^{9-11}$ ,  $\text{PPh}_3$ )<sup>10</sup>), die ebenfalls einzähnige Dithiocarboxylato-Liganden enthalten.

## Spektroskopische Charakterisierung der Ferrocendithiocarboxylato-Komplexe

Die IR-Spektren von **2a**, **b**–**7a**, **b** zeigen im Bereich der Carbonyl-Valenzabsorptionen die jeweils erwarteten Muster der (ausschließlich) terminalen CO-Liganden (Tab. 1). Eine starke Bande, die in den Komplexen mit einzähnig gebundenen Ferrocendithiocarboxylato-Liganden (**2a**–**7a**) bei ca.  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , in denen mit zweizähnigen Chelatliganden (**2b**–**7b**) bei ca.  $1280 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, läßt sich nach Mattes<sup>12</sup> der  $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Schwingung zwischen Ferrocenylrest und dem Dithiocarboxylat-Substituenten zuordnen. Der Frequenzanstieg beim Übergang vom einzähnig koordinierten zum Chelatliganden kann auf die zunehmende Bedeutung der Grenzform **B** in den Chelatkomplexen zurückgeführt werden.



Die NMR-Spektren stehen in Einklang mit der Konstitution der Komplexe. So werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils ein Singulett und zwei triplettartige Signale (Intensitätsverhältnis 5:2:2) für den Ferrocenylrest beobachtet; die Zuordnung der Pseudotriplets zu den Protonen 2-H/5-H und 3-H/4-H des substituierten Cyclopentadienylrestes kann versuchsweise in Anlehnung an vergleichbare Ferrocenylverbindungen getroffen werden (Tab. 1). Bei den Cyclopentadienylmetall-Komplexen **2a**, **b**–**5a**, **b** tritt erwartungsgemäß ein weiteres  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Singulett auf. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen im allgemeinen die erwarteten 4 Signale für die Ferrocenylgruppen; nur bei **2a** und **4b** konnte wegen geringer Löslichkeit der Komplexe das intensitätsschwache Signal von C-1 nicht beobachtet werden. Größere Schwierigkeiten bereitete in einigen Fällen das Auffinden der Carbonyl- und Dithiocarboxylat-Signale ( $\text{CO}$  bzw.  $\text{CS}_2$ ). Bei **3a** liegen die  $\text{CS}_2$ - und eine  $\text{CO}$ -Resonanz im gleichen Bereich, so daß keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann.

Die EI-Massenspektren der Chelatkomplexe **2b**–**7b** enthalten stets das Molekülion. Dagegen treten bei den Verbindungen mit einzähnig gebundenen Fer-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der (Ferrocendithiocarboxylato-S)-Komplexe **2a**–**7a** und der (Ferrocendithiocarboxylato-S,S')-Komplexe **2b**–**7b**

	M = Cr		M = Mo		M = W		M = Fe		M = Mn		M = Re	
	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>7a</b>	<b>7b</b>
IR(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ]	2037 s 1975 vs 1960 sh	1959 s 1896 m	2047 vs 1973 vs 1948 s	1959 vs 1882 s	2030 vs 1954 s 1933 s	1950 s 1869 m	2040 s 1997 s	1946 s	2128 w 2042 vs 2006 s	2089 m 2011 vs 1998 sh	2145 w 2042 vs 1992 s	2108 m 2004 vs 1986 s
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 0°C): δ [ppm] <sup>a)</sup>												
CpFe (s; 5H)	4.14	4.10	4.11	4.11	4.11	4.12	4.09	4.12	4.13	4.24	4.12	4.23
2-H/5-H (t; 2H)	5.21	4.90	5.26	4.92	5.26	4.85	5.18	4.86	5.24	5.06	5.20	5.05
3-H/4-H (t; 2H)	4.50	4.48	4.52	4.50	4.52	4.49	4.46	4.48	4.56	4.69	4.55	4.74
CpM (s; 5H)	5.16	5.04	5.65	5.47	5.75	5.59	5.10	4.68	—	—	—	—
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 0°C): δ [ppm] <sup>b)</sup>												
CpFe	71.2	71.5	71.2	71.5	71.3	71.3	71.2	71.4	71.5	72.1	71.7	72.5
C-1	89.4	93.1	90.1	90.1	92.4	92.4	92.2	88.8	91.3	88.7	90.4	92.5
C-2/C-5 <sup>c)</sup>	71.2	65.4	71.0	65.3	71.2	64.5	70.7	65.4	71.5	67.1	71.9	67.0
oder												
C-3/C-4 <sup>c)</sup>	72.0	71.7	72.1	71.8	72.3	71.5	71.6	71.8	72.5	73.7	72.7	73.9
CpM	91.1	91.5	95.4	93.1	94.1	91.5	85.8	79.6	—	—	—	—
CS <sub>2</sub>	236.9	236.9	238.2 od.	236.2	238.0	238.0	241.7	247.4	238.3	254.7	239.6	238.6
CO	261.9	261.9	223.5,	223.5,	225.0, 213.2	211.1	211.1	217.2	—	—	179.7 <sup>d)</sup>	186.1 <sup>d)</sup>
			236.2 od.	238.2								
UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	544 (3.46)	586 (3.97)	533 (3.55)	564 (4.00)	524 (3.54)	572 (4.11)	508 (3.40)	527 (3.60)	549 (3.57)	529 (3.41)	544 (3.66)	
	385 (3.74)	350 (3.62)	373 (3.75)	353 (3.48)	468 (3.51)	348 (3.58)	381 (3.79)	440 (3.62)	389 (3.89)	368 (3.75)	361 (4.14)	
	296 (4.21)	307 (4.34)	318 (4.12)	303 (4.12)	382 (3.74)	301 (4.15)	289 (4.11)	302 (4.18)	302 (4.18)	372 (4.23)	272 (4.09)	
			263 (4.16)	263 (4.16)	316 (4.16)	251 <sup>e)</sup> (4.26)	257 <sup>e)</sup> (4.17)	255 (4.18)	263 (4.25)	259 <sup>e)</sup> (4.04)	230 (4.29)	

<sup>a)</sup> Bezogen auf δ(CHCl<sub>3</sub>) = 7.24. — <sup>b)</sup> Bezogen auf δ(CDCl<sub>3</sub>) = 77.0. — <sup>c)</sup> Eine Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale zu C-2/C-5 bzw. C-3/C-4 kann nicht getroffen werden. — <sup>d)</sup> Breites Signal. — <sup>e)</sup> Schulter.

Tab. 2. Darstellung und analytische Daten der Ferrocendithiocarboxylato-Komplexe 2a, b – 7a, b

Komplex	Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen Reinigungsmethode <sup>c)</sup>	Farbe <sup>a)</sup> Ausbeute (%)	Summenformel Molmasse	Elementaranalyse <sup>b)</sup>			
					C	H	S	O
2a	[CpCr(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]PF <sub>6</sub> (2)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0°C, 2 h A	rot 39	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> CrFeO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (462.3)	Ber. 49.37 Gef. 48.45	3.05 3.05	13.87 13.6	10.38 10.2
2b	[CpCr(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]PF <sub>6</sub> (2)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C, 2 h B	blau 63	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> CrFeO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (434.3)	Ber. 49.78 Gef. 49.69	3.25 3.29	14.77 14.6	7.37 7.31
3a	[CpMo(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )]PF <sub>6</sub> (3) <sup>13)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , –10°C, 15 min D	dunkelrosa 35	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> FeMoO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (506.2)	Ber. 45.08 Gef. 45.60	2.79 3.13	12.67 12.3	9.48 9.3
3b	[CpMo(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )]PF <sub>6</sub> (3)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 5 h B	lila 51	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> FeMoO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (478.2)	Ber. 45.21 Gef. 44.74	2.95 3.00	13.41 <sup>e)</sup> 13.1	
4a <sup>d)</sup>	[CpW(CO) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> (4) <sup>13)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 1 d C	dunkelrosa 67	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> W (594.1)	Ber. 38.41 Gef. 38.55	2.37 2.46	10.79 10.7	
4b <sup>d)</sup>	[CpW(CO) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> (4)	1) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 1 d 2) Octan, 126°C, 2 d B	lila 42	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W (566.1)	Ber. 38.19 Gef. 38.45	2.49 2.72	11.33 11.5	
5a	[CpFe(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]BF <sub>4</sub> (5) <sup>14)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 5 h E	rotbraun 58	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (438.1)	Ber. 49.35 Gef. 48.68	3.22 3.29	14.64 14.9	
5b	[CpFe(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]BF <sub>4</sub> (5)	1) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 5 h 2) Toluol, 110°C, 2 h G	violett 40	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> (410.1)	Ber. 49.79 Gef. 49.62	3.44 3.56	15.64 15.3	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Komplex	Ausgangsverbindung	Reaktionsbedingungen Reinigungsmethode <sup>c)</sup>	Farbe <sup>a)</sup> Ausbeute (%)	Summenformel Molmasse	Elementaranalyse <sup>b)</sup>			
					C	H	S	O
<b>6a</b>	$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ (6) <sup>15)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $-20^\circ\text{C}$ , 15 min F	violett 15	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FeMnO}_5\text{S}_2$ (456.1)	Ber. 42.08 Gef. 42.40	2.12 2.43	14.98 14.9	
<b>6b</b>	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	Ether, $20^\circ\text{C}$ , 15 h B	violett 35	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{FeMnO}_4\text{S}_2$ (428.1)	Ber. 42.08 Gef. 42.40	2.12 2.43	14.98 14.9	
<b>7a</b>	$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ (7) <sup>15)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $20^\circ\text{C}$ , 1.5 h F	dunkelrosa 53	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FeO}_5\text{ReS}_2$ (587.4)	Ber. 32.72 Gef. 32.56	1.54 1.89	10.92 11.1	13.62 13.8
<b>7b</b>	$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ (7)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $20^\circ\text{C}$ , 1 d F	lila 75	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{FeO}_4\text{ReS}_2$ (559.4)	Ber. 32.21 Gef. 32.44	1.62 1.76	11.46 11.29	
<b>7b</b>	$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ (7)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $40^\circ\text{C}$ , 3 h F	lila 77					
<b>7b</b>	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $20^\circ\text{C}$ , 3 d F	lila 36					
<b>7b</b>	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $40^\circ\text{C}$ , 4 h F	lila 21					

<sup>a)</sup> In Lösung; in kristalliner Form erscheinen alle Komplexe dunkelviolett bis schwarz. — <sup>b)</sup> Mikroanalytisches Labor Pascher, Bonn. —  
<sup>c)</sup> Reinigung der Komplexe: A: Säulenchromatographie an Kieselgel (Fluka, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.2 mm, Säule 30 cm  $\times$  1.5 cm, Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $-20^\circ\text{C}$ ; B: Filtration über eine 5 cm hohe Schicht von Kieselgel, Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; C: Wie B, aber Eluent Benzol; D: Filtration über Filterflocken bei  $-10^\circ\text{C}$ ; Solvens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; E: Dünnschichtchromatographie (Fluka, Kieselgel GF 254, Schichtdicke 0.5 mm, Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$  2:1, v/v); F: Wie E, aber Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$  (1:1, v/v); G: Extraktion mit Pentan und Kristallisation aus Pentan. — <sup>d)</sup> **4a** und **4b** wurden aus  $\text{Fc}-\text{CS}_2^- \text{NEt}_3\text{H}^+$  hergestellt. — <sup>e)</sup> Berechnet für  $\text{CpMo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{Fc}] \cdot 0.1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

rocendithiocarboxylato-Liganden in der Regel nur die um CO ( $m/e = 28$ ) ärmeren Peaks als höchste Fragmente auf; nur bei **5a** und **7a** erscheint auch das Molekülion mit geringer Intensität.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 297. — NMR-Spektren: Jeol-FX 90 Q. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — Massenspektren: Varian CH 7 (70 eV). — Alle Arbeiten mit Ausnahme der Dünnschichtchromatographie wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas mit wasserfreien, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **3**–**7** wurden nach Literaturvorschriften (s. Tab. 2) hergestellt.

(Acetonitril)tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)chrom-hexafluorophosphat (**2**): Eine Lösung von 1.13 g (2.91 mmol) Triphenylmethylium-hexafluorophosphat in 15 ml Acetonitril wurde unter Eiskühlung zu 0.59 g (1.47 mmol) [CpCr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in 10 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. erwärmt, über Filterflocken filtriert und mit 200 ml Ether vermischt. Dabei bildeten sich orange Kristalle von **2**, die isoliert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 0.55 g (1.42 mmol, 49%). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2084, 2024, 1993 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2.42$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>CN), 5.60 (s; 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

Darstellung der (Ferrocendithiocarboxylato-S)-Komplexe **2a**–**7a** und der (Ferrocendithiocarboxylato-S,S')-Komplexe **2b**–**7b**

Allgemeine Vorschrift: Äquimolare Mengen (0.5–1.0 mmol) von FeCS<sub>2</sub><sup>-</sup>pipH<sup>+</sup> (**1**) und der entsprechenden Carbonylmetallverbindung **2**–**7** wurden unter den in Tab. 2 angegebenen Reaktionsbedingungen in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel abgezogen. Bei der Darstellung von **4b** und **5b** wurde der Rückstand in Octan bzw. Toluol unter Rückfluß erhitzt; das Reaktionsgemisch wurde anschließend wieder zur Trockne gebracht. Die Komplexe wurden nach den in Tab. 2 angegebenen Methoden gereinigt und (außer **5b**) abschließend bei –78 °C aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan kristallisiert.

- <sup>1)</sup> S. Kato, M. Wakamatsu und M. Mizuta, J. Organomet. Chem. **78**, 405 (1974).
- <sup>2)</sup> R. D. Bereman und D. P. Nalewajek, J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 519 (1981).
- <sup>3)</sup> M. Nakamoto, K. Shimizu, K. Tanaka und T. Tanaka, Inorg. Chim. Acta **53**, L 51 (1981).
- <sup>4)</sup> H. B. Abrahamson und M. L. Freeman, Organometallics **2**, 679 (1983); H. B. Abrahamson, M. L. Freeman, M. Bilayet Hossain und D. van der Helm, Inorg. Chem. **23**, 2286 (1984).
- <sup>5)</sup> E. Jansons, Russ. Chem. Rev. **45**, 1035 (1976) [Uspekhi Khimii **45**, 2020 (1976)].
- <sup>6)</sup> L. Busetto, A. Palazzi, E. Foresti Serantoni und L. Riva di Sanseverino, J. Organomet. Chem. **129**, C 55 (1977).
- <sup>7)</sup> R. Bruce und G. R. Knox, J. Organomet. Chem. **6**, 67 (1966).
- <sup>8)</sup> C. O'Connor, J. D. Gilbert und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1969**, 84.
- <sup>9)</sup> U. Kunze und T. Hättich, Chem. Ber. **115**, 3663 (1982).
- <sup>10)</sup> U. Kunze und T. Hättich, Chem. Ber. **116**, 3071 (1983).
- <sup>11)</sup> T. Hättich und U. Kunze, Angew. Chem. **94**, 374 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 364 (1982).
- <sup>12)</sup> R. Mattes, W. Stork und I. Pernoll, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 97 (1974).
- <sup>13)</sup> W. Beck und K. Schlöter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978).
- <sup>14)</sup> N. G. Connelly und J. D. Davies, J. Organomet. Chem. **38**, 385 (1972).
- <sup>15)</sup> N. G. Connelly und L. F. Dahl, J. Chem. Soc. D **1970**, 880.

[265/84]