

# Metallorganische Thiazylfluorid- und Thionitrosyl-Komplexe

Klaudia Beran, Günter Steinke und Rüdiger Mews\*

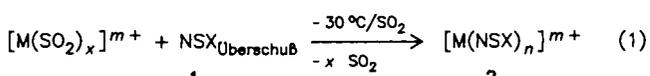
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, NW 2  
Leobener Straße, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 7. März 1989

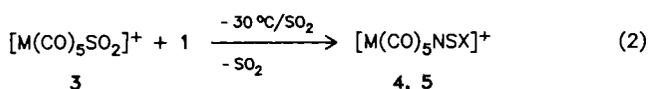
**Key Words:** Silver thiazyl fluoride complexes / Sulfur dioxide, organometallic ligand / Thiazyl fluoride, organometallic ligand / Thionitrosyl, organometallic ligand

NSF (1) verdrängt in  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (3b) bzw.  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{SO}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (8) das komplexgebundene  $\text{SO}_2$  unter Bildung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (7) bzw.  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (9). Mit Hilfe von  $[\text{Ag}(\text{NSF})]^+[\text{AsF}_6]^-$  (13) läßt sich in Übergangsmetallhalogeniden das Halogen durch 1 ersetzen; auf diesem Wege sind auch  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (11) und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NSF})_2]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$  (16) zugänglich.  $\text{AsF}_5$  abstrahiert aus den metallorganischen NSF-Monokationen das Schwefelgebundene Fluor; unter sehr milden Bedingungen werden Thionitrosyl-Dikationen, wie z. B.  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NS}]^{2+}$  (17) und  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{NS}]^{2+}$  (18) erhalten.

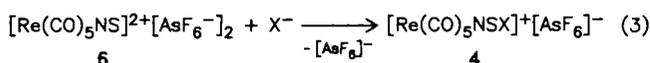
Stabile Thiazyl-Derivate  $\text{RSN} [\text{R} = \text{F}^1, (\text{CF}_3)_2\text{NO}^2]$  sind nach unseren Untersuchungen in der Lage – wie auch theoretische Arbeiten über diese Systeme erwarten lassen<sup>3)</sup> – als  $\sigma$ -Donor-Liganden in der Komplexchemie zu fungieren. Homoleptische Komplexe  $[\text{M}(\text{NSX})_n]^{m+}$  [ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{X} = \text{F}, (\text{CF}_3)_2\text{NO}$ ]<sup>4–6)</sup> sind zugänglich durch Ver-



	X	M	n	m
1a, b	F, $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$			
2a, b	F	Co, Ni	6	2 <sup>4)</sup>
2c, d, e	$(\text{CF}_3)_2\text{NO}$	Co, Ni, Fe	6	2 <sup>5)</sup>
2f, g	F, $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$	Cu	4	2 <sup>5, 6)</sup>
2h, l	F	Ag	1, 2	1 <sup>6)</sup>



	M	X
3a, 3b	Re, Mn	
4a, 4b	Re	F, $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^{\text{B, 5)}$
5	Mn	$(\text{CF}_3)_2\text{NO}^{\text{B)}$



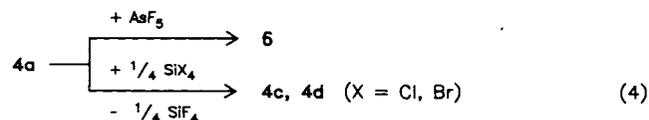
	X
a, c, d	F, Cl, Br <sup>7)</sup>

## Organometallic Thiazyl Fluoride and Thionitrosyl Complexes

NSF (1) displaces in  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (3b) and  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{SO}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (8) the  $\text{SO}_2$  ligand under formation of  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (7) and  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (9). With  $[\text{Ag}(\text{NSF})]^+[\text{AsF}_6]^-$  (13) in organometallic halides the halogen is exchanged by 1; by this route also  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NSF}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (11) and  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NSF})_2]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$  (16) are obtained. From organometallic monocations  $\text{AsF}_5$  abstracts the sulfur-bonded fluorine; under mild conditions thionitrosyl dications are formed, e.g.  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NS}]^{2+}$  (17) and  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{NS}]^{2+}$  (18).

drängung äußerst schwacher  $\sigma$ -Liganden in kaum solvatisierenden Lösungsmitteln (z. B.  $\text{SO}_2$ ); eine weitere Vorbedingung ist, daß nicht koordinierende Gegenionen (z. B.  $[\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ) ausgewählt werden. Auf prinzipiell gleichem Wege sind auch metallorganische Derivate zugänglich (Gl. 1–3).

Eine weitere Möglichkeit bietet die Addition von Halogenid-Ionen an den Schwefel koordinierter Thionitrosyl-Gruppen in dem dikationischen Komplex 6<sup>7)</sup>. 6 wurde erstmals dargestellt durch  $\text{F}^-$ -Abstraktion aus dem koordinierten 1 in 4a<sup>8)</sup>; 4c und 4d sind auch zugänglich aus 4a über den Halogen-Austausch mit  $\text{SiX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>7)</sup> (Gl. 4).



Nucleophiler Ersatz des Schwefelgebundenen Fluors in 4a mit Silylaminen führt zu Thiazylamid-Komplexen<sup>9)</sup>. Diese wenigen Beispiele lassen für das koordinierte Thiazylfluorid eine umfangreiche Folgechemie erwarten, eine metallorganische Thionitrosyl- und Thiazyl-Chemie sollte darüber entwickelt werden können.

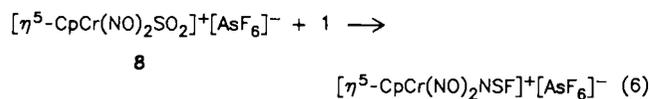
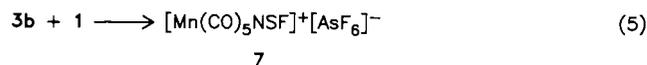
In der jüngeren Zeit ist von anderen Arbeitsgruppen auf  $(\text{NSCl})_3$  und andere chlorierte SN-Heterocyclen als Thiazylchlorid-Quelle für die Synthese von „Thiazylchlorid“- (bzw. „Chlorsulfenylnitren“-)Komplexen zurückgegriffen worden<sup>10,11)</sup>, in einigen Fällen waren auch über  $(\text{NSCl})_3$  oder  $\text{S}_4\text{N}_4$  Thionitrosyl-Komplexe erhältlich<sup>12,13)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich Thiazylfluorid in die unterschiedlichsten metallorganischen Komplexe einführen läßt und daß sich analog Gl. 4 durch  $\text{F}^-$ -

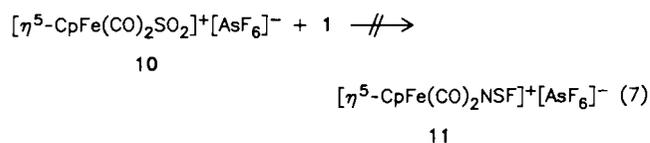
Abstraktion dikationische Thionitrosyl-Komplexe erhalten lassen.

### Ergebnisse und Diskussion

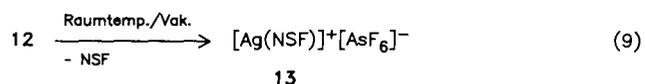
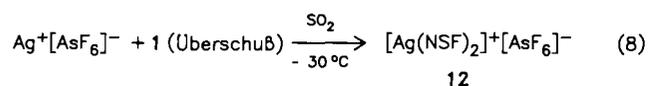
Als einziger metallorganischer Thiazylfluorid-Komplex ist bisher nur **4a** beschrieben. Auf analogem Wege sind auch die Mangan- und Chrom-Komplexe **7** und **9** zugänglich (Gl. 5, 6).



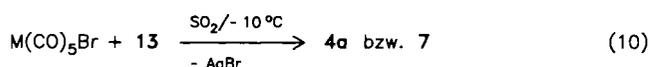
Anwendbar ist diese Methode nur auf  $SO_2$ -Komplexe mit schwach gebundenem Liganden (**3a** und **3b** verlieren  $SO_2$  unter Vakuum bereits bei Raumtemperatur<sup>14</sup>, **8** ist nicht in reiner Form isolierbar). Bei **10**<sup>15</sup> versagt diese Methode, der durch starke  $d_\pi(Fe) \rightarrow b_1(SO_2)$ -Wechselwirkung gebundene Ligand ist durch den  $\sigma$ -Donor **1** unter milden Bedingungen ( $T \leq$  Raumtemperatur) nicht verdrängbar (Gl. 7). Bereits unter diesen Bedingungen zersetzt sich **1** rasch.



Besonders geeignet für die Übertragung des Thiazylfluorids **1** sind die seit einiger Zeit in unserem Arbeitskreis bekannten Silberthiazylfluorid-Komplexe  $[Ag(NSF)]^+[MF_6]^-$  ( $M = P, As, Sb$ ) bzw.  $[Ag(NSF)]^+[BF_4]^-$ <sup>6</sup>, die analog Gl. 1 dargestellt werden können (Gl. 8, 9).



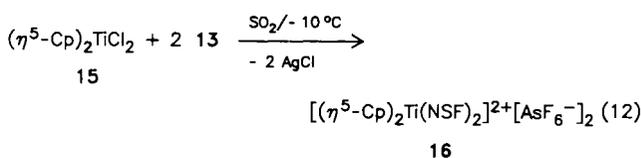
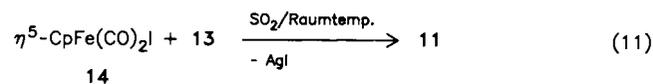
In **13** ist **1** auch bei Raumtemp. unbegrenzt haltbar. Rhenium- und Manganpentacarbonylbromid setzen sich mit **13** bei  $-10^\circ C$  in flüssigem  $SO_2$  glatt zu den gewünschten Thiazylfluorid-Komplexen **4a** bzw. **7** um (Gl. 10).



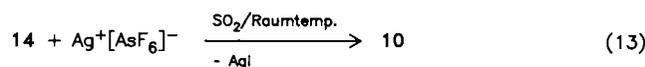
$M = Re, Mn$

Auf diesem Wege gelingt auch die Synthese des nach Gl. 7 nicht zugänglichen Eisen-Komplexes **11**. Problemlos lassen sich in **15** die beiden Halogen-Liganden unter Bildung des dikationischen Bis(thiazylfluorid)-Komplexes **16** austauschen. Diese wenigen Beispiele lassen erwarten, daß über **13**

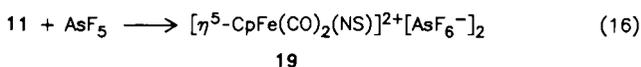
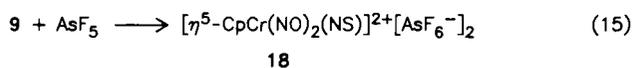
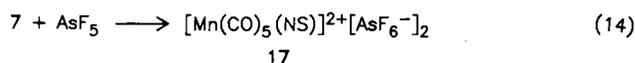
eine Vielzahl metallorganischer Thiazylfluorid-Komplexe zugänglich sein wird (Gl. 11, 12).



**10**, das sich aus **14** und  $AgAsF_6$  gemäß Gl. 13 bildet, kann in der Umsetzung nach Gl. 11 kein Zwischenprodukt sein, da es nach Gl. 7 nicht mit **1** reagiert. Bei den Reaktionen nach Gl. 10, 11 und 12 tritt demnach intermediär kein freies **1** auf, die Übertragung von **1** sollte nach einem Mehrzentrenmechanismus ablaufen.



In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, daß einige metallorganische Thionitrosyl-Komplexe über  $[NS]^+[AsF_6]^-$  zugänglich sind<sup>16</sup>. Die Fluorid-Ionen-Abstraktion mit Hilfe von  $AsF_5$  aus komplexgebundenem **1** analog Gl. 4 scheint eine wesentlich allgemeiner anwendbare Methode zu sein (Gl. 14–16).



Während **19** bereits über  $[NS]^+[AsF_6]^-$  dargestellt wurde<sup>16</sup>, konnten **17** und **18** erstmals auf diesem Wege in reiner Form erhalten werden.

### Spektroskopische Untersuchungen an Thiazyl- und Thionitrosyl-Kationen

Eindeutig lassen sich die Thiazylfluorid-Komplexe mit Hilfe der  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie charakterisieren,  $\delta^{19}F$  von NSF liegt im Bereich 200–220 ppm. Verglichen mit dem freien Liganden ( $\delta^{19}F = 234$  ppm<sup>17,18</sup>) tritt nur eine geringe Hochfeldverschiebung ein. In den IR-Spektren zeigt der NSF-Ligand keine besonders charakteristischen Banden. Nach Untersuchungen von Ahlrichs et al.<sup>3</sup> wird erwartet, daß NSF als  $\sigma$ -Donor fungiert, daß die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit gering ist, daß die Anknüpfung an kationische Metallzentren zu einer Stabilisierung der NS-Bindung führt. Daraus wird erwartet, daß sich die NS-Valenzschwingung – im Vergleich zum freien Liganden [ $\tilde{\nu}_{SN} = 1362$  cm<sup>-1</sup>

(gasförmig)<sup>17)</sup> – nach höheren Wellenzahlen verschiebt. In den hier dargestellten Komplexen können schwache Banden bei 1366–1377 cm<sup>-1</sup> versuchsweise dieser Schwingung zugeordnet werden;  $\tilde{\nu}_{\text{SF}}$  (im freien Liganden bei 641 cm<sup>-1</sup>) zeigt sich als Schulter von  $\tilde{\nu}_3(\text{AsF}_6)$  bei 640–650 cm<sup>-1</sup>. Den Einfluß von **1** – im Vergleich zum isoelektronischen SO<sub>2</sub> – auf die CO-Valenzschwingungen zeigt Tab. 1.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen in isoelektronischen SO<sub>2</sub>- und NSF-Komplexen

	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
[Re(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>3a</b> )	2177 w, 2059 vs, 2025 s	14)
[Re(CO) <sub>5</sub> NSF] <sup>+</sup> ( <b>4a</b> )	2174 w, 2048 vs	8)
[Mn(CO) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>3b</b> )	2167 vw, 2061 vs, 2040 s	14)
[Mn(CO) <sub>5</sub> NSF] <sup>+</sup> ( <b>7</b> )	2166 w, 2072 vs	diese Arbeit
[CpFe(CO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>10</b> )	2114 vs, 2080 vs	15)
[CpFe(CO) <sub>2</sub> NSF] <sup>+</sup> ( <b>11</b> )	2098 s, 2055 s	diese Arbeit

Gut erklärbar sind die Verhältnisse bei den Eisen-Komplexen **10** und **11**. Die theoretischen<sup>19)</sup> und die Strukturuntersuchungen<sup>15)</sup> an **10** zeigen, daß in diesem Komplex eine starke Fe(d<sub>π</sub>)→SO<sub>2</sub>(b<sub>1</sub>)-Wechselwirkung vorliegt. Daraus resultiert einerseits eine relativ große thermische Stabilität, andererseits ist SO<sub>2</sub> nur schwer durch Nucleophile substituierbar. Die CO-Valenzschwingung in **11** mit dem schwächeren π-Akzeptor und stärkeren σ-Donator **1** liegen bei deutlich tieferen Wellenzahlen.

Im Gegensatz zu den Thiazylfluorid-Komplexen zeigen die Thionitrosyl-Derivate im IR-Spektrum eine charakteristische starke Bande für  $\tilde{\nu}_{\text{SN}}$ , in den von uns untersuchten dikationischen Vertretern wird diese bei 1356–1388 cm<sup>-1</sup> gefunden. Sie liegt hier wesentlich höher als in den von anderen Arbeitsgruppen untersuchten neutralen Derivaten<sup>11,12,20)</sup>, entsprechend der reduzierten π-Donorfähigkeit der Zentralatome in den von uns untersuchten Komplexen<sup>21)</sup>. In der Reihe der isoelektronischen Spezies (η<sup>5</sup>-Cp)Cr(CO)<sub>2</sub>(NS) (1154 cm<sup>-1</sup>)<sup>22,23)</sup>, [(η<sup>5</sup>-Cp)Cr(CO)(NO)(NS)]<sup>+</sup> (1243 cm<sup>-1</sup>)<sup>23)</sup> und [(η<sup>5</sup>-Cp)Cr(NO)<sub>2</sub>(NS)]<sup>2+</sup> (1356 cm<sup>-1</sup>) führt der stufenweise Ersatz von CO durch [NO]<sup>+</sup> jeweils zu einer Verschiebung um etwa 100 cm<sup>-1</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimenteller Teil**

Die Ausgangsverbindungen [M(CO)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 14), [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(NO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 15), [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 15), NSF<sup>24)</sup>, [Ag(NSF)]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 6), AsF<sub>5</sub><sup>25)</sup>, Mn(CO)<sub>5</sub>Br<sup>26)</sup>, (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub><sup>27)</sup>, (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(NO)<sub>2</sub>Cl<sup>28)</sup> und (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub><sup>29)</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Als Lösungsmittel wurde für alle Umsetzungen über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei Raumtemp. aufbewahrtes SO<sub>2</sub> eingesetzt. Als Reaktionsgefäß diente die von uns entwickelte druckfeste Schlenk-Apparatur<sup>15)</sup>. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR: Nicolet 50 DX FT-IR, Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten. – <sup>19</sup>F-NMR: Bruker AW 80, 10–30proz. Lösungen in SO<sub>2</sub> mit CCl<sub>3</sub>F als externem Standard. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

*Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Thiazylfluorid-Komplexen*

*Methode A: Umsetzung von SO<sub>2</sub>-Komplexen mit NSF:* Zu 3–5 mmol des entsprechenden SO<sub>2</sub>-Komplexes werden bei –196°C in eine Vak.-Apparatur 10 ml SO<sub>2</sub> und ein geringer Überschuß an NSF kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf –30 bis –10°C erwärmt und 1–2 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges NSF bei –30°C i. Ölpumpenvak. entfernt; zurück bleiben die entsprechenden NSF-Komplexe **4a**, **7** und **9** in nahezu quantitativer Ausbeute.

*Methode B: Übergangsmetallhalogenid und [Ag(NSF)]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (13):* In die druckfeste Schlenk-Apparatur mit Fritte wird zu 1–3 mmol des entsprechenden Übergangsmetallhalogenids die exakt stöchiometrische Menge an **13** gegeben, 5 ml SO<sub>2</sub> werden hinzukondensiert, und die Reaktionsmischung wird 2–3 h bei –10°C gerührt. Ausgefällenes Silberhalogenid wird über die Fritte abfiltriert, der Rückstand mehrere Male mit zurückkondensiertem SO<sub>2</sub> gewaschen. Die isolierten Ausb. liegen bei 70 bis 90%.

*Pentacarbonyl(thiazylfluorid)rhenium(I)-hexafluoroarsenat (4a):* Die Darstellung nach Methode A wurde von uns bereits beschrieben<sup>8)</sup>. Nach Methode B wird **4a** mit 74% Ausb. isoliert. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2176 cm<sup>-1</sup> w, 2048 vs, 1375 w, 1342 w, 702 vs, 677 sh, 650 m, 575 s, 544 sh, 430 w, 397 s.

*Pentacarbonyl(thiazylfluorid)mangan(I)-hexafluoroarsenat (7):* Nach Methode A wird **7** in quant. Ausb. gebildet, nach Methode B in 80proz. Ausb. isoliert. **7** ist ein brauner Festkörper, Zers.-P. 96°C. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2209 cm<sup>-1</sup> vw, 2166 w, 2085 vs, 1377 w, 705 vs, 679 m, 658 m, 619 s, 426 sh, 397 vs.

C<sub>5</sub>AsF<sub>7</sub>MnNO<sub>5</sub>S (448.97) Ber. C 13.38 N 3.12  
Gef. C 13.48 N 3.13

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thiazylfluorid)eisen(II)-hexafluoroarsenat (11)* bildet sich auch bei Temp. > 0°C nicht nach Methode A; nach Methode B wird **11** in 88proz. Ausb. als brauner Festkörper isoliert, Zers.-P. 65°C. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3125 cm<sup>-1</sup> m, 2162 w, 2089 s, 2050 s, 2029 sh, 1423 m, 1375 m, 1338 m, 870 w, 700 vs, 639 m, 579 m, 557 s, 523 m, 448 w, 397 vs.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>AsF<sub>7</sub>FeNO<sub>2</sub>S (430.95) Ber. C 19.51 H 1.17 N 3.25 S 7.44  
Gef. C 19.13 H 1.21 N 3.43 S 7.69

*Cyclopentadienyl(dinitrosyl)(thiazylfluorid)chrom(II)-hexafluoroarsenat (9):* Nach Methode A wird **9** in quant. Ausb. gebildet, nach Methode B in 83proz. Ausb. als rotbrauner Festkörper isoliert, Zers.-P. 78°C. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3121 cm<sup>-1</sup> m, 1940 w, 1844 vs, 1744 vs, 1427 m, 1364 w, 1348 w, 1261 w, 856 m, 700 vs, 667 s, 660 s, 631 m, 600 m, 590 sh, 519 w, 488 w, 395 vs.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>AsCrF<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (431.09) Ber. C 13.93 H 1.17 N 9.75  
Gef. C 14.50 H 1.29 N 9.62

*Dicyclopentadienyl(dithiazylfluorid)titan(IV)-bis(hexafluoroarsenat) (16):* Nach Methode B wird **16** in 78proz. Ausb. als dunkelbrauner Festkörper isoliert, Zers.-P. 66°C. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3127 cm<sup>-1</sup> m, 1443 m, 1375 m, 1333 w, 1028 w, 854 m, 739 sh, 704 vs, 679 sh, 565 m, 528 sh, 397 vs.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>As<sub>2</sub>F<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ti (686.04) Ber. C 17.51 H 1.47 N 4.08  
Gef. C 17.45 H 1.57 N 4.06

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Thionitrosyl-Komplexen:* Zu 1–3 mmol des entsprechenden Thiazylfluorid-Komplexes werden bei –196°C 5–10 ml SO<sub>2</sub> und die stöchiometrische Menge AsF<sub>5</sub> hinzukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 1–2 h bei –30°C gerührt, danach werden Lösungsmittel und flüchtige Produkte i. Ölpumpenvak. entfernt. Mit Ausnahme des Chrom-Komplexes sind alle hier dargestellten Thionitrosyl-Deri-

vate in SO<sub>2</sub> nahezu unlöslich. Nach dem Waschen mit SO<sub>2</sub> verbleiben die entsprechenden Salze in analysenreiner Form in fast quant. Ausb.

*Pentacarbonyl(thionitrosyl)rhenium(I)-bis(hexafluoroarsenat)* (**6**): Die Verbindung wurde von uns bereits beschrieben<sup>8)</sup>. — IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu} = 2220 \text{ cm}^{-1}$  s, 2200 w, 2178 sh, 2159 vs, 2062 sh, 2038 w, 2020 sh, 1375 vs, 700 vs, 592 m, 575 w, 522 m, 488 w, 392 vs.

*Pentacarbonyl(thionitrosyl)mangan(I)-bis(hexafluoroarsenat)* (**17**) wird als rosafarbener Festkörper in nahezu quant. Ausb. isoliert. — IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu} = 2209 \text{ cm}^{-1}$  m, 2172 vs, 2133 w, 2099 w, 2081 w, 1379 s, 706 vs, 582 sh, 573 m, 482 w, 397 vs.

C<sub>5</sub>As<sub>2</sub>F<sub>12</sub>MnNO<sub>5</sub>S (618.89) Ber. C 9.70 N 2.26  
Gef. C 9.53 N 2.29

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl(dinitrosyl)(thionitrosyl)chrom(II)-bis(hexafluoroarsenat) (**18**): Aus **9** und AsF<sub>5</sub> bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus der **18** als grüner Festkörper isoliert wird, Zers.-P. 132°C. — IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu} = 3125 \text{ cm}^{-1}$  m, 2014 w, 1941 vs, 1877 vs, 1748 m, 1427 m, 1356 vs, 1115 m, 1020 w, 866 m, 714 sh, 700 vs, 678 sh, 596 s, 499 m, 395 vs.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>As<sub>2</sub>CrF<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (601.00) Ber. C 9.99 H 0.84 N 6.99  
Gef. C 10.04 H 0.93 N 6.97

*Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(thionitrosyl)eisen(II)-bis(hexafluoroarsenat)* (**19**) wird aus **11** und AsF<sub>5</sub> in 93proz. Ausb. isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Lit.<sup>16)</sup> überein.

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 18820-63-8 / **3b**: 55853-06-0 / **4a**: 84303-51-5 / **6**: 84303-53-7 / **7**: 120417-71-2 / **8**: 84724-22-1 / **9**: 120417-73-4 / **10**: 84724-20-9 / **11**: 120417-75-6 / **12**: 120417-77-8 / **13**: 120417-79-0 / **14**: 12078-28-3 / **15**: 1271-19-8 / **16**: 120417-81-4 / **17**: 120417-83-6 / **18**: 120417-85-8 / **19**: 95217-87-1 / Re(CO)<sub>5</sub>Br: 14220-21-4 / Mn(CO)<sub>5</sub>Br: 14516-54-2 / ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(NO)<sub>2</sub>Cl: 12071-51-1 / AsF<sub>5</sub>: 7784-36-3 / Ag<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 12005-82-2

<sup>1)</sup> O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* **42** (1955) 44; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279** (1955) 28; O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1523.

- <sup>2)</sup> H. J. Emeleus, R. J. Poulét, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971/72) 23.  
<sup>3)</sup> C. Zirz, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 26.  
<sup>4)</sup> B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **91** (1971) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 231; G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1191.  
<sup>5)</sup> G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 195.  
<sup>6)</sup> R. Mews et al., Veröffentlichung in Vorbereitung.  
<sup>7)</sup> G. Hartmann, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 343.  
<sup>8)</sup> R. Mews, C. S. Liu, *Angew. Chem.* **95** (1983) 156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 158.  
<sup>9)</sup> G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **95** (1983) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 723; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 945.  
<sup>10)</sup> R. Figge, U. Patt-Siebel, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558** (1988) 107 und dort zitierte Lit.  
<sup>11)</sup> Übersicht: K. Dehnicke, U. Müller, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 213.  
<sup>12)</sup> Übersicht: P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron* **5** (1986) 607; T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* **5** (1986) 1661.  
<sup>13)</sup> J. Anhaus, Z. A. Siddigi, H. W. Roesky, J. W. Bats, Y. Elermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 740.  
<sup>14)</sup> R. Mews, *Angew. Chem.* **87** (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 640.  
<sup>15)</sup> G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.  
<sup>16)</sup> G. Hartmann, R. Mews, *Angew. Chem.* **97** (1985) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 202.  
<sup>17)</sup> H. H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **307** (1961) 328.  
<sup>18)</sup> R. Appel, E. Laßmann, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2246.  
<sup>19)</sup> B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. G. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 585.  
<sup>20)</sup> Übersicht: H. W. Roesky, K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **26** (1983) 337.  
<sup>21)</sup> Vergl. Diskussion bei: M. Herberhold, P. D. Smith, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 79.  
<sup>22)</sup> T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 1036; B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2247.  
<sup>23)</sup> T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3548.  
<sup>24)</sup> R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 16.  
<sup>25)</sup> F. Seel, O. Detmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301** (1959) 113.  
<sup>26)</sup> E. W. Abel, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1501.  
<sup>27)</sup> T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2** (1956) 38.  
<sup>28)</sup> E. O. Fischer, P. Kuzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317** (1962) 226.  
<sup>29)</sup> J. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4281.