

## Umsetzungen von Aromat-tricarbonylchrom-Komplexen mit Kohlenstoffdisulfid

Max Herberhold\* und Margot Süß-Fink

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lothstr. 17, D-8000 München 2

Eingegangen am 10. Oktober 1977

Durch Photolyse der Aromat-tricarbonylchrom-Komplexe  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  (**1a–c**) (Ar = Hexamethylbenzol (**a**), Mesitylen (**b**), Benzol (**c**)) in Pentanlösung in Gegenwart von Cycloocten und nachfolgende Umsetzung mit Kohlenstoffdisulfid werden  $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplexe des Typs  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}_2$  (**2a–c**) erhalten, die sich mit Trimethylphosphan zu den Thiocarbonyl-Verbindungen  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}$  (**3a–c**) desulfurieren lassen. Die Beständigkeit der  $\text{CS}_2$ -Komplexe sinkt mit abnehmender Ladungsdichte am Metall in der Reihe **2a** > **2b** > **2c**. Im Falle Ar = *p*-Toluylsäure-methylester (**d**) entsteht bei der analogen Reaktion mit  $\text{CS}_2$  ein zweikerniger Komplex  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]_2\text{CS}_2$  (**4**), der eine  $\text{CS}_2$ -Brücke enthält. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der neuen Komplexe werden beschrieben.

### Reactions of Arene-tricarbonylchromium Complexes With Carbon Disulfide

Photolysis of the arene-tricarbonylchromium complexes  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  (**1a–c**) (Ar = hexamethylbenzene (**a**), mesitylene (**b**), benzene (**c**)) in pentane solution in the presence of cyclooctene, followed by the reaction with carbon disulfide, leads to  $\eta^2\text{-CS}_2$  complexes of the type  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}_2$  (**2a–c**) which can be desulfurized by trimethylphosphine to give the thiocarbonyl compounds  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}$  (**3a–c**). Decomposition of the  $\text{CS}_2$  complexes is facilitated if the charge density at the metal decreases, i. e. in the order **2a** > **2b** > **2c**. In the case of Ar = methyl *p*-methylbenzoate (**d**), the analogous reaction with  $\text{CS}_2$  results in the formation of a binuclear complex  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]_2\text{CS}_2$  (**4**) which contains a  $\text{CS}_2$  bridge. IR and  $^1\text{H NMR}$  spectra of the new complexes are described.

Übergangsmetallkomplexe mit Kohlenstoffdisulfid sind wegen der vielseitigen Bindungsmöglichkeiten des Liganden  $\text{CS}_2$  sowie als Vorstufen zur Darstellung von Thiocarbonyl-Komplexen von Bedeutung<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit der ausgeprägten Akzeptorfähigkeit  $\eta^2$ -gebundener  $\text{CS}_2$ -Liganden<sup>2)</sup> interessierten wir uns für Komplexe des Typs  $(\eta^6\text{-Ar})\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)$ , die sich von Aromat-tricarbonylchrom-Verbindungen  $(\eta^6\text{-Ar})\text{Cr}(\text{CO})_3$  durch Substitution eines CO-Liganden ableiten (Ar = Benzol oder Benzol-derivat).

Die bisher beschriebenen Umsetzungen von  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen mit  $\text{CS}_2$  hatten jedoch das Ziel gehabt, Thiocarbonyl-Komplexe  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}$  darzustellen<sup>3,4)</sup>, und die

<sup>1)</sup> Übersicht: I. S. Butler und A. E. Fenster, Activation of Carbon Disulphide by Transition Metal Complexes, *J. Organomet. Chem.* **66**, 161 (1974).

<sup>2)</sup> M. Herberhold und M. Süß-Fink, *Angew. Chem.* **89**, 192 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 194 (1977).

<sup>3)</sup> I. S. Butler, N. J. Coville und D. Cozak, *J. Organomet. Chem.* **133**, 59 (1977).

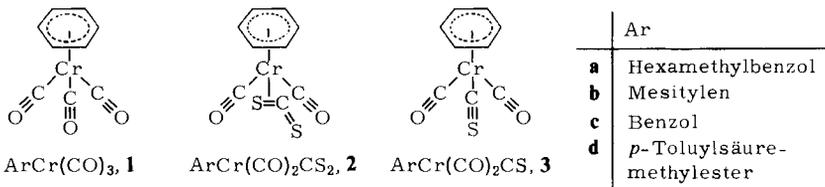
<sup>4)</sup> G. Jaouen und R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* **72**, 377 (1974); G. Simonneaux, A. Meyer und G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 69.

als Zwischenstufe zu vermutenden Kohlenstoffdisulfid-Komplexe „ArCr(CO)<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>“ waren nicht isoliert worden. So führt die Photolyse von ArCr(CO)<sub>3</sub> (Ar = Benzol oder Benzoesäure-methylester) in Tetrahydrofuranlösung (THF) und nachfolgende Umsetzung des labilen Zwischenkomplexes ArCr(CO)<sub>2</sub>(THF) mit CS<sub>2</sub> direkt zur gelben Thiocarbonyl-Verbindung ArCr(CO)<sub>2</sub>CS; ein Schwefelakzeptor scheint nicht erforderlich zu sein<sup>3)</sup>. In Gegenwart von Aluminiumchlorid wird der Komplex ArCr(CO)<sub>3</sub> oxidativ abgebaut; bei der Reaktion von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> (**1c**) mit einer Aufschlammung von Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in CS<sub>2</sub> entsteht ein brauner, unlöslicher Chrom(II)-Komplex der Zusammensetzung Cr(Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>5)</sup>. Andere CS<sub>2</sub>-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs sind derzeit nicht bekannt.

Im folgenden wird über die CS<sub>2</sub>-Komplexe berichtet, die aus den ArCr(CO)<sub>3</sub>-Verbindungen **1a–d** erhalten wurden.

### Darstellung der Komplexe

Zur Synthese der CS<sub>2</sub>-Komplexe ArCr(CO)<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> (**2**) muß ein CO-Ligand der Ausgangsverbindung ArCr(CO)<sub>3</sub> (**1**) durch CS<sub>2</sub> ersetzt werden. Zudem muß Sorge getragen werden, daß **2** nicht zum Thiocarbonyl-Komplex ArCr(CO)<sub>2</sub>CS (**3**) desulfuriert wird.

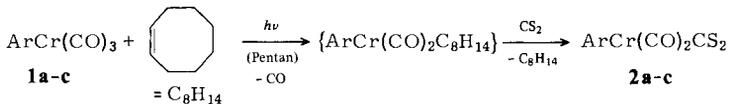


Die Substitution einer einzelnen CO-Gruppe in ArCr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen wird üblicherweise durch Photoeliminierung eines CO-Liganden eingeleitet (vgl. Übersichten<sup>6–9)</sup>. Als Möglichkeiten zur Einführung eines CS<sub>2</sub>-Liganden wurden daher drei Varianten der photo-induzierten CO-Substitution geprüft:

A) Bestrahlung von **1** in Gegenwart von CS<sub>2</sub> (in THF- oder Pentanlösung bzw. in CS<sub>2</sub> als Solvens).

B) Bestrahlung von **1** in THF-Lösung und anschließende Zugabe von CS<sub>2</sub> zur THF-Lösung des Zwischenkomplexes ArCr(CO)<sub>2</sub>(THF).

C) Bestrahlung von **1** in Gegenwart von *cis*-Cycloocten in Pentanlösung und nachfolgende Zugabe von CS<sub>2</sub> zur Pentanlösung des Zwischenkomplexes ArCr(CO)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>. Variante C ist die Methode der Wahl.



<sup>5)</sup> D. A. Brown und F. J. Hughes, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 448 (1967).

<sup>6)</sup> W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).

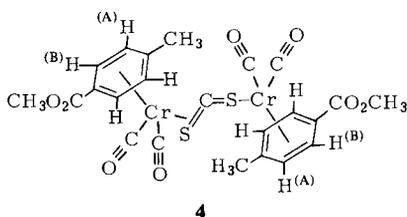
<sup>7)</sup> E. Koerner von Gustorf und F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.* **13**, No **2**, 366 (1969); E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler und R. N. Perutz, *Adv. Inorg. Radiochem.* **19**, 65 (1976).

<sup>8)</sup> V. Balzani und V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, S. 323ff., Academic Press, London-New York 1970.

<sup>9)</sup> M. Wrighton, *Chem. Rev.* **74**, 401 (1974).

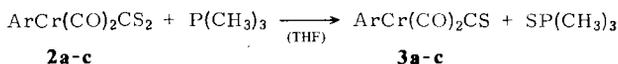
Die intermediär gebildeten  $\eta^2$ -Cycloocten-Komplexe  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}$  brauchen nicht isoliert zu werden; sie reagieren mit  $\text{CS}_2$  unter Ligandaustausch zu Kohlenstoffdisulfid-Komplexen weiter, die sich aus der Pentanlösung abscheiden. Die Löslichkeit der tief gefärbten einkernigen Komplexe des Typs  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}_2$  (**2a–c**) nimmt in der Reihe **2a** < **2b** < **2c** zu; gleichzeitig sinkt ihre Beständigkeit. Während **2a** und **2b** auch durch direkte Bestrahlung (Variante A) oder über den THF-Komplex (Variante B) in allerdings geringer Ausbeute (<5%) erhalten werden konnten, ließ sich der labile Benzol-Komplex **2c** nur nach Methode C isolieren. Entscheidend für den Erfolg der Synthese ist offenbar, daß die Komplexe **2a–c** in Pentan schwerlöslich sind und sofort nach ihrer Entstehung in fester Form ausfallen.

Im Gegensatz zu **2a–c** ist der  $\text{CS}_2$ -Komplex **4**, der ausgehend vom *p*-Toluylsäuremethylester-Komplex **1d** erhalten wird, zweikernig. In Analogie zu  $\mu$ -Kohlenstoffdisulfid-bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan],  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{CS}_2$ <sup>10)</sup>, nehmen wir auch für **4** eine  $\text{CS}_2$ -Brücke an.



Anscheinend bewirkt die aufgrund des elektronenziehenden *p*-Toluylsäuremethylester-Liganden verminderte Ladungsdichte am Metallatom, daß  $\text{CS}_2$  zusätzlich als  $\sigma$ -Donorligand über ein Schwefelatom koordiniert wird. Ein ähnlicher Wechsel im Reaktionsverhalten ist auch bei der Umsetzung von  $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ -Lösungen mit Acrylonitril beobachtet worden, die zu Komplexen des Typs  $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$  führt<sup>11)</sup>: Während ausgehend von **1a–c** Komplexe entstehen, die olefinartig  $\eta^2$ -koordiniertes Acrylonitril enthalten und deren Beständigkeit in der Reihe  $\text{Ar} = \text{Hexamethylbenzol} > \text{Mesitylen} > \text{Benzol}$  deutlich absinkt, wird im Falle  $\text{Ar} = \text{Terephthalsäure-dimethylester}$  der Acrylonitril-Ligand über das freie Elektronenpaar am N-Atom der Cyangruppe  $\sigma$ -gebunden. Offensichtlich entscheidet sowohl bei den Kohlenstoffdisulfid- als auch bei den Acrylonitril-Komplexen die Rückbindungstendenz (= Donorstärke) des Fragments  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$  über die Konstitution und die Beständigkeit der gebildeten Komplexe.

Die  $\text{CS}_2$ -Komplexe **2a–c** reagieren mit Schwefelakzeptoren wie Trimethylphosphan zu Thiocarbonyl-Komplexen  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}$  (**3a–c**):



Auch bei der thermischen Zersetzung von **2a** und **b** bildet sich in geringer Menge **3a** bzw. **b**. Bei der Darstellung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}_2$  (**2c**) über den Cycloocten-Zwischenkomplex (Variante C) wird stets **3c** als Nebenprodukt erhalten. Die Umsetzung von

<sup>10)</sup> M. Herberhold, M. Süß-Fink und C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **89**, 191 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 193 (1977).

<sup>11)</sup> J.-F. Guttenberger und W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **100**, 2807 (1967).

$C_6H_6Cr(CO)_2(THF)$  mit  $CS_2$  (Variante B) führt dagegen unmittelbar zu **3c**<sup>3)</sup>. Zur direkten Darstellung von  $ArCr(CO)_2CS$ -Komplexen ( $Ar =$  Benzoesäure-methylester) wird empfohlen<sup>4)</sup>, den Cycloocten-Komplex  $ArCr(CO)_2C_8H_{14}$  mit einer  $CS_2$ -Lösung von Triphenylphosphan umzusetzen.

Der zweikernige Komplex **4** reagiert mit  $P(CH_3)_3$  zu einem Gemisch von  $(p-CH_3C_6H_4CO_2CH_3)Cr(CO)_2P(CH_3)_3$  und  $(p-CH_3C_6H_4CO_2CH_3)Cr(CO)_2CS$  (**3d**).

### Charakterisierung der Komplexe

In Tab. 1 sind die Kohlenstoffdisulfid- und Kohlenstoffmonosulfid-Komplexe zusammengestellt, die ausgehend von **1a–d** dargestellt wurden. Komplex **3c** wurde vor kurzem auch von *Butler* und Mitarbb.<sup>3)</sup> beschrieben.

Tab. 1. Eigenschaften der Komplexe **2–4**

Komplex	Ausb. (%)	Farbe in THF-Lösung	Zers. <sup>e)</sup> (°C)
$ArCr(CO)_2CS_2$			
Ar = Hexamethylbenzol ( <b>2a</b> )	26 <sup>a)</sup>	rostfarben	140
Mesitylen ( <b>2b</b> )	50 <sup>a)</sup>	dunkelbraun	101
Benzol ( <b>2c</b> )	43 <sup>a)</sup>	braunviolett	66
$[ArCr(CO)_2]_2CS_2$			
Ar = <i>p</i> -Toluylsäure-methylester ( <b>4</b> )	47 <sup>a)</sup>	violett	70
$ArCr(CO)_2CS$			
Ar = Hexamethylbenzol ( <b>3a</b> )	40 <sup>b)</sup>	gelb	196
Mesitylen ( <b>3b</b> )	27 <sup>b)</sup>	gelb	156
Benzol ( <b>3c</b> )	20 <sup>b)</sup>	gelb	120 <sup>d)</sup>
<i>p</i> -Toluylsäure-methylester ( <b>3d</b> )	26 <sup>b)</sup>	orange	94

<sup>a)</sup> Darstellung nach Variante C; Ausbeute bezogen auf 1,5 mmol  $ArCr(CO)_3$ .

<sup>b)</sup> Ausbeute bezogen auf 0,5 mmol  $CS_2$ -Komplex.

<sup>c)</sup> Im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon.

<sup>d)</sup> Lit.<sup>3)</sup> 125°C.

Im Gegensatz zu den  $CS_2$ -Komplexen **2a–c** bzw. **4** sind die Thiocarbonyl-Verbindungen **3a–d** im Hochvakuum flüchtig (ca.  $10^{-2}$  Torr, 70–90°C) und lösen sich gut in unpolaren Solventien wie Pentan oder Benzol. Ihre thermische Beständigkeit ist durchwegs größer als die der entsprechenden  $CS_2$ -Komplexe.

Die Struktur der neuen Komplexe läßt sich aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ableiten (Tab. 2). Zum Vergleich sind auch die Daten für die Ausgangsverbindungen **1a–d** angegeben.

In den IR-Lösungsspektren (THF) von **2a–c** treten jeweils zwei  $\nu(C\equiv O)$ -Absorptionen vergleichbarer Intensität auf, wie es entsprechend der lokalen Symmetrie  $C_{2v}$  der  $[Cr(CO)_2]$ -Gruppierung zu erwarten ist. Die vergleichsweise hohe Frequenz der  $\nu(C\equiv O)$ -Schwingungen von **2a–c** ist nur mit einem  $\pi$ -gebundenen  $CS_2$ -Liganden in Einklang zu bringen; bei  $\sigma$ -Koordination über ein Schwefelatom müßten die  $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen deutlich niedriger liegen als in den Ausgangsverbindungen  $ArCr(CO)_3$  (**1a–c**). Eine der beiden  $\nu(C=S)$ -Absorptionen wird im Bereich um  $1150\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, der für  $\eta^2$ -koordinierte  $CS_2$ -Liganden charakteristisch ist (vgl.<sup>1,12)</sup>). Die andere  $\nu(C=S)$ -Absorption ist

<sup>12)</sup> H. Le Bozec und P. Dixneuf, N. J. Taylor und A. J. Carty, J. Organomet. Chem. **135**, C 29 (1977).

Tab. 2. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^a)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR-Spektren $k(\text{C}\equiv\text{O})^b)$ ( $\text{N}/\text{cm}$ )	$\nu(\text{CS})^c)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren <sup>e)</sup> $\delta(\text{Ar})^d)$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)
Ar = Hexamethylbenzol					
ArCr(CO) <sub>3</sub> (1a)	1944	14,44	—	—	2,23
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> (2a)	1944	14,84	1150	—	2,26
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS (3a)	1942	14,81	1190	—	2,24
Ar = Mesitylen					
ArCr(CO) <sub>3</sub> (1b)	1955	14,64	—	5,17	2,21
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> (2b)	1956	15,02	1150	5,77	2,26
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS (3b)	1950	14,97	1188	5,40	2,24
Ar = Benzol					
ArCr(CO) <sub>3</sub> (1c)	1961	14,73	—	5,61	—
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> (2c)	1961	15,11	ca. 1150	6,16	—
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS (3c)	1960	15,08	1210	5,91	—
Ar = <i>p</i> -Tolylsäure-methylester					
ArCr(CO) <sub>3</sub> (1d)	1970	14,95	—	6,33 (B); 5,51 (A) <sup>g)</sup>	2,29; (3,84 <sup>h)</sup> )
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> (4)	1979	15,43	1165/1155	6,94 (B); 6,19 (A)	2,19; (3,94 <sup>h)</sup> ) <sup>i)</sup>
[ArCr(CO) <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1903	14,27		5,75 (B); 4,63 (A)	2,08; (3,74 <sup>h)</sup> )
ArCr(CO) <sub>2</sub> CS (3d)	1965	15,23	1200 <sup>d)</sup>	7,84 (B); 7,27 (A)	2,38; (3,84 <sup>h)</sup> ) <sup>i)</sup>

a) Lösungsspektren in THF; Eichung mit den Polystyrol-Absorptionen bei 2850 und 1601  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Cotton-Kraihanzel-Valenzkraftkonstante, berechnet aus den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenzen nach F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

c) KBr.

d) Vgl.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  1215  $\text{cm}^{-1}$  (Nujol); P. Caillet und G. Jaouen, J. Organomet. Chem. **91**, C 53 (1975).

e) [ $\text{D}_6$ ]Aceton, rel. int. TMS.

f) Signale der aromatischen Ringprotonen.

g) Die Protonen des Typs A sind dem Methyl-, die des Typs B dem Methoxycarbonyl-Substituenten benachbart.

h)  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Protonen.

i) Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4** und **3d** wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  aufgenommen.

zwischen 500 und 700  $\text{cm}^{-1}$  zu vermuten (vgl. Lit.<sup>1)</sup>), ihre Zuordnung macht jedoch Schwierigkeiten. Wir nehmen an, daß das im freien Zustand lineare<sup>13)</sup>  $\text{CS}_2$ -Molekül bei der Koordination über eine  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung am zentralen C-Atom abgelenkt wird. Eine derartige Abwinkelung wurde bei den röntgenographisch untersuchten  $\text{CS}_2$ -Komplexen  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)^{12)}$  und  $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CS}_2)$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; Winkel  $\text{SCS } 136.2(4.4)^\circ$ <sup>14a)</sup> bzw.  $140(2)^\circ$ <sup>14b)</sup>) tatsächlich gefunden.

Die IR-Spektren der Thiocarbonyl-Komplexe  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}$  (**3a–d**) entsprechen der Erwartung. Die intensive  $\text{C}\equiv\text{S}$ -Valenzabsorption wird um  $1200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, ihre Frequenz liegt stets höher als die der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande der entsprechenden  $\text{CS}_2$ -Komplexe  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{CS}_2$  (**2a–c**). Eine ähnliche Abstufung ist auch für das Paar  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CS}_2/\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CS}$  [ $\nu(\text{C}=\text{S})$  1215 (KBr)<sup>2)</sup> bzw.  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  1266 ( $\text{CS}_2$ )<sup>15)</sup>  $\text{cm}^{-1}$ ] beobachtet worden.

Der zweikernige Komplex **4** zeigt im IR-Spektrum (THF-Lösung) vier etwa gleich intensive  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen. Während das bei höheren Frequenzen auftretende Paar ( $1979/1930\text{ cm}^{-1}$ ) im Bereich  $\eta^2$ -koordinierter  $\text{CS}_2$ -Liganden liegt, sind die beiden längerwelligen CO-Absorptionen ( $1903/1857\text{ cm}^{-1}$ ) eher für einen  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ -Rest typisch, der an einen starken  $\sigma$ -Donorliganden gebunden ist. Dies legt – wie im Falle  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{CS}_2$ <sup>10)</sup> – eine Struktur nahe, bei der  $\text{CS}_2$  als Brücke fungiert und an den einen  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ -Rest über eine  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung, an den anderen über das verbleibende Schwefelatom koordiniert wird. Die beiden verschiedenen  $[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ -Reste haben erwartungsgemäß unterschiedliche  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen; daneben treten im IR-Spektrum von **4** zwei Estercarbonyl-Banden auf ( $1738$  und  $1709\text{ cm}^{-1}$  in THF-Lösung), während **1d** ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) und **3d** ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) nur eine solche Absorption besitzen.

Mit der Annahme einer  $\text{CS}_2$ -Brücke steht auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** in Einklang. Bei Raumtemperatur wird jeweils ein Singulett für die Protonen der Ringsubstituenten  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  ( $\delta = 2.18$  bzw.  $3.87$  in  $[\text{D}_6]$ Aceton) beobachtet; die Absorptionen der aromatischen Ringprotonen sind stark verbreitert. Bei  $-20^\circ\text{C}$  lassen sich jedoch zwei AA'BB'-Gruppierungen für die Ringprotonen erkennen; die Signale bei niedrigerem Feld [ $\delta = 6.94$  (B) und  $6.19$  (A)] werden dem über die  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung  $\pi$ -gebundenen  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ -Fragment zugeordnet, die bei höherem Feld [ $\delta = 5.75$  (B) und  $4.63$  (A)] entsprechen der an Schwefel  $\sigma$ -koordinierten  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$ -Gruppierung. Auch die Protonen der Ringsubstituenten sind bei tiefer Temperatur unterscheidbar (Tab. 2). Aus der Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ergibt sich, daß **4** – wie auch  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{CS}_2$ <sup>10)</sup> – ein fluktuierendes Molekül ist. Während bei tiefer Temperatur im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei verschiedenartige  $[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ -Fragmente getrennt zu beobachten sind, wird mit steigender Temperatur der Lösung offenbar ein Austauschprozeß beschleunigt, bei dem die beiden unterschiedlichen Fragmente rasch ihre Funktion tauschen und somit scheinbar äquivalent werden.

Aus den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorptionen der in Tab. 2 zusammengestellten Komplexe und den daraus berechneten Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten  $k(\text{C}\equiv\text{O})$  läßt sich ableiten,

<sup>13)</sup> Vgl. A. H. Guenther, J. Chem. Phys. **31**, 1095 (1959).

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> R. Mason und A. I. M. Rae, J. Chem. Soc. A **1970**, 1767. – <sup>14b)</sup> T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi und N. Haqihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 296 (1968).

<sup>15)</sup> A. E. Fenster und I. S. Butler, Inorg. Chem. **13**, 915 (1974).

daß die Liganden  $\text{CS}_2$  und  $\text{CS}$  wesentlich mehr Ladung vom Fragment  $[\text{ArCr}(\text{CO})_2]$  übernehmen als  $\text{CO}$ . Das bedeutet, daß das Verhältnis von  $\pi$ -Akzeptor- zu ( $\sigma + \pi$ )-Donorwirkung, die „Akzeptorkapazität“, bei  $\text{CS}$  und  $\text{CS}_2$  größer ist als bei  $\text{CO}$ . Ein Vergleich zahlreicher Thiocarbonyl-Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n(\text{CS})$  mit den entsprechenden Carbonyl-Komplexen  $\text{M}(\text{CO})_{n+1}$  hat ergeben<sup>16)</sup>, daß  $\text{CS}$  den Liganden  $\text{CO}$  in der Akzeptorfähigkeit übertrifft, wenn die Kraftkonstante  $k(\text{C}\equiv\text{O})$  von  $\text{M}(\text{CO})_{n+1}$  kleiner als  $17.1 \text{ N/cm}$  ist.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CS}, \text{CS}_2$ ) werden die Signale der aromatischen Ringprotonen um so stärker zu niederem Feld verschoben, je ausgeprägter der Akzeptorcharakter des Liganden  $\text{L}$  ist. Aus IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt sich übereinstimmend, daß im System  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$  die Akzeptorkapazität in der Reihe  $\text{L} = \text{CO} < \text{CS} < \text{CS}_2$  zunimmt<sup>2)</sup>.

Für die Förderung unserer hier beschriebenen Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* besonders dankbar.

## Experimenteller Teil

Für alle Untersuchungen wurden Argon-gesättigte, absolute Lösungsmittel und Argon als Schutzgas verwendet. Bei den photo-induzierten Umsetzungen wurden die Reaktionslösungen in Schlenkrohren aus Duranglas mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700 der Quarzlampengesellschaft Hanau bestrahlt.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  ( $\text{Ar} =$  Hexamethylbenzol (**1a**)<sup>17, 18)</sup>, Mesitylen (**1b**)<sup>17, 18)</sup> und *p*-Toluylsäure-methylester (**1d**)<sup>19)</sup> wurden durch thermische Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit dem Benzolderivat  $\text{Ar}$  in Lösung erhalten. Der Grundkörper  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  ( $\text{Ar} =$  Benzol (**1c**)) wurde aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und Benzol im 100-ml-Autoklaven dargestellt<sup>20)</sup>.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21, mit LiF-Optik, (THF-Lösungsspektren im Bereich  $4 - 6.5 \mu$ ), Beckman IR 10 (Feststoffspektren in KBr bzw. Nujol). —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C-60 HL, Solvens [ $\text{D}_6$ ]Aceton, int. TMS, Kalibrierung mit TMS/ $\text{CHCl}_3$ -Probe. — Massenspektren: Atlas CH 4, Elektronenstoß-Ionenquelle TO 4.

### 1. Umsetzungen von $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ mit $\text{CS}_2$

#### Dicarbonyl(hexamethylbenzol)(kohlenstoffdisulfid)chrom (**2a**)

a) *Durch direkte Bestrahlung (Variante A)*: Eine Lösung von 447 mg (1.5 mmol) **1a** und 2 ml  $\text{CS}_2$  (33.2 mmol) in 100 ml THF wurde 1 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockne gebracht, der rotbraune Rückstand in THF aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Komplex **2a** kristallisierte in Form rostbrauner Kristalle aus, die i. Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 10 mg (ca. 2%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrO}_2\text{S}_2$  (346.4) Ber. C 52.00 H 5.24 Cr 15.01 Gef. C 51.93 H 5.37 Cr 15.33

b) *Über den Cycloocten-Komplex (Variante C)*: Eine Lösung von 447 mg (1.5 mmol) **1a** und 2 ml Cycloocten (15.4 mmol) in 100 ml Pentan wurde 2 h bestrahlt. Dann wurde mit 2 ml  $\text{CS}_2$  versetzt und  $\frac{1}{2}$  h gerührt, wobei **2a** als schwerlöslicher Niederschlag ausfiel. Das rostbraune Pro-

<sup>16)</sup> M. A. Andrews, Inorg. Chem. **16**, 496 (1977).

<sup>17)</sup> E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinger, Chem. Ber. **91**, 2763 (1958).

<sup>18)</sup> B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1959**, 551.

<sup>19)</sup> H. P. Fritz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **7**, 427 (1967).

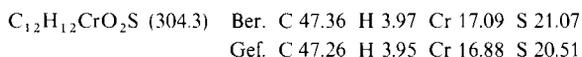
<sup>20)</sup> Vgl. G. E. Herberich, Dissertation, Univ. München 1962.

dukt wurde mehrmals mit Pentan gewaschen und aus THF/Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 136 mg (26%).

*Dicarbonyl(kohlenstoffdisulfid)(mesitylen)chrom (2b)*

a) *Durch direkte Bestrahlung (Variante A)*: 256 mg (1 mmol) **1b** und 2 ml  $\text{CS}_2$  wurden in Pentan 1 h bestrahlt, wobei starke Zersetzung (schwarzer Niederschlag) auftrat. Die gelbe Lösung von unverändertem **1b** wurde dekantiert, der Niederschlag mit Pentan ausgewaschen und in THF aufgenommen. Aus der filtrierten, braunen THF-Lösung kristallisierten bei  $-78^{\circ}\text{C}$  12 mg **2b** (ca. 4%) aus.

b) *Über den THF-Komplex (Variante B)*: Die Lösung von 384 mg (1.5 mmol) **1b** in 100 ml THF wurde 2 h belichtet, dann mit 2 ml  $\text{CS}_2$  versetzt und 2 h gerührt. Der dunkelbraune Rückstand der Lösung wurde zur Entfernung von **1b** bzw. **3b** mit wenig THF gewaschen, dann in viel THF aufgenommen und der Komplex **2b** nach Filtrieren der Lösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Dunkelbraune Kristalle, Ausb. 18 mg (ca. 4%).



c) *Über den Cycloocten-Komplex (Variante C)*: In Analogie zur Darstellung von **2a** wurden 384 mg (1.5 mmol) **1b** und 2 ml Cycloocten in 100 ml Pentan bestrahlt, bis die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen war (ca. 2 h). Nach Zusatz von 2 ml  $\text{CS}_2$  wurde 1/2 h gerührt. Der dunkelbraune Niederschlag von **2b** wurde mit Pentan gewaschen und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus THF/Hexan kristallisiert. Ausb. 230 mg (50%).

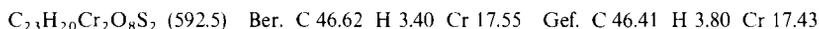
*(Benzol)dicarbonyl(kohlenstoffdisulfid)chrom (2c)*

a) *Über den Cycloocten-Komplex (Variante C)*: Eine Pentanlösung (100 ml) von 321 mg (1.5 mmol) **1c** und 2 ml Cycloocten wurde 2 h bestrahlt und dann mit 2 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Das braunviolette Rohprodukt **2c** wurde bei  $10^{\circ}\text{C}$  an Kieselgel/Diethylether chromatographiert. Ausb. 170 mg (43%). Der Komplex wandelt sich in Lösung teilweise in **3c** um.

*$\mu$ -Kohlenstoffdisulfid-bis[dicarbonyl(p-toluylsäure-methylester)chrom] (4)*

a) *Über den THF-Komplex (Variante B)*: Die Lösung von 429 mg (1.5 mmol) **1d** in 100 ml THF wurde bestrahlt, bis die Gasentwicklung aufhörte (ca. 1 h), und dann mit 2 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Das Solvens wurde abgezogen, das violette Rohprodukt mit Hexan gewaschen, dann wieder in THF aufgenommen und nach raschem Filtrieren der Lösung aus THF/Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Ausb. 50 mg (11%).

b) *Über den Cycloocten-Komplex (Variante C)*: Durch 2stdg. Bestrahlen einer Pentanlösung (100 ml) von 429 mg (1.5 mmol) **1d** und 2 ml Cycloocten wurde eine Lösung des reaktiven Cycloocten-Komplexes erhalten, die mit 2 ml  $\text{CS}_2$  versetzt wurde. Das schwerlösliche Produkt **4** wurde abgetrennt, bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Diethylether aufgenommen und nach Filtrieren der Lösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Ausb. 210 mg (47%).



**2. Umsetzungen der  $\text{CS}_2$ -Komplexe **2a**–**c** mit Trimethylphosphan zu den Thiocarbonylkomplexen **3a**–**c****

Zur direkten Synthese von **3a**–**c** kann der Cycloocten-Komplex  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}$ , der bei der Photolyse von  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  (**1a**–**c**) in Lösung gebildet wird, direkt mit einer Lösung von Trimethylphosphan in  $\text{CS}_2$  umgesetzt werden<sup>41</sup>.

Die Desulfurierung der  $\text{CS}_2$ -Komplexe **2a**–**c** durch Phosphane wurde mit Trimethylphosphan untersucht. Jeweils 0.5 mmol des  $\text{CS}_2$ -Komplexes wurden in 30 ml THF gelöst und mit 0.2 ml (ca. 2 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  versetzt. Die Lösung wurde langsam hellgelb. Nach Abziehen des Solvens

i. Hochvak. wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen. Durch mehrmalige Kristallisation aus Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde jeweils eine Fraktion erhalten, die frei vom Nebenprodukt **1a–c** war. Die neuen Komplexe **3a** und **3b** wurden in reiner Form isoliert; **3c** war bereits bekannt<sup>3)</sup>.

*Dicarbonyl(hexamethylbenzol)(thiocarbonyl)chrom (3a)*

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrO}_2\text{S}$  (314.4) Ber. C 57.31 H 5.77 Cr 16.54

Gef. C 57.01 H 5.81 Cr 16.39 Molmasse 314 (massenspektroskop.)

*Dicarbonyl(mesitylen)(thiocarbonyl)chrom (3b)*

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_2\text{S}$  (272.3) Ber. C 52.93 H 4.44 Cr 19.10 S 11.77

Gef. C 53.15 H 4.46 Cr 19.24 S 11.50

[341/77]