

ÜBERGANGSMETALL-THIOKETEN-KOMPLEXE

V *. DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON THIOKETEN-COBALT-KOMPLEXEN

DETLEV WORMSBÄCHER, RONALD DREWS, FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. März 1984)

Summary

The stable thioketenes I react with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to form the dinuclear complexes $(\text{thioketene})_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (II). The structure of such a complex (IIa) has been determined by X-ray diffraction. The reaction of thioketenes I with $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ gives a mixture of $(\text{thioketene})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (V) and $(\text{thioketene})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2$ (VI) complexes. Complexes VI are also formed by the reaction of $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ with thioketenes I. The displacement of CO from V by phosphanes yields $(\text{thioketene})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PR}_3)$ (VII) complexes which can be methylated with CH_3I to give $(\text{thioketene-SCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PR}_3)^+\text{I}^-$ (VIII) salts. The structures of all the types of complexes VI and VIII have been determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Die stabilen Thioketene I reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Bildung der zweikernigen Komplexe $(\text{Thioketen})_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (II). Die Struktur eines solchen Komplexes (IIa) wurde röntgenographisch bestimmt. Die Reaktion der Thioketene I mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ führt zu einer Mischung der Komplexe $(\text{Thioketen})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (V) und $(\text{Thioketen})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2$ (VI). Die Komplexe VI bilden sich auch bei der Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit den Thioketenen I. Ersatz des CO's in V durch Phosphane führt zu den Komplexen $(\text{Thioketen})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PR}_3)$ (VII), die mit CH_3I methyliert werden können, wobei sich die Salze $(\text{Thioketen-SCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PR}_3)^+\text{I}^-$ (VIII) bilden. Die Struktur je eines Komplexes vom Typ VI und VIII wurde röntgenographisch bestimmt.

* Teil IV siehe Ref. 1.

Einleitung

Seit der Synthese des ersten Übergangsmetall-CS₂-Komplexes im Jahre 1967 [2] hat sich die Koordinationschemie dieses Heteroallens rasch entwickelt, so dass heute bereits mehr als einhundert CS₂-Metallkomplexe in der Literatur verzeichnet sind (vgl. Übersichtsarbeiten [3,4]). Demgegenüber sind die Ligandeneigenschaften strukturell verwandter Heteroallene, z.B. von O=C=S, Se=C=S, R₂C=C=S etc. weit weniger gut untersucht [4].

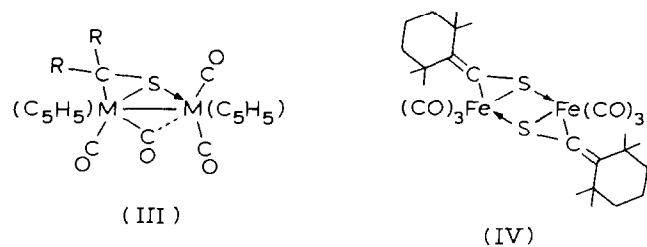
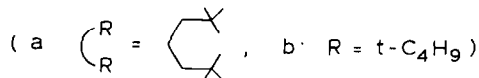
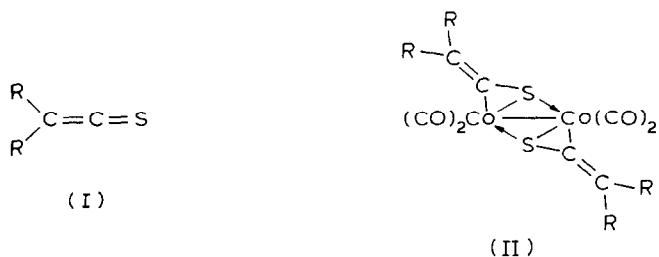
Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit von Thioketenen (I) näher zu untersuchen [1,5,6]. Zwar sind die meisten Thioketene thermolabil und dimerisieren schnell [7], jedoch lässt sich eine Stabilisierung des Heteroallensystems durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste R erreichen [8]. So sind z.B. die Dialkylthioketene Ia und Ib bis über 100 °C stabil und ermöglichen damit eine eingehendere Untersuchung dieser Substanzklasse.

Über Synthese und Struktur von Carbonyl-Eisen-Komplexen stabiler Alkylthioketene haben wir vor einiger Zeit berichtet [5]. In der vorliegenden Veröffentlichung werden ein- und zweikernige Thioketen-Cobalt-Komplexe beschrieben, die sich aus Co₂(CO)₈, (C₅H₅)Co(CO)₂, (C₅H₅)Co(C₂H₄)₂ und den Thioketenen Ia und Ib bilden.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Umsetzungen mit Co₂(CO)₈

Beide Thioketene Ia und Ib reagieren mit Co₂(CO)₈ in n-Hexan schon bei Raumtemperatur unter lebhafter CO-Entwicklung zu den tiefgrünen zweikernigen Komplexen II. Die Struktur von IIa wurde röntgenographisch bestimmt. Beide Thioketenliganden sind sowohl η²(CS)- als auch η¹(S)-koordiniert und überbrücken die Co-Co-Bindung. Eine ähnliche S,S,C-Koordination einer CS-Gruppierung wurde



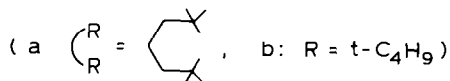
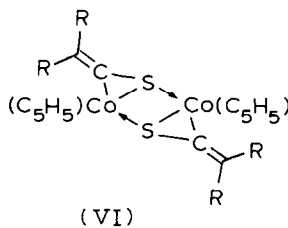
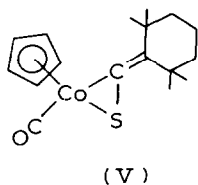
in den Molybdän- und Wolfram-Thioketon-Komplexen III und im Thioketon-Komplex IV beobachtet [5,9].

Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Komplexe II erscheinen bei recht hohen Wellenzahlen (zwei starke Banden bei 2046 und 2021 cm^{-1} ; zwei schwächere Banden bei 2064 und 2009 cm^{-1} (n-Hexan)), was auf die guten π -Akzeptoreigenschaften der η^2 -koordinierten CS-Gruppe hinweist. Wie stets bei einer CS-Koordination des Thioketens wird die für die $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung charakteristische Bande um 1750 cm^{-1} nicht mehr beobachtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vier (IIa) bzw. zwei (IIb) Singulets für die Methylgruppen. In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man aufgrund der dihapto-gebundenen $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe eine charakteristische Hochfeldverschiebung des Thiocarbonylkohlenstoffatoms um mehr als 110 ppm im Vergleich zum freien Liganden [10] ($\delta(\text{CS})$ 153.4 (IIa); 151.7 ppm (IIb)). Parallel dazu wird das Signal des terminalen Thioketen-C-Atoms um ca. 45 ppm zu tieferem Feld verschoben (141.9 (IIa), 143.4 ppm (IIb)), wodurch die extreme Hochfeldlage [10] dieses C-Atoms im freien Liganden aufgehoben wird. ^{13}C -NMR-Signale für die Metall-CO-Gruppen sind nur bei tieferen Temperaturen zu beobachten und erscheinen als breite Resonanzen bei 194.5 und 206.2 ppm (IIa) bzw. 195.5 und 206.1 ppm (IIb).

Umsetzungen mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$

1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (Ia) reagiert mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ in siedendem n-Hexan unter Substitution einer CO-Gruppe zu der einkernigen Verbindung V.



Daneben entsteht der Zweikernkomplex VIa, der jedoch besser durch Umsetzung von Ia mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zugänglich ist. Die Monocarbonyl-Verbindung V bildet sich bevorzugt unter milden Reaktionsbedingungen. Die Substanz ist thermolabil und dimerisiert leicht unter Abspaltung der CO-Gruppe zu VIa. Daher führt die Umsetzung von Ia mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ in siedendem Cyclohexan nur zu VIa.

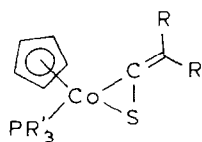
Im einkernigen Komplex V ist der Thioketen-Ligand dihapto über die CS-Gruppe an das Cobaltatom gebunden, was sich eindeutig aus den NMR-Spektren ersehen lässt.

So erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum drei Singulets (eines mit doppelter Intensität) für die CH_3 -Gruppen des Liganden. Eine S-koordinierte Verbindung würde lediglich zu zwei Methylsignalen führen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für das Thiocarbonylkohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung von 121 ppm ($\delta(\text{CS})$ 147.7 ppm), für das terminale C-Atom eine Tieffeldverschiebung von 38 ppm (δ 134.1 ppm), was ebenfalls die $\eta^2(\text{CS})$ -Koordination des Liganden belegt. Das IR-Spektrum weist erwartungsgemäss nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande auf (2033 cm^{-1})

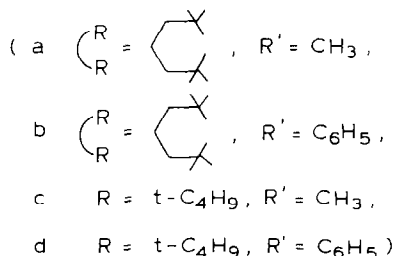
und zeigt keine Absorption um 1750 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$), wie sie für eine S-koordinierte Verbindung charakteristisch wäre [6].

Die CO-Gruppe der Verbindung V kann durch tertiäre Phosphane (z.B. $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) substituiert werden. Dabei bilden sich die $\eta^2(\text{CS})$ -gebundenen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Thioketen})\text{PR}_3$ -Komplexe VIIa und VIIb.

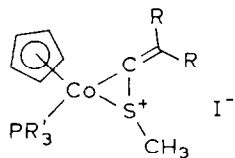
Auch durch Spaltung der zweikernigen Verbindungen VI mit Phosphanen lassen sich die Komplexe VII gewinnen. VIIa und VIIc sind auch durch Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ mit den Thioketenen I zugänglich.



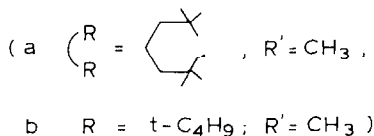
(VII)



VIIa ist bereits vor einiger Zeit von Werner synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden [11]. Die Methylierung von VIIa und VIIc mit Methyljodid in Ether führt zu den kationischen Komplexen VIII. Auch



(VIII)



diese Reaktion wurde schon kurz von Werner erwähnt, für das methylierte Produkt VIII jedoch eine falsche Struktur postuliert [4]. Der exakte Bau der Produkte VIII wurde von uns röntgenographisch (Strukturbestimmung von VIIIb) bestimmt. Im Vergleich zu den Neutralkomplexen VIIa und VIIc findet man in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der kationischen Komplexe VIII deutliche Tieffeldverschiebungen für die Resonanzen der C_5H_5 -Ringe (um ca. 0.8 ppm) und der $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe (0.35 ppm), während die Signale des Thioketenliganden kaum beeinflusst werden. Die Elektronendichte am Cobaltatom wird also durch die Methylierung am Schwefelatom deutlich verringert.

Umsetzungen mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Die Thioketene Ia und Ib reagieren bei Raumtemperatur mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in n-Hexan unter lebhafter Ethylenentwicklung in quantitativer Ausbeute zu den tiefgrünen zweikernigen Komplexen VI.

Von VIa wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt. Es liegt eine sehr ähnliche S,S,C-Koordination der Thioketen-liganden wie in den Komplexen II vor. Dadurch gleichen sich z.B. die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von II und VI weitgehend. Im Vergleich zum freien Liganden wird für die Verbindungen VI wiederum die für die CS-Koordination typische starke Hochfeldverschiebung des Thiocarbonylkohlenstoffatoms von 110 ppm beobachtet ($\delta(\text{CS})$ 158.2 (VIa); 158.6 (VIb) ppm) sowie die

charakteristische Tieffeldverschiebung des terminalen Thioketen-C-Atoms von ca. 50 ppm (144.8 (VIa), 147.5 (VIb) ppm).

Tertiäre Phosphane werden von den Zweikernkomplexen VI unter Bildung der einkernigen Verbindungen VII addiert.

Röntgenographische Untersuchungen *

Tetracarbonyl-bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dibalt(Co-Co) (IIa)

Einkristalle von IIa konnten durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden (grüne Plättchen).

Kristalldaten: $C_{26}H_{36}Co_2O_4S_2$; Kristallgrösse $0.3 \times 0.25 \times 0.05$ mm. Monoklin, $P2_1/n$, a 1767.4(26), b 886.2(10), c 1989.6(36), β 115.46(6)°, V 3116×10^6 pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber})$ 1.404 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 13.7 cm⁻¹ **.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 2356 unabhängige, signifikante Reflexe ($F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, λ 70.926 pm, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Programmsystem SHELX [12]). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit dem Programmteil AFIX des Programmsystems SHELX berechnet (C-H Länge 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.08$). Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte gegen $R = 0.058$ (Einheitsgewichte).

Dicyclopentadienyl-bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dibalt (VIa)

Kristalle von VIa wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Pentanlösung erhalten (tiefgrüne Quader).

Kristalldaten: $C_{32}H_{46}Co_2S_2$; Kristallgrösse $0.4 \times 0.25 \times 0.2$ mm. Triklin, $P\bar{1}$, a 750.1(2), b 1392.8(6), c 1573.6(10) pm, α 101.77(4), β 90.08(4), γ 101.97(3)°, V 1644×10^6 pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber})$ 1.294 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 12.1 cm⁻¹.

Da nur Zwillingskristalle erhalten werden konnten, wurden die Reflexe von einem Zwillingsindividuum gemessen (Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer). Im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ wurden 2834 unabhängige, signifikante Reflexe ($F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung; $\theta/2\theta$ -Scan) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (C-H Länge 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.08$). Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte gegen $R = 0.097$ (Einheitsgewichte; Reflexe der Zwillingsenebene $hk0$ nicht berücksichtigt).

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter den Nr. CSD 50801, 50802, 50803 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummern, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

** Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten (siehe Exp. Teil) ergaben sich aussergewöhnlich hohe Standardabweichungen. Da der relative Fehler der Gitterkonstanten dennoch kleiner als 0.2% ist, wird die Genauigkeit der bestimmten Bindungslängen und -winkel hiervon praktisch nicht beeinflusst.

Diskussion der Molekülstrukturen von IIa und VIa

Die Atomkoordinaten von IIa und VIa finden sich in Tab. 1 und 2. In Tab. 3 sind über die beiden jeweiligen Molekülhälften gemittelte Bindungslängen aufgeführt. Figur 1 und 2 zeigen ORTEP-Darstellungen der Moleküle mit Angabe der Atomnummerierung.

Zentrales Strukturelement ist die in beiden Komplexen vorliegende Co_2S_2 -Einheit, die im Komplex VIa völlig eben ist, da das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt. Im Komplex IIa beträgt der Faltungswinkel entlang der Co-Co-Achse 114° . Die beiden Thioketen-Liganden sind von der Co_2S_2 -Einheit nach oben bzw. unten abgewinkelt (Winkel 98° für VIa; 118° für IIa (Winkel zwischen den Ebenen $\text{Co}(1)/(\text{Co}(2)/\text{S}(1)$ und $\text{Co}(1)/\text{S}(1)/\text{C}(13)$)). Dabei ergibt sich eine *trans*-Anordnung bei VIa (wegen der strengen C_2 -Eigensymmetrie des Moleküls) und eine *cis*-Anordnung bei IIa (das Molekül besitzt annähernd C_2 -Eigensymmetrie).

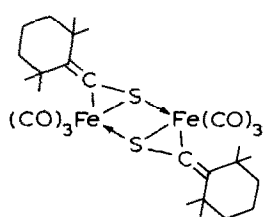
TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN VON IIa

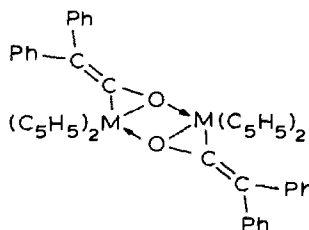
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co(1)	0.09804(7)	0.42644(15)	0.27929(6)
S(1)	0.09305(14)	0.22033(27)	0.33611(13)
C(11)	0.1217(6)	0.3825(12)	0.2026(5)
O(11)	0.1385(5)	0.3531(11)	0.1551(4)
C(12)	0.1307(6)	0.6207(12)	0.2999(5)
O(12)	0.1511(5)	0.7416(9)	0.3147(5)
C(13)	0.1872(5)	0.3108(10)	0.3594(5)
C(14)	0.2665(6)	0.2913(10)	0.4071(5)
C(15)	0.2914(6)	0.1719(11)	0.4706(5)
C(16)	0.3827(8)	0.1186(16)	0.4981(7)
C(17)	0.4455(7)	0.2397(18)	0.5080(8)
C(18)	0.4201(7)	0.3200(16)	0.4355(8)
C(19)	0.3347(5)	0.3993(12)	0.4048(5)
C(110)	0.3390(7)	0.5401(13)	0.4514(6)
C(111)	0.3164(6)	0.4488(14)	0.3272(6)
C(112)	0.2789(9)	0.2381(17)	0.5345(7)
C(113)	0.2389(8)	0.0303(15)	0.4454(8)
Co(2)	0.01763(7)	0.4164(14)	0.35070(6)
S(2)	-0.04483(14)	0.44574(28)	0.23051(12)
C(21)	-0.0500(6)	0.3284(11)	0.3857(5)
O(21)	-0.0906(5)	0.2731(9)	0.4097(4)
C(22)	0.0945(6)	0.5097(10)	0.4310(5)
O(22)	0.1442(4)	0.5679(9)	0.4811(4)
C(23)	-0.0533(5)	0.5824(10)	0.2879(4)
C(24)	-0.0877(5)	0.7168(10)	0.2818(4)
C(25)	-0.1241(6)	0.8020(11)	0.2052(5)
C(26)	-0.1936(9)	0.9173(16)	0.1991(7)
C(27)	-0.1752(10)	1.0115(16)	0.2649(6)
C(28)	-0.1594(6)	0.9110(12)	0.3304(6)
C(29)	-0.0846(5)	0.7988(9)	0.3507(4)
C(210)	-0.0027(6)	0.8877(11)	0.3892(5)
C(211)	-0.0907(6)	0.6931(11)	0.4076(5)
C(212)	-0.0545(9)	0.8795(19)	0.1948(8)
C(213)	-0.1693(10)	0.6955(16)	0.1393(6)

Der grundlegende Unterschied zwischen den Strukturen der beiden Komplexe besteht darin, dass in IIa eine Cobalt–Cobalt-Bindung vorliegt, was aus dem deutlich kürzeren Abstand zwischen den Metallatomen ersichtlich ist (Abstand Co–Co 240.5(2) pm in IIa; Abstand Co ··· Co 322.6(3) pm in VIa). Da die Co(CO)₂-Gruppe um ein Elektron ärmer ist als der Co(C₅H₅)-Rest, erreichen die Cobaltatome in IIa durch Ausbildung dieser Metall–Metall-Bindung die Edelgas-konfiguration. Der Schwefel–Schwefel-Abstand (315.3(5) pm für IIa; 306.4(6) pm für VIa) ist in beiden Komplexen annähernd gleich und deutet auf keine stärkere S–S-Wechselwirkung hin.

Komplex VIa besitzt eine ähnliche Struktur wie der isoelektronische Thioketen-Eisen-Komplex IV und Diphenylketen-Metall-Komplex IX (M = Ti, Zr) [5,13].



(IV)



(IX)

(M = Ti, Zr)

Auch in diesen Verbindungen sind die M₂S₂- bzw. M₂O₂-Einheiten eben und eine Metall–Metall-Bindung liegt nicht vor.

In beiden Komplexen IIa und VIa wird durch die η²-Koordination der CS-Gruppe das ursprünglich lineare Thioketensystem des Liganden abgewinkelt (138(1)°) wie es stets auch in den η²-koordinierten CS₂-Komplexen [3] und in den η²(CO)-koordinierten Diphenylketen-Komplexen [13] beobachtet wird. Verbunden mit der η²-Koordination ist ferner eine starke Aufweitung des CS-Abstandes (von 156.6(3) im freien Thioketen [14] auf 171.8(8) in IIa bzw. 175(1) pm in VIa) sowie eine geringfügige Verlängerung der C=C-Doppelbindung (128.7(3) pm im freien Thioketen [14], 132(1) pm in den Komplexen). Die gleichen Effekte beobachtet man für den η²-gebundenen CS₂-Liganden. So wird z.B. in der Verbindung (C₅H₅)Co(η²-CS₂)(PMe₃) die koordinierte Bindung auf 168(1) pm aufgeweitet (vgl. freies CS₂: 155.4(1) pm [15]), die freie CS-Bindung auf 160(1) pm; der Winkel SCS beträgt 141.2(7)° [16].

(2-t-Butyl-3,3-dimethyl-1-methylthio-1-butenylium)(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt-iodid (VIIIb)

Einkristalle von VIIIb wurden durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Komplexes in Aceton mit Pentan erhalten (rote Plättchen).

Kristalldaten: C₁₉H₃₅CoIPS; Kristallgröße 0.26 × 0.26 × 0.07 mm. Tetragonal, P4₂/c, a 1256.8(2), c 2839.9(7) pm, V 4486 × 10⁶ pm³, Z = 8, d(ber) 1.55 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 22.1 cm⁻¹.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 1337 unabhängige, signifikante Reflexe (F₀ ≥ 4σ(F₀); Mo-K_α-Strahlung, θ/2θ-Scan) im Bereich 4° ≤ 2θ ≤ 46° gemessen. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Programmsystem SHELX). Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Metho-

TABELLE 2
 ATOMKOORDINATEN VON VIa

Atom	x/a	y/b	z/c
Co(1)	0.6388(2)	0.0186(1)	0 0829(1)
S(1)	0.6632(4)	0.0351(3)	-0.0527(2)
C(11)	0.6546(18)	0.1375(10)	0.0322(8)
C(12)	0.6782(19)	0.2344(11)	0.0435(9)
C(13)	0.7810(22)	0.2959(11)	-0.0214(10)
C(14)	0.7143(29)	0.3921(14)	-0.0222(13)
C(15)	0.6947(31)	0.4542(15)	0.0674(13)
C(16)	0.5571(28)	0 3887(13)	0.1161(11)
C(17)	0.6223(26)	0 2943(12)	0.1304(10)
C(18)	0.7691(30)	0.2398(15)	-0.1140(12)
C(19)	0.9891(28)	0.3245(17)	0.0084(15)
C(110)	0.4515(31)	0.2290(13)	0 1650(13)
C(111)	0.7775(37)	0.3264(15)	0.2014(12)
C(112)	0.8923(14)	0.0589(9)	0.1492(9)
C(113)	0.7504(14)	0.0580(9)	0.2089(9)
C(114)	0.6428(14)	-0.0410(9)	0.1946(9)
C(115)	0.7182(14)	-0.1014(9)	0.1262(9)
C(116)	0.8724(14)	-0.0396(9)	0.0981(9)
Co(2)	0.1419(2)	0.0176(1)	0.4248(1)
S(2)	0.1607(5)	0.0352(3)	0.5671(2)
C(21)	0.1597(18)	0.1360(10)	0.5176(8)
C(22)	0.1848(20)	0.2338(11)	0.5408(9)
C(23)	0.2784(24)	0.2963(11)	0.6303(11)
C(24)	0.2018(62)	0.3875(21)	0.6645(17)
C(25)	0.1801(76)	0.4504(22)	0.5986(20)
C(26)	0.0668(59)	0.3879(19)	0.5234(18)
C(27)	0.1351(30)	0.2944(12)	0.4751(11)
C(28)	0.2712(33)	0.2365(15)	0.7033(11)
C(29)	0.4859(36)	0.3266(23)	0 6158(18)
C(210)	-0.0294(38)	0.2293(15)	0.4140(14)
C(211)	0.3009(46)	0.3293(21)	0.4211(17)
C(212)	0.3964(13)	0.0524(7)	0.3762(7)
C(213)	0.3680(13)	-0 0469(7)	0.3904(7)
C(214)	0.2135(13)	-0 1053(7)	0.3381(7)
C(215)	0.1464(13)	-0.0420(7)	0.2915(7)
C(216)	0.2594(13)	0.0555(7)	0.3150(7)

den (Programmsystem MULTAN [17]). Die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings wurden unter Annahme eines idealen Fünfrings verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (C–H Länge 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.08$). Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte gegen $R = 0.052$ ($R_w = 0.046$; Gewichtung gemäss $w = 1.3829/[\sigma^2(F) + 0.0004F^2]$).

Diskussion der Molekülstruktur von VIIIb

Die Atomkoordinaten von VIIIb finden sich in Tab. 4. In Tab. 5 sind wichtige Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Figur 3 zeigt eine ORTEP-Darstellung des komplexen Kations von VIIIb mit Angabe der Atomnummerierung.

TABELLE 3

GEMITTELTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON IIa UND VIa

Atome		Atome	
IIa ^a		VIa ^b	
Co(1)–Co(2)	240.5(2)	Co(1)···Co(1')	322.6(3)
Co(1)–S(1)	217.3(3)	Co(1)–S(1)	219.9(4)
Co(2)–S(1)	228.6(3)	Co(1)–S(1')	225.0(4)
Co(1)–C(13)	198.4(5)	Co(1)–C(11)	195.5(9)
S(1)–C(13)	171.8(8)	S(1)–C(11)	175(1)
C(13)–C(14)	132.1(8)	C(11)–C(12)	131(1)
C(14)–C(15/19)	155.4(8)	C(12)–C(13/17)	156(1)
Co–CO	179.7(6)	Co–C(Cp)	209.1(4)
C–O	113.1(8)	C(Cp)–C(Cp)	142(1)
Co(1)–S(1)–Co(2)	65.2(2)	Co(1)–S(1)–C(1')	92.9(4)
S(1)–Co(1)–S(2)	90.0(2)	S(1)–Co(1)–S(1')	87.1(3)
S(1)–C(13)–C(14)	137.8(5)	S(1)–C(11)–C(12)	138.0(8)

^a Abstände über die kristallographisch nicht äquivalenten Molekülhälften gemittelt. ^b Abstände über beide unabhängigen Moleküle gemittelt.

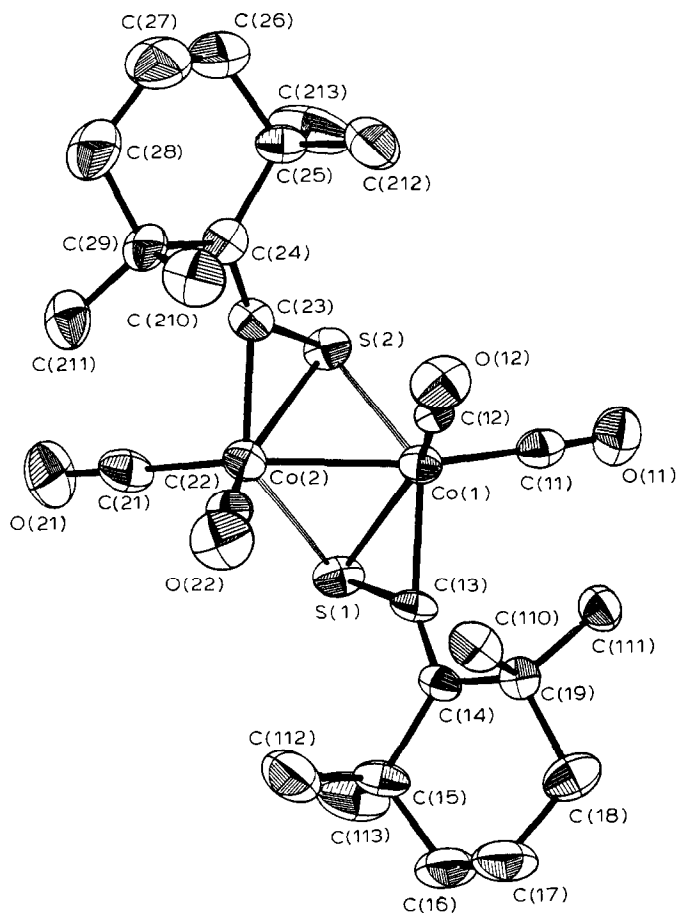


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von IIa.

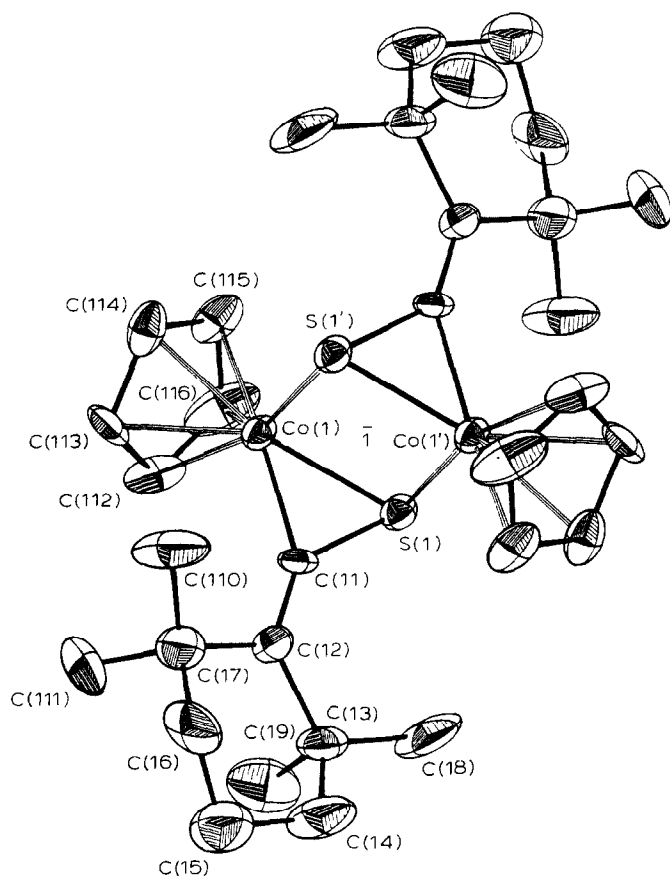


Fig. 2. ORTEP-Darstellung von VIa (abgebildet ist Molekül 1 von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit C_2 -Symmetrie).

Die Röntgenstrukturanalyse von VIIIb zeigt, dass die Verbindungen VIIa und VIIc durch Methyljodid am Schwefelatom methyliert werden. Dabei ändert sich die η^2 -Koordination der CS-Gruppe nicht. Im Vergleich zum Neutralkomplex VII [11] wird durch die S-Methylierung die CS-Bindung S–C(1) in VIIIb um 8 pm auf 178(1) pm aufgeweitet und besitzt damit praktisch Einfachbindungsabstand (vgl. Abstand S–CH₃, 183(1) pm). Auch die anderen Bindungslängen des CoSC-Dreirings (Co–S 217.2(5) pm; Co–C(1) 195(1) pm) zeigen kaum Doppelbindungsanteile. Mit 133(1)° wird für den Winkel S–C(1)–C(2) ein etwas kleinerer Wert als im nicht methylierten Komplex beobachtet. Die Co–P-Bindung ist mit 220.8(5) pm signifikant länger als im Neutralkomplex VII (vgl. VIIa Co–P 215.9(2) pm [11]).

Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Thioketenkomplexen VII werden die analog gebauten η^2 -CS₂-Komplexe am unkoordinierten Schwefelatom methyliert [4]. Dabei bleibt der partielle Doppelbindungscharakter der koordinierten CS-Bindung erhalten [18].

TABELLE 4
ATOMKOORDINATEN VON VIIIb

Atom	x/a	y/b	z/c
I	0.61608(9)	0.23616(9)	0.40111(4)
Co	0.24381(16)	0.20150(14)	0.41549(6)
P	0.2562(4)	0.3765(3)	0.4194(2)
S	0.3138(3)	0.1970(4)	0.3456(2)
C(1)	0.1738(10)	0.2016(11)	0.3541(4)
C(2)	0.0912(10)	0.2103(12)	0.3245(5)
C(3)	0.1098(13)	0.2161(15)	0.2697(6)
C(4)	0.1542(28)	0.3206(20)	0.2560(7)
C(5)	0.1857(21)	0.1303(24)	0.2512(7)
C(6)	0.0125(20)	0.1838(25)	0.2397(6)
C(7)	-0.0213(11)	0.2231(13)	0.3455(5)
C(8)	-0.0245(12)	0.2169(21)	0.3982(7)
C(9)	-0.0702(16)	0.3308(15)	0.3335(8)
C(10)	-0.0979(13)	0.1335(15)	0.3300(8)
C(11)	0.1506(14)	0.4490(14)	0.4505(8)
C(12)	0.2661(21)	0.4472(13)	0.3630(7)
C(13)	0.3724(15)	0.4222(13)	0.4507(8)
C(14)	0.3542(14)	0.0595(12)	0.3342(6)
C(15)	0.3415(10)	0.1293(23)	0.4664(7)
C(16)	0.2654(10)	0.1962(23)	0.4885(7)
C(17)	0.1625(10)	0.1578(23)	0.4769(7)
C(18)	0.1750(10)	0.0671(23)	0.4476(7)
C(19)	0.2856(10)	0.0495(23)	0.4411(7)

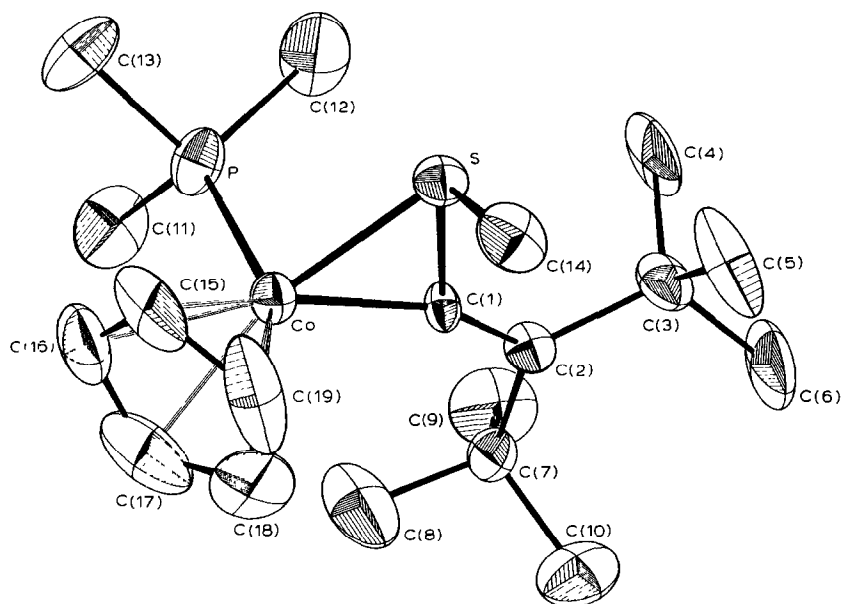


Fig. 3. ORTEP-Darstellung von VIIIb (Kation).

TABELLE 5

AUSGEWAHLTE BINDUNGLSANGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON VIIIb

Atome		Atome	
Co-S	217.2(5)	Co-P	220.8(5)
S-C(1)	178(1)	S-C(14)	183(1)
Co-C(1)	195(1)	C(1)-C(2)	134(2)
C(2)-C(3/7)	156(2)	Co-C(Cp)	210(1)
P-Co-S	92.5(2)	P-Co-C(1)	94.4(4)
S-Co-C(1)	50.7(4)	Co-S-C(1)	58.2(5)
Co-S-C(14)	107.4(6)	C(1)-S-C(14)	109.2(8)
Co-C(1)-S	71.1(5)	Co-C(1)-C(2)	156(1)
S-C(1)-C(2)	133(1)		

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: Thioketene [8], $(C_5H_5)Co(CO)_2$ [19], $(C_5H_5)Co(C_2H_4)$ [20], $(C_5H_5)Co(PMe_3)_2$ [21].

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 325 (Perkin-Elmer). NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WP 80 (δ -Werte).

Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen und in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 bis 20 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex P2₁, monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, Mo- K_α 70.926 pm), die der Reflexintensitäten durch $\theta/2\theta$ -Abtastung. Für die abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden nur die signifikanten Reflexe ($F_0 \geq n\sigma(F_0)$; $n = 3$ (IIa, VIa), $n = 4$ (VIIIb)) herangezogen. Die Rechnungen basierten auf folgenden Programmen: LSQ-Verfeinerungen (SHELX [12]), Direkte Methoden (SHELX oder MULTAN [17]), Abstände und Winkel (SHELX), LSQ-Ebenen (XANADU [22]), Zeichnungen (ORTEP [23]).

1. Synthese der Komplexe $(Thioketen)_2Co_2(CO)_4$ (II)

(a) Tetracarbonyl-bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dicobalt (IIa)

Eine Lösung von 6.6 g (19.3 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 150 ml Pentan wird mit 9 g (50 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (Ia) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt (kräftige CO-Entwicklung). Es wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in wenig Petrolether/Toluol (1/1) gelöst und an Kieselgel chromatographiert (Säule: l 30. \varnothing 5 cm). Mit Petrolether eluiert man IIa als langgestreckte, tiefgrüne Zone. Nach Abzug des Petrolethers wird der feste Rückstand in Pentan gelöst und bei $-78^\circ C$ auskristallisiert.

Tiefgrüne Kristalle, Ausb. 7.1 g (62%) Fp. $105^\circ C$ (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 53.79; H, 6.67. $C_{26}H_{36}Co_2O_4S_2$ (594.6) ber.: C, 52.52; H, 6.10%.

IR ($\nu(CO)$, Hexan): 2064, 2047, 2022, 2010 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.13 (s,

CH₃), 1.23 (s, CH₃), 1.29 (s, CH₃), 1.34 (s, CH₃), 1.55 (m, 3CH₂) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 230 K): 206.2, 194.5 (CO), 153.4 (C=C=S), 141.9 (C=C=S), 40.1, 39.4 (C(4/6)), 36.2, 34.8 (C(1/3)), 33.5, 30.9, 29.4, 29.2 (CH₃), 17.6 (C(5)) ppm.

(b) *Tetracarbonyl-bis(di-t-butylthioketen)dicobalt (IIb)*

Die Darstellung erfolgt analog (a). Tiefgrünes Kristallpulver, Ausb. 47%, Fp. 80 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.78; H, 6.58. C₂₄H₃₆Co₂O₄S₂ (570.5) ber.: C, 50.52; H, 6.36%.

IR (ν(CO), Hexan): 2063, 2045, 2020, 2008 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 230 K): 1.36 (s, 3CH₃), 1.31 (s, 3CH₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 250 K): 206.1, 195.5 (CO), 151.7 (C=C=S), 143.4 (C=C=S), 38.3, 36.7 (C-CH₃), 32.2, 30.0 (CH₃) ppm.

2. *Synthese von Carbonyl(cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)cobalt (V) und Dicyclopentadienyl-bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dicobalt (VIa)*

1 ml (7.6 mmol) (C₅H₅)Co(CO)₂ und 2.5 g (13.7 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (Ia) werden 24 h in 80 ml n-Hexan unter Rückfluss gekocht. Der Reaktionsansatz wird i. Vak. auf ca. 20 ml eingengt und abgekühlt, wobei der zweikernige Komplex VIa ausfällt und zur Reinigung aus Hexan umkristallisiert wird. Die restliche Lösung wird an 20 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Hexan (1/1) werden zunächst eine schwach violette (Thioketen) und eine schmale rote Zone (unumgesetztes (C₅H₅)Co(CO)₂) abgetrennt. Mit steigendem Toluol-Anteil eluiert man nachfolgend eine braune Zone, die den einkernigen Komplex V enthält. Man engt i. Vak. ein, nimmt das zurückbleibende braune Öl in Pentan auf, filtriert und engt erneut zur Trockene ein. Das nun kristalline Produkt wird i. Vak. getrocknet.

V: Braunes Kristallpulver, Ausb. 0.37 g (15%), Fp. 60 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 62.58; H, 7.52. C₁₇H₂₃CoS (334.4) ber.: C, 61.06; H, 6.93%.

IR (ν(CO), Hexan): 2033 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.18 (s, C₅H₅), 1.60 (s, CH₃), 1.47 (s, CH₃), 1.16 (s, 2CH₃), 1.55 (m, 3CH₂) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 236 K): 198.5 (CO), 147.7 (C=C=S), 134.1 (C=C=S), 82.9 (C₅H₅); 41.6, 40.7 (C(4/6)), 35.4, 34.6 (C(1/3)), 34.2, 31.3, 30.4, 29.0 (CH₃), 18.3 (C(5)) ppm.

VIa: Tiefgrüne Kristalle, Ausb. 1.0 g (43%), Fp. 168 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 62.68; H, 7.64. C₃₂H₄₆Co₂S₂ (612.8) ber.: C, 62.72; H, 7.57%. Molmasse 612 (MS). ¹H-NMR (CDCl₃): 4.37 (s, C₅H₅), 1.83 (m, 3CH₂); 2.32, 1.63, 1.59, 1.08 (s, CH₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): 158.2 (C=C=S), 144.8 (C=C=S), 83.2 (C₅H₅); 42.9, 41.4 (C(4/6)), 37.6, 36.6 (C(1/3)), 32.1, 30.8(2), 28.7 (CH₃), 18.8 (C(5)) ppm.

In besserer Ausbeute lässt sich Komplex VIa aus Ia und (C₅H₅)Co(C₂H₄)₂ gewinnen (siehe unter 3.).

3. *Synthese der Komplexe (Thioketen)₂(C₅H₅)₂Co₂ (VI)*

(a) *Dicyclopentadienyl-bis(di-t-butylthioketen)dicobalt (VIb)*

0.85 g (4.7 mmol) (C₅H₅)Co(C₂H₄)₂ in 20 ml Hexan werden bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.2 g (7 mmol) Di-t-butylthioketen versetzt. Unter Ethylenentwicklung bildet sich eine grüne Lösung. Nach 1 h wird auf -30 °C gekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

Schwarzgrünes Kristallpulver, Ausb. 1.3 g (94%), Fp. 172 °C (Zers.).

Elementaranalyse: Gef.: C, 61.35; H, 8.27. $C_{30}H_{46}Co_2S_2$ (588.7) ber.: C, 61.21; H, 7.88%. 1H -NMR ($CDCl_3$): 4.43 (s, C_5H_5), 1.97 (s, CH_3), 1.48 (s, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 158.6 ($C=C=S$), 147.5 ($C=C=S$), 83.1 (C_5H_5), 38.9, 38.0 ($C-CH_3$), 34.6, 33.3 (CH_3) ppm.

(b) *Dicyclopentadienyl-bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dicobalt (VIa)*

Die Darstellung erfolgt analog (a). Tiefgrünes Kristallpulver, Ausb. 91%. Spektroskopische Daten sind unter 2. angegeben.

In geringerer Ausbeute lässt sich VIa auch aus Ia und $(C_5H_5)Co(CO)_2$ gewinnen (siehe unter 2.).

4. Synthese der Komplexe (Thioketen) $(C_5H_5)(PR_3)Co$ (VIIa und VIIb) aus V und PR_3

(a) *(Cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)(triphenylphosphan)cobalt (VIIb)*

0.25 g (0.8 mmol) V und 0.2 g (0.8 mmol) Triphenylphosphan werden in 50 ml Pentan 20 h unter Rückfluss gekocht. Man engt i.Vak. ein, nimmt in wenig Toluol/Hexan (1/1) auf und chromatographiert an 15 cm Kieselgel. Mit Toluol/Hexan (1/1) wird zunächst unumgesetztes V und PPh_3 eluiert, danach wird mit Toluol Komplex VIIb als rotviolette Zone von der Säule geholt. Zur Reinigung wird aus Hexan umkristallisiert.

Rotviolette Kristalle, Ausb. 0.15 g (33%), Fp. 160°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.75; H, 7.00. $C_{34}H_{38}CoPS$ (568.7) ber.: C, 71.81; H, 6.74%. 1H -NMR ($CDCl_3$): 7.30–7.50 (m, C_6H_5); 4.65 (s, C_5H_5), 1.32 (m, CH_2), 1.75, 1.48, 1.08, 1.04 (s, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 150.0 ($C=C=S$), 131.7 ($C=C=S$), 134.5, 133.5, 129.3, 127.6 (C_6H_5), 86.3 (C_5H_5), 41.3, 40.4 ($C(4/6)$), 35.3 ($C(1/3)$), 35.3, 31.1, 30.2, 29.1 (CH_3), 18.3 ($C(5)$) ppm.

(b) *(Cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)(trimethylphosphan)cobalt (VIIa)*

Dieser Komplex kann analog 2. aus V und PMe_3 hergestellt werden. Präparativ einfacher ist jedoch die Synthese aus VIa bzw. aus $(C_5H_5)Co(PMe_3)_2$ (siehe unter 5. und 6.).

5. Synthese der Komplexe (Thioketen) $(C_5H_5)(PR_3)Co$ (VII) aus VI und PR_3

(a) *(Cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)(trimethylphosphan)cobalt (VIIa)*

0.3 g (0.5 mmol) VIa und 0.3 ml Trimethylphosphan werden in 20 ml Hexan 3 h unter Rückfluss gekocht. Die rotbraune Lösung wird filtriert und i.Vak. eingeeengt. Der feste Rückstand wird aus wenig Pentan umkristallisiert.

Rotbraune Kristalle, Ausb. 0.18 g (47%), Fp. 111°C. VIIa ist auch durch Reaktion von Ia mit $(C_5H_5)Co(PMe_3)_2$ zugänglich [11]. 1H -NMR ($CDCl_3$): 4.75 (s, C_5H_5), 1.75, 1.46, 1.18, 1.13 (s, CH_3), 1.12 (d, PCH_3) ppm; CH_2 -Signale des Cyclohexanrings durch Methylresonanzen verdeckt. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 151.1 ($C=C=S$), 133.7 ($C=C=S$), 84.3 (C_5H_5), 41.7, 40.8 ($C(4/6)$), 35.5 ($C(1/3)$), 34.1, 31.6, 30.3, 28.7 (CH_3), 18.3 ($C(5)$), 16.4 (d, PCH_3) ppm.

(b) (Cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)(triphenylphosphan)cobalt (VIIb)

Dieser Komplex kann analog (a) gewonnen werden. Er ist auch aus V und PPh₃ zugänglich (siehe unter 4(a)).

(c) (Cyclopentadienyl)(di-t-butylthioketen)(trimethylphosphan)cobalt (VIIc)

Dieser Komplex kann analog (a) gewonnen werden. Er ist auch aus Ib und (C₅H₅)Co(PMe₃)₂ zugänglich (siehe unter 6(a)).

(d) (Cyclopentadienyl)(di-t-butylthioketen)(triphenylphosphan)cobalt (VII d)

Die Darstellung erfolgt analog zu (a). Rotbraunes Pulver, Ausb. 32%, Fp. 122 °C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 70.28; H, 7.37. C₃₃H₃₈CoPS (556.6) ber.: C, 71.21; H 6.88%.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.25–7.48 (m, C₆H₅), 4.63 (s, C₅H₅), 1.46 (s, CH₃), 1.28 (s, CH₃) ppm.

6. Synthese der Komplexe (Thioketen)(C₅H₅)(PMe₃)Co (VIIa und VIIc) aus I und (C₅H₅)Co(PMe₃)₂

(a) (Cyclopentadienyl)(di-t-butylthioketen)(trimethylphosphan)cobalt (VIIc)

1.9 g (6.9 mmol) (C₅H₅)Co(PMe₃)₂ und 1.2 g (0.7 mmol) Di-t-butylthioketen (Ib) in 50 ml Toluol werden 3 h lang bei Raumtemp. gerührt. Danach wird i.Vak. zur Trockene eingeeengt, mit 30 ml Hexan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf –78 °C abgekühlt.

Schwarz-rote Kristalle, Ausb. 2.0 g (78%), Fp. 71 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 56.73; H, 8.75. C₁₈H₃₂CoPS (370.4) ber.: C, 58.37; H, 8.71%.

¹H-NMR (CDCl₃): 4.74 (s, C₅H₅), 1.58 (s, CCH₃), 1.34 (s, CCH₃), 1.16 (d, PCH₃) ppm.

(b) (Cyclopentadienyl)(1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)trimethylphosphan)cobalt (VIIa)

Die Synthese dieser Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben [11] (siehe auch unter 5(a)).

7. Synthese der Komplexe (Thioketen-SCH₃)(C₅H₅)(PMe₃)Co⁺I⁻ (VIII) aus VII und CH₃I

(a) (Cyclopentadienyl)[(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)(methylthio)methylium]-trimethylphosphan)cobalt-iodid (VIIIa)

Eine Lösung von 0.34 g (0.89 mmol) VIIa in 10 ml Ether wird mit 3 ml CH₃I versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach wenigen Minuten beginnt ein pulveriger, roter Niederschlag (VIIIa) auszufallen. Nach 1 h wird filtriert, der Niederschlag mit Ether und Pentan gewaschen und getrocknet.

Feines, rotes Pulver, Ausb. 0.41 g (88%), Fp. 171 °C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.21; H, 7.08. C₂₀H₃₅CoIPS (524.4) ber.: C, 45.81; H, 6.73%.

¹H-NMR (Aceton-d₆): 5.55 (s, C₅H₅), 2.49 (s, SCH₃), 1.49 (d, PCH₃), 1.63, 1.56, 1.37, 1.32 (s, CH₃) ppm; CH₂-Signale des Cyclohexanrings durch Methylresonanzen verdeckt.

(b) (2-*t*-Butyl-3,3-dimethyl-1-methylthio-1-butenylium)(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt-iodid (VIIb)

Die Darstellung erfolgt analog (a) aus VIIb und CH₃I. Feines rotes Pulver, Ausb. 90%, Fp. 155 °C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 43.79; H, 6.87. C₁₉H₃₅CoIPS (512.4) ber.: C, 44.54; H, 6.89%. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): 5.52 (s, C₅H₅), 2.52 (s, SCH₃), 1.50 (d, PCH₃), 1.66, 1.42 (s, CH₃) ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel. R. Drews dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- 1 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 2 C.M. Baird und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 865.
- 3 J.R. Ibers, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 57; P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 4 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 5 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153.
- 6 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1332.
- 7 R. Mayer und H. Kröber, *Z. Chem.*, 15 (1975) 91.
- 8 E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett und K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2738; E. Schaumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2755.
- 9 H. Alper, N.D. Silavwe, G.I. Birnbaum und F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582.
- 10 E. Schaumann, persönliche Mitteilung; E. Schaumann und W.R. Klein, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 3457.
- 11 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 583.
- 12 G. Sheldrick, *SHEL-X: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975
- 13 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1921; G.S. Bristow, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 462.
- 14 E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2698.
- 15 A.H. Guenther, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1095
- 16 H. Werner, K. Leonhard und C. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 17 P. Main, *MULTAN 80*, Dep. of Physics, University of York, York, England.
- 18 G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C23; S.M. Boniface und G.R. Clark, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 125.
- 19 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 388.
- 20 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 21 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 22 P. Roberts und G. Sheldrick, *XANADU: Programs for Crystallographic Calculations*, Cambridge 1975.
- 23 C.K. Johnson, *ORTEP: ORNL-3794, Revised*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1966.