

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, III^{1a)}
 Metallorganische Lewis-Basen, XL^{1b)}

Ein dreifach verbrückender Thiocarbonyl-Ligand: Darstellung, Reaktivität und Struktur des Clusters $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$

Helmut Werner*, Konrad Leonhard, Oswald Kolb, Erika Röttinger und
 Heinrich Vahrenkamp**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg*,
 Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg**,
 Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 3. August 1979

$C_5H_5(PMe_3)Co(h^2-CS_2)$ (**1**) reagiert mit $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ (**4**) nicht wie erwartet zu $[C_5H_5(PMe_3)Co]_2(CS_2)$, sondern zu dem Dreikernkomplex $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$ (**5**). Dessen Kristallstrukturanalyse belegt das erstmalige Vorkommen eines dreifach verbrückenden Thiocarbonylliganden. Die C–S-Bindungslänge von etwa 170 pm in **5** liegt in der Nähe des Einfachbindungswertes. Dementsprechend ist das Schwefelatom der μ_3 -CS-Brücke ein Zentrum hoher Nucleophilie. **5** reagiert daher mit RI (R = Me, Et, i-Pr) zu $[(C_5H_5Co)_3(S)CSR]I$ (**6–8**) und mit $Cr(CO)_5THF$ zu $(C_5H_5Co)_3(S)CSCr(CO)_5$ (**9**). Die Strukturbestimmung von **9** zeigt, daß die C–S-Bindungslänge in diesem Komplex (durchschnittlich 168 pm) gegenüber der von **5** kaum verändert ist, die Symmetrie des $Co_3S(CS)$ -Clusters durch die seitliche Abknickung der CS– $Cr(CO)_5$ -Einheit (C–S–Cr = 121°) jedoch aufgehoben wird. **5** entsteht auch bei der Thermolyse von **1** sowie bei den Reaktionen von **1** mit $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ und von $C_5H_5(PMe_3)Rh(h^2-CS_2)$ mit $C_5H_5Co(PMe_3)_2$. Die Synthese gemischter Cluster $(C_5H_5Rh)_n(C_5H_5Co)_{3-n}(S)(CS)$ (n = 1, 2 und 3) ist bisher nicht gelungen.

Metal Complexes with Carbon Sulfides and Selenides as Ligands, III^{1a)}

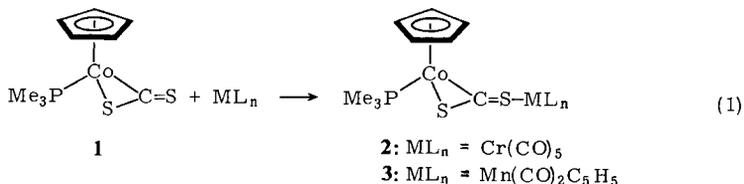
Organometallic Lewis Bases, XL^{1b)}

A Triply Bridging Thiocarbonyl Ligand: Synthesis, Reactivity, and Structure of the Cluster $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$

$C_5H_5(PMe_3)Co(h^2-CS_2)$ (**1**) reacts with $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ (**4**) not to form the expected $[C_5H_5(PMe_3)Co]_2(CS_2)$ but to give the trinuclear complex $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$ (**5**). The X-ray structure analysis of **5** proves, for the first time, the presence of a triply bridging thiocarbonyl ligand. The C–S distance of about 170 pm in **5** is near to that expected for a C–S single bond. Consequently, the sulfur atom of the μ_3 -CS bridge is a centre of high nucleophilicity. Complex **5** therefore reacts with RI (R = Me, Et, i-Pr) to give $[(C_5H_5Co)_3(S)CSR]I$ (**6–8**) and with $Cr(CO)_5THF$ to give $(C_5H_5Co)_3(S)CSCr(CO)_5$ (**9**). The X-ray structure analysis of **9** shows that the C–S distance in this complex (average value 168 pm) is nearly the same as in **5** but due to the bending of the CS– $Cr(CO)_5$ unit to one side (C–S–Cr = 121°) the symmetry of the $Co_3S(CS)$ cluster is reduced. Complex **5** is also formed on heating of **1** and on reactions of **1** with $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ and of $C_5H_5(PMe_3)Rh(h^2-CS_2)$ with $C_5H_5Co(PMe_3)_2$. Attempts to obtain mixed clusters $(C_5H_5Rh)_n(C_5H_5Co)_{3-n}(S)(CS)$ (n = 1, 2 and 3) remained unsuccessful, as yet.

1. Einleitung

Der von uns kürzlich synthetisierte Kohlenstoffdisulfid-Komplex $C_5H_5(PMe_3)Co(h^2-CS_2)$ (**1**)² ist erstaunlich inert gegenüber schwefelabstrahierenden Reagenzien. Während z. B. $C_5H_5(CO)_2Mn(h^2-CS_2)$ ³ oder $Ar(CO)_2Cr(h^2-CS_2)$ ($Ar = C_6H_6$, $\eta-C_6H_3Me_3$, C_6Me_6)⁴ mit PMe_3 oder PPh_3 glatt zu den entsprechenden Thiocarbonyl-Verbindungen $C_5H_5(CO)_2Mn(CS)$ bzw. $Ar(CO)_2Cr(CS)$ reagieren, tritt bei der Einwirkung von PMe_3 , $P(n-Bu)_3$ oder PPh_3 auf **1** – auch bei längerem Erhitzen auf $75-90^\circ C$ – keine Reaktion ein⁵.



1 reagiert jedoch bereitwillig mit Lewis-Säuren. Mit $(Me_3O)BF_4$ entsteht das Salz $[C_5H_5(PMe_3)Co(h^2-CS_2Me)]BF_4$ ⁵, mit $Cr(CO)_5$ und $C_5H_5Mn(CO)_2$ (eingesetzt als THF-Addukte) entstehen die Zweikernkomplexe $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Cr(CO)_5$ (**2**) und $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Mn(CO)_2C_5H_5$ (**3**) [siehe Gl. (1)]². Das *exocyclische* Schwefelatom von **1** ist offensichtlich ein Zentrum hoher Nucleophilie.

Der vorliegenden Arbeit lag die Fragestellung zugrunde, ob es möglich ist, einen Brückenkomplex analog zu **2** und **3** mit $ML_n = C_5H_5Co(PMe_3)$ darzustellen. Eine in jüngster Zeit publizierte Arbeit von *Herberhold* et al. hatte gezeigt, daß der Komplex $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2(CS_2)$, in dem das Kohlenstoffdisulfid wie in der von uns gesuchten Verbindung $[C_5H_5(PMe_3)Co]_2(CS_2)$ zwei *gleiche* Molekülbausteine verknüpft, in einem weiten Temperaturbereich eine fluktuierende Struktur besitzt, die im zeitlichen Mittel zu einer Äquivalenz der beiden $C_5H_5(CO)_2Mn$ -Gruppen führt⁶. Erst unterhalb $210 K$ liegt eine starre Anordnung vor, so daß dann die unterschiedliche Koordination der 16-Elektronen-Fragmente $C_5H_5Mn(CO)_2$ an das brückenbildende CS_2 -Molekül NMR-spektroskopisch nachweisbar ist⁶. Würde ein $[C_5H_5(PMe_3)Co]_2(CS_2)$ eine ähnliche Flexibilität besitzen?

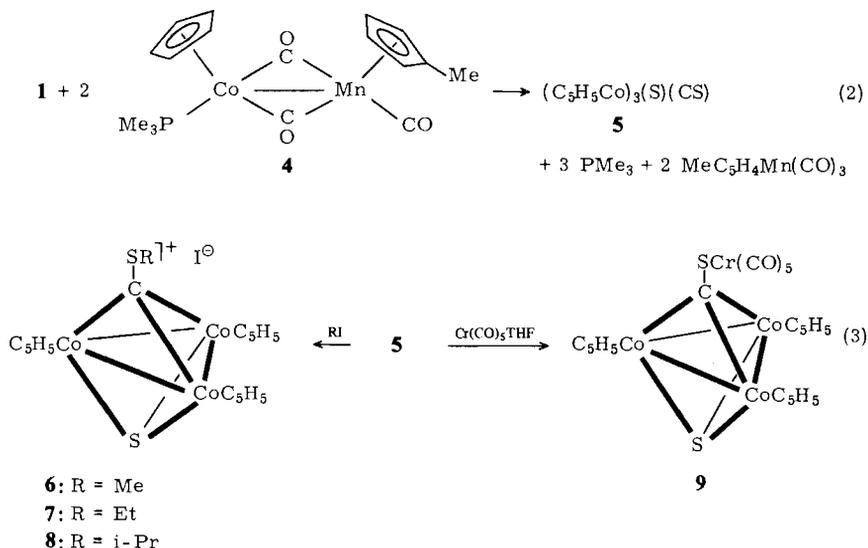
Die Untersuchungen, die der Beantwortung dieser Frage gewidmet waren, führten zu einem unerwarteten Ergebnis, über das wir im Folgenden berichten.

2. Synthesen und Reaktionen

Als Quelle für das Fragment $C_5H_5(PMe_3)Co$, das wir mit **1** umsetzen wollten, stand uns der Zweikernkomplex $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ (**4**) zur Verfügung. Dieser ist durch Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $MeC_5H_4Mn(CO)_2THF/MeC_5H_4Mn(CO)_3$ gut zugänglich⁷ und besitzt die in Gl. (2) gezeigte Struktur⁸. **4** reagiert mit einer Vielzahl von Lewis-Basen *L* (so u. a. auch mit CS_2), und zwar nach den bis jetzt vorliegenden Resultaten *stets* zu $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ und $C_5H_5Co(PMe_3)L$ ⁷.

Die Umsetzung von **4** mit **1** nahm jedoch einen anderen Verlauf. An Stelle des erwarteten Produkts $[C_5H_5(PMe_3)Co]_2(CS_2)$ erhielten wir den Dreikernkomplex $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$ (**5**), der bei Wahl eines Molverhältnisses $1:4 = 1:2$ in 82proz. Aus-

beute entsteht. **5** bildet schwarze, nur wenig luftempfindliche und thermisch sehr stabile Kristalle, die in THF oder CHCl_3 gut, in Hexan oder Aceton sehr schlecht löslich sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in C_6D_6 bzw. CDCl_3 ein scharfes Signal, und zwar bei $\delta = 4.50$ bzw. 4.68. Im Massenspektrum beobachtet man das Molekülion mit sehr hoher Intensität, während die daraus durch Eliminierung von S, CS oder C_5H_5 entstehenden Bruchstücke mit m/e -Werten von $\leq 1\%$ auftreten.



Charakteristisch für die Reaktivität von **5** ist das Verhalten gegenüber Lewis-Säuren. Mit Methyljodid bildet sich sehr rasch die salzartige Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})\text{CSMe}]\text{I}$ (**6**), die aus THF als Solvens analysenrein auskristallisiert. Wie Versuche im NMR-Rohr (in CD_3NO_2) zeigten, reagieren EtI und $i\text{-PrI}$ mit **5** analog zu **7** und **8** [Gl. (3)]; dabei ist eine starke Abnahme der Reaktivität gemäß $\text{MeI} > \text{EtI} \gg i\text{-PrI}$ festzustellen. Da in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6**, **7** und **8** jeweils nur ein scharfes Signal für die Cyclopentadienylprotonen auftritt, das sich auch bei Temperaturerniedrigung nicht verändert, darf man annehmen, daß die Cluster-Struktur bei der Reaktion mit RI erhalten bleibt und in den Kationen $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})\text{CSR}]^\oplus$ eine $\mu_3\text{-CX}$ -Brücke analog wie in den sehr gut untersuchten Verbindungen $[(\text{CO})_3\text{Co}]_3(\mu_3\text{-CX})$ ⁹ vorliegt.

Gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_5$ verhält sich **5** ebenfalls als Lewis-Base. Beim Rühren mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF bildet sich der Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})\text{CSCr}(\text{CO})_5$ (**9**), der wie **5** und **6** in Form schwarzer Kristalle anfällt. Eine entsprechende Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})\text{CSFe}(\text{CO})_4$ entsteht möglicherweise bei der Reaktion von **5** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF; die bisher unternommenen Versuche zur Isolierung sind allerdings erfolglos geblieben.

Die Synthese des zu **5** analogen Rhodium-Dreikernkomplexes $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh})_3(\text{S})(\text{CS})$ sowie der gemischten Cluster $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh})(\text{S})(\text{CS})$ und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})(\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh})_2$ -

(S)(CS) ist uns bisher nicht gelungen. Sowohl bei der Reaktion von $C_5H_5(PMe_3)Rh(h^2-CS_2)^9$ mit $C_5H_5(PMe_3)Rh(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me^{10}$ als auch bei der Umsetzung von $C_5H_5(PMe_3)Rh(h^2-CS_2)$ mit $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4^{11}$ (als alternative C_5H_5Rh -Quelle) ließ sich kein $(C_5H_5Rh)_3(S)(CS)$ als Produkt nachweisen; bei dem zuerst genannten Versuch entsteht nach 2 Tagen bei $60^\circ C$ lediglich etwas $C_5H_5Rh(CO)PMe_3^9$. Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Reaktion von **1** mit $C_5H_5(PMe_3)Rh(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ (Molverhältnis 1:2). Statt des gesuchten Dreikernkomplexes $(C_5H_5Co)(C_5H_5Rh)_2(S)(CS)$ bildete sich wiederum in sehr geringen Ausbeuten $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$.

Überraschend verlief die Umsetzung von **1** mit $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$. Nach 24stdg. Rühren bei $60^\circ C$ in Benzol erhält man ein Reaktionsgemisch, dessen pentanlöslicher Anteil aus $C_5H_5Rh(PMe_3)_2^{12}$ (neben unumgesetztem $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$) besteht. Der in Pentan unlösliche, in THF lösliche Rückstand ist $(C_5H_5Co)_3(S)(CS)$ (**5**). Wir müssen daraus schließen, daß für die Bildung des Dreikernkomplexes **5** aus **1** nicht unbedingt eine zweite C_5H_5Co -Quelle notwendig ist, sondern daß der Cluster auch allein aus **1** erhalten werden kann. Diese Aussage wird dadurch bestätigt, daß bei zweitägigem Rühren von **1** in siedendem Benzol ebenfalls **5**, allerdings in geringer Ausbeute, entsteht.

Schließlich zeigen die zur Darstellung von $(C_5H_5Co)_2(C_5H_5Rh)(S)(CS)$ unternommenen Versuche, daß man für die Bildung von **5** noch nicht einmal **1** als Ausgangsverbindung benötigt. Bei der Umsetzung von $C_5H_5(PMe_3)Rh(h^2-CS_2)$ sowohl mit $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ als auch mit **4** erhält man als *einziges mehrkerniges* Produkt den Co_3 -Cluster **5**; daneben ist in beiden Fällen $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ nachweisbar. Über den Mechanismus dieser Reaktionen sind nur Spekulationen möglich. Denkbar wäre, daß durch CS_2 -Übertragung vom Rhodium zum Cobalt intermediär **1** entsteht, das dann – wie oben erwähnt – unter Thermolyse zu **5** reagiert.

3. Strukturbestimmung von **5**

Die Kristallstrukturanalyse von **5** wurde in Angriff genommen, um das Vorliegen des neuartigen μ_3 -CS-Liganden zu beweisen. Ihre geringe Genauigkeit ($R = 0.153$) und die erfolgreiche Umsetzung von **5** mit $Cr(CO)_5$ (s. o.) waren der Anlaß, zu Vergleichszwecken auch die Struktur von **9** zu bestimmen.

Alle bekannten Komplexe des Typs $Cp_3M_3(X)Y$ mit zwei dreifach verbrückenden Liganden X und Y kristallisieren hexagonal, und die meisten davon sind verzwilligt¹³⁻¹⁷. Ersteres gilt auch für **5**. Statt durch Verzwilligung wurde hier jedoch eine saubere Strukturbestimmung durch ein nicht zu lösendes Fehlordnung- bzw. Kristallwachstumsproblem behindert. Daher konnten die Atomlagen (speziell C1 und S1) nur ungenau ermittelt werden, was keine Detaildiskussion zuläßt.

Die Strukturparameter von **5** (Abb. 1 und Tab. 1) sind denjenigen von $Cp_3Co_3(S)CO^{16}$, dem entsprechenden Komplex mit dreifach verbrückender CO-Gruppe, sehr ähnlich. Dies ist zu erwarten, da die Elektronenbilanz im Clusterzentrum durch den Austausch von CO gegen CS nicht verändert wird. Der Cluster **5**, in dem die Co-Co-Wechselwirkungen als Einfachbindungen gezählt werden müssen, fügt sich damit gut in die Reihe der Verbindungen $Cp_3M_3(X)Y^{13-17}$ ein, die eine deutliche Abhängigkeit der Metall-Metall-Abstände von der Gesamt-Elektronenzahl zeigen.

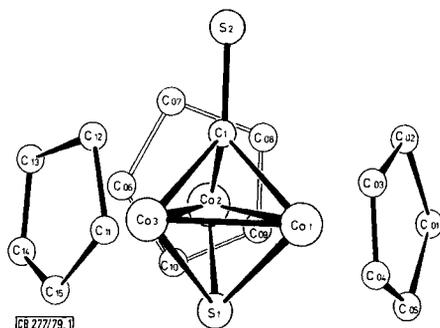


Abb. 1. Molekülstruktur von 5

Tab. 1. Wichtigste Bindungslängen (pm) und -Winkel (Grad) von 5

Abstand	Molekül 1	Molekül 2	Winkel	Molekül 1	Molekül 2
	Durchschnitt			Durchschnitt	
Co–Co	243(2)	244(1)	Co–S1–Co	68(1)	73.5(4)
Co–S1	217(3)	204(1)	Co–C1–Co	86(2)	79(1)
Co–C1	177(7)	191(3)	Co–C1–S2	127(4)	133(1)
C1–S2	178(8)	169(5)	S1–Co–C1	87(3)	89(1)
Co–C(Cp)	209(8)	213(6)			

Für die dreifach verbrückende Thiocarbonyl-Gruppe sind trotz ihrer ungenauen Lagebestimmung Bindungsaussagen möglich. Denn in Komplexen mit terminalem CS wurden C–S-Abstände von 151–157 pm ermittelt¹⁸⁾, was etwa C–S-Doppelbindungen entspricht. Der zweifach verbrückende CS-Ligand in $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{CS})_2]$ hat erwartungsgemäß mit 159 pm leicht vergrößerte C–S-Abstände¹⁹⁾. In 5 nun liegt auch die kürzere der beiden gemessenen C–S-Bindungslängen deutlich über diesen Werten. Wir halten den Abstand, der an dem besser definierten Molekül 2 bestimmt wurde, für realistischer und nehmen deshalb den C–S-Abstand in 5 mit etwa 170 pm an. Dieser Wert ist von der Summe der Einfachbindungsradien von C und S (181 pm) nicht mehr allzu verschieden. Die CS-Gruppe in 5 ist deshalb angenähert in einer Bindungssituation, die einer C–S-Einfachbindung mit Ladungsanhäufung am Schwefel entspricht. Die hohe Basizität des Thiocarbonyl-Schwefels von 5 ist damit erklärt. Sie entspricht der im Vergleich zu terminalem CO erhöhten Basizität verbrückender CO-Liganden²⁰⁾.

4. Strukturbestimmung von 9

Die Molekülstruktur des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Adduktes 9 (Abb. 2) konnte wesentlich genauer bestimmt werden als die von 5. Sie läßt durch Vergleich den Schluß zu, daß die für 5 ermittelten Parameter vertrauenswürdig sind. Darüber hinaus erlaubt sie aufgrund der Tatsache, daß vier unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorkommen, die kritische Bemerkung, daß Bindungsabstände und Winkel normalerweise durch Packungseffekte viel mehr schwanken können, als es Standardabweichungen andeuten.

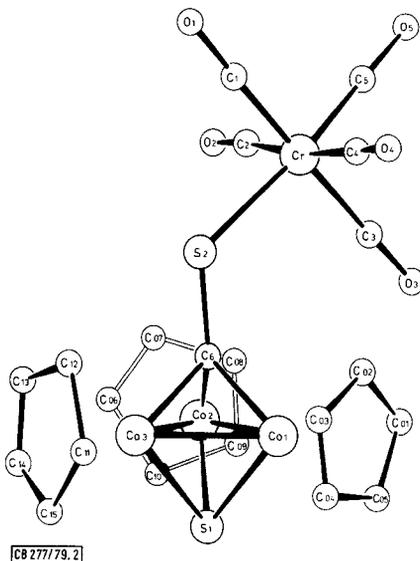


Abb. 2. Molekülstruktur von 9

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen (pm) und -Winkel (Grad) von 9

Abstand	Bereich	Mittelwert	Winkel	Bereich	Mittelwert
Co1 – Co2	249.9 – 251.7(5)	251	Co1 – S1 – Co2	72.4 – 72.8(3)	72.5
Co1/2 – Co3	238.7 – 241.0(5)	240	Co1/2 – S1 – Co3	68.5 – 69.7(3)	69.1
Co – S1	209.6 – 213.4(9)	212	Co1 – C6 – Co2	79.1 – 84.4(1.0)	82.1
Co – C6	186 – 197(3)	191	Co1/2 – C6 – Co3	75.3 – 79.0(1.0)	77.8
C6 – S2	161 – 173(3)	168	Co1/2 – C6 – S2	133 – 137(1)	135
Co – C(Cp)	201 – 217(3)	208	Co3 – C6 – S2	125 – 130(1)	127
Cr – S2	247.9 – 250.1(9)	249	S1 – Co – C6	89.3 – 93.3(8)	91.0
Cr – C(<i>cis</i>)	182 – 192(3)	188	Cr – S2 – C6	120.2 – 121.7(9)	120.9
Cr – C(<i>trans</i>)	174 – 184(4)	179			
C – O	112 – 122(4)	116			

Die dreizählige Symmetrie des Moleküls von 5 wird durch die Anbindung der Cr(CO)₅-Gruppe gestört. Da der zweibindige Schwefel (S2) eine gewinkelte Koordination anstrebt, ist die Cr(CO)₅-Einheit in Richtung auf eine der drei Co – Co-Bindungen geneigt. Das gesamte Molekül erhält dadurch, daß sich die Carbonylgruppe C3 – O3 genau zwischen zwei Cyclopentadienylliganden einfügt, angenähert nichtkristallographische Spiegelbildsymmetrie mit S1, Co3, C6, S2 und Cr in der Spiegelebene.

Dieser vorwiegend stereochemische Einfluß führt dazu, daß die Bindung Co1 – Co2 mit 251 pm um 11 pm länger ist als die beiden anderen Co – Co-Bindungen (Tab. 2). Wir betrachten dies als eine erneute Demonstration der Variabilität von Metall-Metall-Bindungslängen unter sterischen Einflüssen²¹⁾. Der Durchschnitt der Co – Co-Bindungsabstände in 9 unterscheidet sich dagegen mit 244 pm kaum von dem in 5. Dar-

aus läßt sich schließen, daß die elektronischen Verhältnisse im Co_3 -Cluster durch die Anbindung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe nicht verändert werden, wie es auch für den Schwefel-Cluster $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ und sein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt beobachtet wurde²²).

Auch die Strukturparameter des Thiocarbonylliganden bleiben im Vergleich zu dem besser definierten Molekül **2** von **5** praktisch unverändert. Die Co–C-Abstände entsprechen denen in Methinyltricobalteneacarbonylclustern²³, und der C–S-Abstand liegt wieder bei knapp 170 pm. Zur Koordination am Schwefelatom liegen noch keine vergleichbaren Strukturdaten über CS- oder CS_2 -Komplexe vor. Der Cr–S2–C6-Winkel mit 121° erscheint relativ groß für zweibindigen Schwefel, findet jedoch seine Entsprechung in dem C–O–C-Winkel des O-methylierten Brückencarbonyl-Komplexes $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}(\text{COCH}_3)^{24}$.

Die Cr–S-Bindungslänge in **9** entspricht mit 249 pm denen in $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{SR}_2$ -Komplexen²⁵. Sie ist um 14 pm länger als diejenige in $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ ²². Dies bedeutet, daß sie wahrscheinlich einen sehr geringen π -Rückbindungs-Anteil hat, was sich auch in dem ausgeprägten *trans*-Effekt am Chrom (Cr–C(*cis*) um 9 pm länger als Cr–C(*trans*)) zeigt. Dies wiederum ist ein weiteres Indiz für die ausgeprägte Donorfunktion der dreifach verbrückenden Thiocarbonyl-Gruppe. Da CS-Liganden ohnehin stärker basisch sind als CO-Liganden^{18,20}, dürfte der Cluster **5** eine potente metallorganische Lewis-Base sein, die eine vielseitige Chemie verspricht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Herrn Dr. P. Merbach, Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für das Massenspektrum, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**²⁾ und **4**⁷⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60. – IR: Perkin-Elmer 283.

Tris(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido- μ_3 -thiocarbonyl-triangulo-tricobalt, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})(\text{CS})$ (**5**): Eine Lösung von 330 mg (1.2 mmol) **1** und 1.03 g (2.47 mmol) **4** in 15 ml Benzol wird 5 h auf $80-85^\circ\text{C}$ erhitzt. Beim Abkühlen bilden sich bereits schwarze Kristalle von **5**. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand zur Entfernung von PMe_3 und des ebenfalls gebildeten $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach Filtration wird das Rohprodukt aus wenig THF/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (82%, bezogen auf **4**). Schmp. 289°C (Zers.).

MS (110°C): $m/e = 448$ (36%; M^+), 416 (0.2; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3\text{CS}^+$), 404 (0.2; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3\text{S}^+$), 384 (0.2; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3\text{C}^+$), 383 (1; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{CS}_2^+$), 372 (0.2; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3^+$), 351 (0.3; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{CS}^+$), 339 (1; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{S}^+$), 307 (0.5; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3^+$), 286 (0.2; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_3\text{CS}^+$), 274 (2; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_3\text{S}^+$), 248 (2; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2^+$), 242 (4; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_3^+$), 215 (7; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_2\text{S}^+$), 209 (5; Co_3S^+), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$), 150 (4; Co_2S^+), 124 (6; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{S}_2$ (448.2) Ber. C 42.88 H 3.37 Gef. C 42.48 H 3.53

Tris(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -[(methylsulfanylio)methylidin]- μ_3 -sulfido-triangulo-tricobalt-iodid $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\text{S})\text{CSCH}_3\text{I}]$ (**6**): 150 mg (0.33 mmol) **5** in 15 ml THF werden bei Raumtemp. mit ca. 1 ml MeI versetzt. Nach wenigen min setzt bereits die Kristallisation ein. Sobald die Reaktionslösung nur noch schwach gelb gefärbt ist (nach ca. 1 h), wird dekantiert und der Rückstand mit we-

nig THF gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man schwarze, luftbeständige Kristalle. Ausb. 195 mg (quantitat.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.11$ (15H; s), 3.89 (3H; s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Co}_3\text{IS}_2$ (590.2) Ber. C 34.60 H 3.07 Gef. C 34.51 H 3.10

Tris(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -[(ethylsulfanylio)methylidin]- μ_3 -sulfido-triangulo-tricobalt-iodid, [($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$) $_3$ (S)CSC $_2\text{H}_5\text{I}$] (**7**): Die Darstellung erfolgt analog wie für **6** beschrieben. Reaktionszeit 6 h. Ausb. quantitativ.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.16$ (15H; s), 4.45 (2H; q; $J(\text{HH}) = 7$ Hz), 1.95 (3H; t; $J(\text{HH}) = 7$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Co}_3\text{IS}_2$ (604.2) Ber. C 35.78 H 3.34 Gef. C 35.43 H 3.55

Die Umsetzung von **5** mit *i*-PrI wurde nur im NMR-Rohr (in CDCl_3) durchgeführt. Nach 5 d war ein ca. 90proz. Umsatz zu *Tris*(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -[(isopropylsulfanylio)methylidin]- μ_3 -sulfido-triangulo-tricobalt-iodid, [($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$) $_3$ (S)CS-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$] (**8**) erreicht. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.13$ (s) für C_5H_5 -Protonen (Signale der *i*- C_3H_7 -Protonen von **8** überlappen mit denen von freiem, überschüssigem *i*-PrI).

Tris(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -[(pentacarbonylchromiothio)methylidin]- μ_3 -sulfido-triangulo-tricobalt, ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$) $_3$ (S)CSCr(CO) $_5$ (**9**): 200 mg (0.91 mmol) Cr(CO) $_6$ werden in 100 ml THF mit einer Hg-Hochdrucklampe (125 W) 4 h bestrahlt. Die erhaltene Lösung wird mit 200 mg (0.45 mmol) **5** versetzt und bei Raumtemp. 16 h geführt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus THF/Hexan umkristallisiert. Schwarze Kristalle. Ausb. 100 mg (35%).

$^1\text{H-NMR}$ ([D $_6$]Aceton): $\delta = 4.95$ (s). – IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2050, 1970$ (sh), 1925, 1895 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{CrO}_5\text{S}_2$ (640.3) Ber. C 39.40 H 2.36 Cr 8.12 Gef. C 38.77 H 2.46 Cr 7.91

Wird das umkristallisierte Produkt nicht i. Hochvak. getrocknet, so ist noch THF im Kristallgitter enthalten (s. u.).

Strukturbestimmungen

Von **5** konnten durch langsames Umkristallisieren aus Chloroform/Methylcyclohexan nur ganz wenige geeignete Kristalle erhalten werden: hexagonal, Raumgruppe $P6_3$, $a = 1831.1(1.5)$ pm, $c = 1110.1(1.2)$ pm, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.85$, $d_{\text{gef.}} = 1.84$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 33.9$ cm^{-1} . Die Intensitäten symmetrieverwandter Reflexe schwankten auch nach der Absorptionskorrektur in unregelmäßiger Weise; es erschien jedoch nicht gerechtfertigt, monokline Kristallsymmetrie anzunehmen. Die Struktur wurde mit 1256 unabhängigen Reflexen mit $I > \sigma(I)$ mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und wie üblich verfeinert. Dabei zeigte die Lage von C11 besonders starke Schwankungen. Anisotrope Temperaturfaktoren waren besonders groß für die x - und y -Richtungen, was auf eine Fehlordnung durch geringe Drehung um die c -Achse hindeutet. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.153$, die Maxima der abschließenden Differenzfouriersynthesen betragen $\pm 2e/10^6$ pm 3 .

Kristalle von **9** wurden aus THF/Hexan erhalten. Sie haben die Zusammensetzung **9** · 0.5 THF, wie sich aus der Dichtebestimmung, den Fourier-Synthesen und der Analyse ergab: Ber. C 40.85 H 2.83, Gef. C 40.28 H 3.00. Die Kristalle sind tetragonal, Raumgruppe $P4_1$, $a = 1581.6(9)$ pm, $c = 4187.4(9)$ pm, $Z = 16$, $d_{\text{ber.}} = 1.72$, $d_{\text{gef.}} = 1.73$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 25.5$ cm^{-1} , 4079 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > \sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direktmethoden und Fourier-Synthesen gelöst. Die hohe Zahl von 670 Variablen ließ nur eine Blockmatrix-Verfeinerung zu. Beim R -Wert von 0.069 betragen die Extrema in der Differenzfouriersynthese $+0.8$ und $-0.4e/10^6$ pm 3 .

Die Atomparameter von **5** und **9**, die Temperaturfaktoren, die detaillierten Abstands- und Winkeltabellen und die Strukturfaktorlisten sind bei den Autoren (H. V. und E. R.) erhältlich.

Literatur

- 1) ^{1a)} II. Mitteil.: *H. Werner* und *O. Kolb*, *Angew. Chem.* **91**, 930 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 865 (1979). I. Mitteil.: Lit. ²⁾. – ^{1b)} XXXIX. Mitteil.: *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **170**, C 25 (1979).
- 2) *H. Werner*, *K. Leonhard* und *Ch. Burschka*, *J. Organomet. Chem.* **160**, 291 (1978).
- 3) *I. S. Butler*, *N. J. Coville* und *D. Cozak*, *J. Organomet. Chem.* **133**, 59 (1977).
- 4) *M. Herberhold* und *M. Süß-Fink*, *Chem. Ber.* **111**, 2273 (1978).
- 5) *O. Kolb*, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1979.
- 6) *M. Herberhold*, *M. Süß-Fink* und *C. G. Kreiter*, *Angew. Chem.* **89**, 191 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 193 (1977).
- 7) *K. Leonhard* und *H. Werner*, *Angew. Chem.* **89**, 656 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 649 (1977).
- 8) *G. Evrard*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) *D. Seyferth*, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 98 (1976).
- 10) *R. Feser*, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1977.
- 11) *H. Werner* und *R. Feser*, *Angew. Chem.* **91**, 171 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 157 (1979).
- 12) *H. Werner*, *R. Feser* und *W. Buchner*, *Chem. Ber.* **112**, 834 (1979).
- 13) *A. Hock* und *O. S. Mills*, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, S. 640, The Macmillan Company, New York 1961.
- 14) *L. F. Dahl*, Privatmitteil.; *V. A. Uchtmann*, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison 1968.
- 15) *V. A. Uchtmann* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3763 (1969).
- 16) *P. D. Frisch* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5082 (1972).
- 17) *H. Vahrenkamp*, *V. A. Uchtmann* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3272 (1968).
- 18) *P. V. Yanoff*, *Coord. Chem. Rev.* **23**, 183 (1977).
- 19) *J. W. Dunker*, *J. S. Finer*, *J. Clardy* und *R. J. Angelici*, *J. Organomet. Chem.* **114**, C 49 (1976).
- 20) *D. F. Shriver*, *J. Organomet. Chem.* **94**, 259 (1975).
- 21) Vgl. *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 537 (1978), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 22) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **90**, 474 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 444 (1978).
- 23) *B. R. Penfold* und *B. H. Robinson*, *Acc. Chem. Res.* **6**, 73 (1973).
- 24) *D. F. Shriver*, *D. Lehmann* und *D. Strobe*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1594 (1974).
- 25) *H. G. Raubenheimer*, *J. C. A. Boeyens* und *S. Lotz*, *J. Organomet. Chem.* **112**, 145 (1976).