

Preliminary communication

ISOCYANID- UND HETEROALLEN-VERBRÜCKTE METALLKOMPLEXE

V*. μ_3 -CS₂-KOMPLEXE

HERIBERT STOLZENBERG und WOLF PETER FEHLHAMMER*

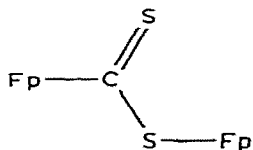
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
 D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Mai 1982)

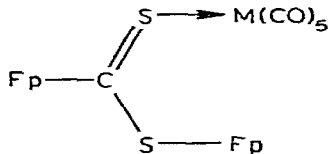
Summary

Stepwise metallation of CS₂ gives trinuclear complexes containing the novel μ_3 -CS₂ bridging mode.

Reaktionen von Kohlenstoffdisulfid mit Metallverbindungen führen unter den üblichen forcierten Bedingungen zur Fragmentierung des Heteroallens, an die sich komplizierte Umlagerungs- und Aggregations-Prozesse anschliessen können [2]. Dagegen eröffnet die schonende stufenweise Metallierung von CS₂ einen systematischen Zugang zu Komplexen mit intakten μ_2 - [3,4] und jetzt auch μ_3 -CS₂-Brücken, wie sie bislang unseres Wissens unbekannt waren. In Erweiterung unseres Synthesekonzepts {basisches Metall/Heteroallen/Elektrophil} [5] setzen wir die Primäraddukte aus CS₂ und den supernucleophilen Komponenten Pt(PPh₃)₃ oder [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂]⁻ (Fp⁻) mit Lewis-aciden Metallverbindungen um. Unter den resultierenden Metallodithiocarboxylato-Metallkomplexen verfügt lediglich Ellis' Verbindung (I) [6] über ein noch koordinationsfähiges Schwefelatom und bildet dementsprechend mit photolytisch erzeugtem M(CO)₅THF (M = Cr, W) die roten, stabilen Neutralkomplexe II.



(I)



(IIa, M = Cr; IIb, M = W)

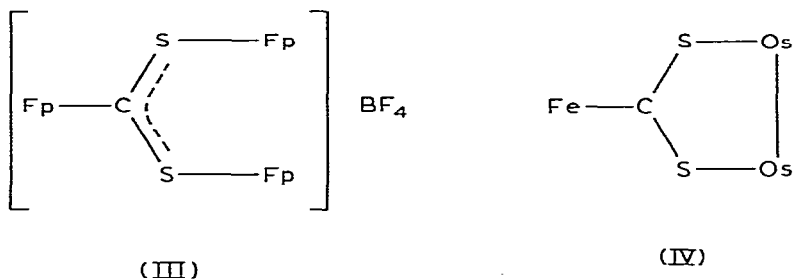
*IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1
ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE II UND III

Verbindung	Ausbeute (%)	Fp. (Zers.) (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Cr	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm) δ (Cp) (CDCl ₃)
			C	H	S	Fe			
IIa	63	118-122	38.47 (38.61)	1.51 (1.62)	10.27 (10.31)	17.50 (17.95)	8.22 (8.36)	ν(CO)(CH ₂ Cl) ₂ ^a 2057st ^a , 2033Sch, 962st 2022sst, 1988sst, 768m 1929sst ^a , 1898st ^a	4.98 ^b
IIb	75	132-137	31.76 (31.86)	1.39 (1.34)				2062st ^a , 2033Sch, 944st 2022sst, 1990sst, 772m 1980Sch, 1925sst ^a , 1893st ^a	5.03 ^b
III	72	ab 85	38.36 (38.08)	2.24 (2.18)	8.91 (9.24)	23.20 (24.15)		2047sst, 2038Sch, 917m 1996sst, 790s	5.11(5H) 5.28(10H)

^a Banden des M(CO)₂-Fragmentes ([A₁], [E]₁, [A'₁]). ^b Zwei Resonanzlinien, die nur um ca. 1 Hz auseinander liegen.

Durch sukzessive Kombination von $\{\text{NaFp}/\text{CS}_2/\text{FpI}$ und $\text{FpBF}_4\}$ lässt sich auch das, allerdings labilere, symmetrisch-trimetallierte schwarzbraune III erhalten. Seine analytischen und spektroskopischen Daten (Tab. 1) unterscheiden es klar vom ebenfalls neu synthetisierten $[(\mu_3\text{-CS}_3)\text{Fp}_3]\text{BF}_4$ [7]. Wie ähnlich sich Carben- und Schwefel-Liganden in ihren elektronischen Eigenschaften sein können, kommt einmal mehr in den charakteristisch langwelligen $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ - und $-\text{[A}'_1]$ -Absorptionen des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gerüsts von II [8] und noch stärker in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe I–III zum Ausdruck, die praktisch identische bzw. nur geringfügig verschiedene chemische Umgebungen für die unterschiedlich gebundenen Fp-Gruppen anzeigen (Tab. 1).



Versuche, das in Substanz bisher nicht gefasste $[\text{FpCS}_2]^-$ in Form eines S,S' -Bis(pentacarbonylchrom)-Adduktes zu isolieren, blieben erfolglos. Ebenso wenig gelang es, aus $\text{FpC}(\text{S})\text{SH}$ [7] und $\text{Os}_3(\text{NCMe})_2(\text{CO})_{10}$ einen $\mu_3\text{-CS}_2$ -Komplex mit dem Strukturelement IV aufzubauen, für das in $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{OC})_{10}(\text{H})\text{Os}_3(\mu_3\text{-CO}_2)\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]$ [9], $(\mu\text{-S}_2\text{CH})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [10] und $(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [11] vergleichbare Vorbilder existieren.

Dank

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

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und W. Kehr, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 327.
- 2 P.V. Broadhurst, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 140 und dort zit. Lit.
- 3 T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean und P. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2976 und dort zit. Lit.
- 4 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L151.
- 5 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, 224 (1982) 153 und dort zit. Lit.
- 6 J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
- 7 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in Vorbereitung.
- 8 E. Lindner und W. Nagel, *Z. Naturforsch. B.* 32 (1977) 1116.
- 9 C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.C. Malatesta, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1358.
- 10 R.D. Adams und J.P. Selegue, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 223.
- 11 E.G. Bryan, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1328.