

**HETEROMETALL-ZWEIKERNKOMPLEXE AUS DEN
TRIPELDECKERSANDWICH-VERBINDUNGEN $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]\text{BF}_4$ UND
CYCLOPENTADIENYLMETALLBISTHIOLATEN. KRISTALLSTRUKTUR
UND SPIN-CROSSOVER-VERHALTEN VON
 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-S}\text{Bu}^t)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]\text{BF}_4$**

H. WERNER*, B. ULRICH, U. SCHUBERT,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

P. HOFMANN und B. ZIMMER-GASSER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Juni 1985)

Summary

The tripledecker sandwich complex $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (I) reacts with $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ (R = Me, Ph) and $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ (R = Me, Ph, Bu^t) to produce the dinuclear heterometallic compounds $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-SR})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (V, VI, XI–XIII). The temperature dependence of the ^1H NMR spectra of the Ti–Ni complexes V, VI is best explained by an inversion at the sulfur atoms of the bridging SR units which, above $+35^\circ\text{C}$, occurs rapidly. The chemical shifts of the ^1H and ^{13}C NMR signals of the cyclopentadienyl ligand coordinated to nickel in the compounds $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-S}\text{Bu}^t)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]\text{BF}_4$ (XIII: R = H, XIV: R = Me) are also strongly temperature-dependent presumably due to an equilibrium between a diamagnetic low-spin and a paramagnetic high-spin isomer. Molecular orbital calculations indicate that the spin crossover is probably a consequence of a flattening at the sulfur atoms caused by the bulky t-butyl substituents. The X-ray structural analysis of XIII shows the presence of a folded four-membered MoS_2Ni ring having the t-butyl groups on the inside. In accordance with the MO calculations, the sulfur atoms are less pyramidal than in analogous complexes. The NMR spectrum of the compound $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-SPh})_2\text{NiC}_5\text{H}_5]\text{BF}_4$ (XXIII) which is prepared from $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{SPh})_2$ and I, does not vary with the temperature.

Zusammenfassung

Der Tripeldeckersandwich-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (I) reagiert mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ (R = Me, Ph) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ (R = Me, Ph, Bu^t) zu den Heterometall-Zweikernverbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-SR})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (V, VI,

XI–XIII). Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren der Ti–Ni-Komplexe V, VI weist auf eine oberhalb $+35^\circ\text{C}$ rasche Inversion an den Schwefelatomen der verbrückenden SR-Gruppen hin. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale des am Nickel gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden der Verbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-SBU}^t)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]\text{BF}_4$ (XIII: R = H, XIV: R = Me) sind ebenfalls sehr stark temperaturabhängig, vermutlich aufgrund eines Gleichgewichts zwischen einer diamagnetischen low-spin und einer paramagnetischen high-spin Form. MO-Modellrechnungen führen das Spin-Crossover-Verhalten auf eine Abflachung an den Schwefelzentren, bedingt durch die raumerfüllenden t-Butylsubstituenten, zurück. Die Röntgenstrukturanalyse von XIII zeigt das Vorliegen eines gefalteten MoS_2Ni -Vierrings, auf dessen Innenseite sich die beiden Bu^t -Gruppen befinden. Die Schwefelatome sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MO-Rechnungen weniger pyramidal als in vergleichbaren Komplexen. Für die aus I und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{SPh})_2$ dargestellte Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-SPh})_2\text{Ni}-\text{C}_5\text{H}_5]\text{BF}_4$ (XXIII) wird keine Veränderung der NMR-Spektren mit der Temperatur beobachtet.

Einführung

Der von uns 1972 beschriebene erste Tripeldeckersandwich-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ [1] ist eine vorzügliche Quelle für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ -Kation, das seinem koordinativ ungesättigten Charakter entsprechend durch Addition zweier einzähniger oder eines zweizähnigen Liganden stabilisiert werden kann. Versuche, die Koordinationslücken des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ -Kations durch die Donorzentren einer Metallverbindung zu füllen und auf diese Weise einen heterobimetallischen Zweikernkomplex darzustellen, blieben bisher auf Umsetzungen mit Metallocenen [2–4] und Carbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anionen [5] beschränkt und führten nicht zu dem gewünschten Erfolg.

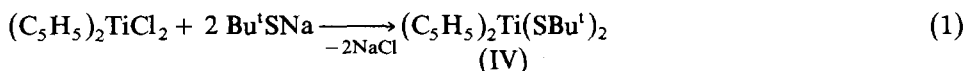
Ergänzend zu diesen Versuchen haben wir das Verhalten des Tripeldeckersandwiches $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ gegenüber einkernigen Cyclopentadienylmetallbisthiolaten studiert. In diesen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{L})\text{M}(\text{SR})_2$ sind die Thiolatliganden in terminaler Position und können dank der freien Elektronenpaare am Schwefel gegenüber einem zweiten Metallatom als σ -Donoren fungieren. Über die sich dadurch bietende Möglichkeit der Synthese thiolatverbrückter Zweikernkomplexe wurde erstmals von Joshi und Mitarbeitern berichtet, die ausgehend von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ [6] und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SMe})_2$ [7] Heterometallverbindungen mit Cr, Mo, W und Pd als zweitem Metallzentrum isolierten. Dias und Green zeigten wenig später [8,9], dass mit den entsprechenden Molybdän- und Wolframthiolaten $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2$ (M = Mo, W) als Ausgangssubstanzen analoge Zweikernkomplexe zu erhalten sind und dass auch die koordinative Absättigung kationischer Fragmente wie z.B. $[\text{RhC}_8\text{H}_{12}]^+$ oder $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ durch die S-Donorzentren der Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SR})_2$ gelingt.

Die vorliegende Arbeit fasst die Ergebnisse unserer Untersuchungen über Reaktionen von $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ mit Cyclopentadienylmetallbisthiolaten zusammen. Sie berichtet über die Darstellung neuer kationischer thiolatverbrückter Heterometall-Zweikernkomplexe, über eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-SBU}^t)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]\text{BF}_4$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-$

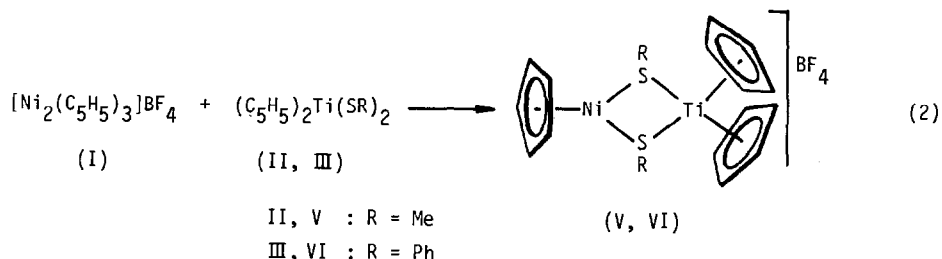
$\text{SBu}^1)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{]BF}_4$ sowie über die Röntgenstrukturanalyse der zuletzt genannten Verbindung. Einige dieser Resultate wurden bereits in einer kürzlich erschienenen Publikation von Kläui und Hofmann et al. erwähnt [10].

Synthese und Eigenschaften der Ti-Ni- und Mo-Ti-Zweikernkomplexe

Von den auf ihre Reaktivität gegenüber $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (I) geprüften Titanbisthiolaten $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ waren II [11,12] und III [13] bereits bekannt. Die Verbindung IV ist auf dem Weg, der für die Darstellung von II und III zu empfehlen ist (Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit RSH in Gegenwart von NEt_3), nicht erhältlich. Die Synthese gelingt durch Einwirkung von Bu^1SNa auf $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in THF und ergibt IV in Form braunvioletter, quaderförmiger Kristalle. Diese sind in fester Form luftstabil und in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe, gut löslich.



Mit I reagieren II und III glatt und liefern die Zweikernkomplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-SR})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (V, VI) in guter Ausbeute. Dabei hat sich für V eine Reaktion in Nitromethan (in dem beide Ausgangssubstanzen löslich sind), für VI jedoch in Benzol und damit in heterogener Phase bewährt. Bei der Umsetzung von I und III in Nitromethan bildet sich neben VI in 44% Ausbeute $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$. Dieser äusserst stabile Komplex, der bei allen der hier beschriebenen Reaktionen zumindest mit einem Anteil von 5–10% entsteht, ist das einzige Ti-haltige Produkt bei der Einwirkung von IV auf $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$. Die Bildung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$ aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Verbindungen bei Gegenwart von BF_4^- - oder PF_6^- -Anionen ist schon mehrfach beobachtet worden und wahrscheinlich auf die hohe thermodynamische Stabilität von Ti-F-Bindungen zurückzuführen [14].



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe V und VI (in CD_3NO_2) sind temperaturabhängig. Wie aus den Angaben in Tab. 1 hervorgeht, wird durch die Komplexbildung im Fall von V das Signal der am Titan gebundenen C_5H_5 -Protonen etwas nach tieferem Feld, das Signal der SCH_3 -Protonen nach höherem Feld verschoben. Beim Erwärmen auf $+53^\circ\text{C}$ verändert sich das Spektrum praktisch nicht. Beim Abkühlen verbreitert sich das Signal der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Protonen und ergibt schliesslich bei -20°C zwei intensitätsgleiche Singulett. Ähnlich verhält sich das Spektrum von VI. Hier ist das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Signal allerdings schon bei 35°C sehr breit und spaltet bei Temperaturniedrigung in zwei Singulett auf, die sich in ihrer chemischen Verschiebung wesentlich stärker als im Fall von V unterscheiden. Die Signale der SR- und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Protonen sind in beiden Spektren zwischen -29 und

TABELLE 1

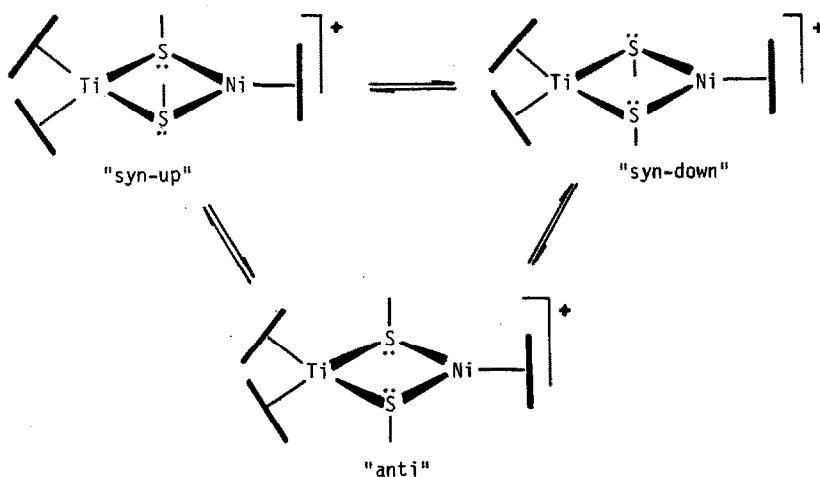
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, III, V, VI, VIII, IX, XI UND XII IN CD₃NO₂ (δ in ppm, TMS int.)

Komplex	T (°C)	δ(C ₅ H ₅ M) ^a	δ(C ₅ H ₅ Ni)	δ(SR)
II	35	6.16 [10H]		2.53 [6H]
V	53	6.25 [10H]	5.68 [5H]	2.32 [6H]
	35	6.24 [10H]	5.70 [5H]	2.30 [6H]
	-29	6.18 [5H]	5.70 [5H]	2.28 [6H]
		6.31 [5H]		
III	35	6.10 [10H]		7.10–7.70 [10H]
VI	95	6.10 [10H]	5.81 [5H]	7.16–7.74 [10H]
	75	6.11 [10H]	5.82 [5H]	7.20–7.72 [10H]
	35	5.65–6.45 [10H]	5.83 [5H]	7.20–7.70 [10H]
	-29	5.60 [5H]	5.83 [5H]	7.23–7.80 [10H]
		6.48 [5H]		
VIII	35	5.23 [10H]		1.81 [6H]
XI	95	5.68 [10H]	4.48 [5H]	1.82 [6H]
	35	5.68 [10H]	4.96 [5H]	1.54 [6H]
	-29	5.64 [10H]	5.06 [5H]	1.45 [6H]
		5.30 [10H]		
IX	35 ^b	5.51 [10H]	5.01 [5H]	6.95–7.50 [10H]
	XII	35 ^b	5.51 [10H]	5.01 [5H]
-60 ^b		5.55 [10H]	5.39 [5H]	7.27–7.69 [10H]
95		5.58 [10H]	4.49 [5H]	7.26–7.70 [10H]
	35	5.60 [10H]	5.08 [5H]	7.00–7.70 [10H]

^a M = Ti (für II, III, V, VI) bzw. Mo (für VIII, IX, XI, XII). ^b In CDCl₃.

+53 bzw. +75°C nahezu lagekonstant und verändern sich auch in ihrer Schärfe nicht.

Die Temperaturabhängigkeit deutet auf ein Gleichgewicht zwischen mehreren Isomeren der Ni-Ti-Zweikernkomplexe hin. Wie Schema 1 zeigt, sind unter der Annahme einer tetraedrischen Koordination am Titan und einer trigonal-planaren



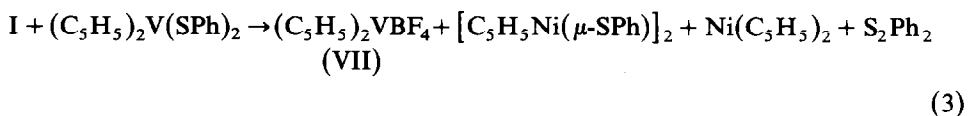
SCHEMA 1

Koordination am Nickel (wobei die Cyclopentadienylringe als formal einzählige Liganden betrachtet werden) 3 Anordnungen möglich. Der TiS_2Ni -Vierring wird dabei als planar angenommen, wie es für die valenzisoelektronische Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-SMe})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen ist [15].

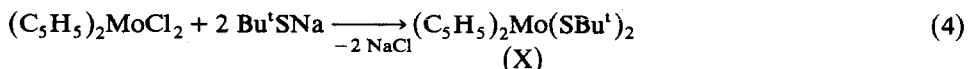
Für die identischen "syn-up" und "syn-down" Konfigurationen sind für die $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Protonen zwei Signale zu erwarten. Diese werden in den Spektren von V und VI bei tiefer Temperatur auch beobachtet. Beim Erwärmen findet wahrscheinlich ein schneller Inversionsprozess an den dreibindigen Schwefelatomen statt, der im NMR-Spektrum zu einem Verschmelzen der beiden Signale führt. Es könnte sein, dass die Umwandlung von "syn-up" in "syn-down" über das *anti*-Isomere verläuft, für das nur ein Signal für die $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Protonen zu erwarten ist. Dieses sollte sich in seiner chemischen Verschiebung von dem Signal des äquilibrierenden Gemisches "syn-up"/"syn-down" unterscheiden. Das Fehlen eines zweiten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Signals oberhalb der Koaleszenztemperatur lässt vermuten, dass das *anti*-Isomer wenn überhaupt, dann nur in sehr geringer Konzentration auftritt und NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist.

Inversionsprozesse an verbrückenden SR-Gruppierungen, wie sie für V und VI nach Schema 1 postuliert werden, sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben und zeichnen sich durch eine geringe Energiebarriere aus. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Stabilisierung des trigonal-planaren Übergangszustandes durch Schwefel-Metall- $(p \rightarrow d)_\pi$ -Wechselwirkung [16]. Ein typisches Beispiel für ein sehr rasch invertierendes System ist die Verbindung $\text{PMe}_3(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-SBu}^1)_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ [17], deren Umlagerung eine freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* von 46.7 ± 1.0 kJ/Mol (am Koaleszenzpunkt) besitzt [18]. Eine grobe Abschätzung von ΔG^* [19] für die Komplexe V und VI ergibt Werte von 67 bzw. 62 kJ/Mol, wobei die etwas niedrigere Schwelle für die $\mu\text{-SPh}$ -Verbindung auf eine bessere Stabilisierung des Übergangszustandes durch die Phenylgruppe hinweisen könnte. Werte ähnlicher Größenordnung werden z.B. auch für die Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^1)_2$ (77 kJ/Mol) [20] und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SH})_2\text{W}(\text{CO})_4$ (76 kJ/Mol) [21] gefunden.

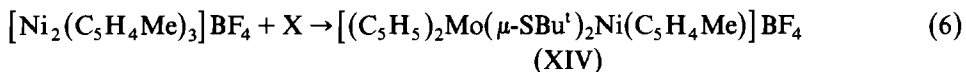
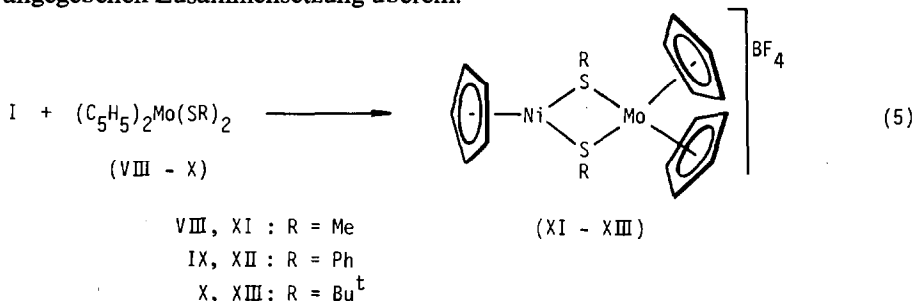
Die Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{SPh})_2$ mit I ergibt weder eine Neutralverbindung noch ein Kation mit dem Strukturelement $\text{V}(\mu\text{-SPh})_2\text{Ni}$. Aus der Nitromethan/Ether-löslichen Phase kann neben Nickelocen und S_2Ph_2 der Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\mu\text{-SPh})_2]$ [22] isoliert werden. Der verbleibende Feststoff hat die analytische Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VBF}_4$ (VII), wobei nicht zu entscheiden ist, ob es sich dabei um ein echtes Salz oder ein über Fluoridbrücken verknüpftes Assoziat handelt.



Ähnlich wie die Titanbisthiolate II und III reagieren auch die damit strukturell vergleichbaren Molybdänverbindungen VIII–X mit dem Tripeldeckersandwich I. Der noch nicht in der Literatur beschriebene Komplex X ist in Analogie zu IV (siehe Gl. 1) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ und Bu^1SNa in THF erhältlich. Der orangebraune, nadelförmig kristallisierende Feststoff ist relativ luftstabil, sollte bei längerer Lagerung jedoch unter Stickstoff aufbewahrt werden.



Die Darstellung der Zweikernkomplexe $[(C_5H_5)_2Mo(\mu-SR)_2Ni(C_5H_5)]BF_4$ (XI–XIII) erfolgt vorteilhaft in Nitromethan und ergibt nahezu quantitative Ausbeuten. Zu Vergleichszwecken wurde die Verbindung X auch mit $[Ni_2(C_5H_4Me)_3]BF_4$ umgesetzt und so der Zweikernkomplex XIV synthetisiert. Die violetten kristallinen Molybdän–Nickel-Verbindungen XI–XIV sind in fester Form luftstabil und in Nitromethan gut, in Aceton und Chloroform etwas weniger gut löslich. Elementaranalysen und Leitfähigkeitswerte stimmen mit der in Gl. 5 und 6 angegebenen Zusammensetzung überein.



In den 1H -NMR-Spektren von XI–XIV erscheint auch bei tiefen Temperaturen nur ein Signal für die C_5H_5 -Mo-Protonen (für nähere Angaben siehe Tab. 1 und 2). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Messungen für XI nicht unterhalb $-26^\circ C$ durchgeführt werden konnten, da die Verbindung in einem Lösungsmittel mit niedrigerem Schmelzpunkt als Nitromethan (wie z.B. $CDCl_3$) nicht genügend gut löslich ist. Die Beobachtung nur eines Signals für die C_5H_5 -Mo-Protonen bedeutet, dass entweder nur ein Isomer mit symmetrieäquivalenten Fünfring-Liganden am Molybdän vorliegt oder dass ein entsprechender Äquilibrierungsprozess so rasch verläuft (bezogen auf die NMR-Zeitskala), dass nur eine C_5H_5 -Mo-Protonensorte zu sehen ist. Da die bisher durchgeführten Untersuchungen über die Struktur bithiolat-verbrückter Zweikernkomplexe gezeigt haben, dass die *syn*-Isomeren thermodynamisch stabiler als die *anti*-Isomeren sind [7,9,15,23,24], nehmen wir an, dass dies auch für die Verbindungen XI–XIV zutrifft. Die Inversion am Schwefel muss dann sehr rasch erfolgen, wobei der Unterschied in der Geschwindigkeit der Umlagerung zwischen XI–XIV und V, VI möglicherweise auf die Grösse des Metalls (Molybdän versus Titan) zurückzuführen ist.

1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe XIII und XIV

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Molybdän–Nickel-Komplexe XIII und XIV sind ebenfalls, allerdings auf andere Weise als die Spektren der Titan–Nickel-Verbindungen V und VI, temperaturabhängig. Die Änderung betrifft dabei nicht die Zahl und Form der Signale sondern deren chemische Verschiebung. Besonders auffällig ist die Abhängigkeit der Lage der NiC_5H_5 - und NiC_5H_4Me -Signale von der Temperatur, wie es die Angaben in Tab. 2 und 3 sowie in Fig. 1 zeigen. Erst bei $-62^\circ C$ findet man z.B. für die 1H -NMR-Signale von XIII chemische Verschiebungen, wie sie für Verbindungen dieses Typs zu erwarten sind.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE X, XIII UND XIV IN CDCl₃ (δ in ppm, TMS int.)

Komplex	T (°C)	δ(C ₅ H ₅ Mo)	δ(C ₅ H ₅ Ni)	δ(C ₅ H ₄ CH ₃)	δ(C ₅ H ₄ CH ₃)	δ(SC ₄ H ₉)
X	35	5.33 [10H]				1.33 [18H]
XIII	65	5.57 [10H]	-13.19 [5H]			2.84 [18H]
	49	5.69 [10H]	-8.96 [5H]			2.44 [18H]
	35	5.72 [10H]	-6.01 [5H]			2.12 [18H]
	-5	5.58 [10H]	0.89 [5H]			1.38 [18H]
	-19	5.68 [10H]	2.29 [5H]			1.25 [18H]
	-34	5.66 [10H]	3.36 [5H]			1.12 [18H]
	-62	5.52 [10H]	4.44 [5H]			0.97 [18H]
XIV	35	5.70 [10H]		-13.96 [2H], -14.36 [2H]	27.13 [3H]	2.80 [18H]
	12	5.70 [10H]		-7.70 [2H], -8.18 [2H]	16.98 [3H]	2.23 [18H]
	-5	5.70 [10H]		-2.80 [2H], -3.40 [2H]	11.58 [3H]	1.73 [18H]
	-19	5.70 [10H]		-0.26 [2H], -0.91 [2H]	8.61 [3H]	1.48 [18H]
	-44	5.70 [10H]		2.10 [2H], 2.90 [2H]	5.06 [3H]	1.18 [18H]

Bei Temperaturerhöhung verschieben sich die Signale der NiC₅H₅- und NiC₅H₄-Protonen sehr stark nach höherem Feld, während die Signale der t-C₄H₉- und Ring-CH₃-Protonen bei tieferem Feld zu beobachten sind. Wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, ändert sich die Lage des C₅H₅Mo-Signals mit der Temperatur praktisch nicht.

Die ¹³C-NMR-Daten von XIII vermitteln ein ähnliches Bild. Das Signal des am Nickel gebundenen Fünfrings wandert hier allerdings mit steigender Temperatur

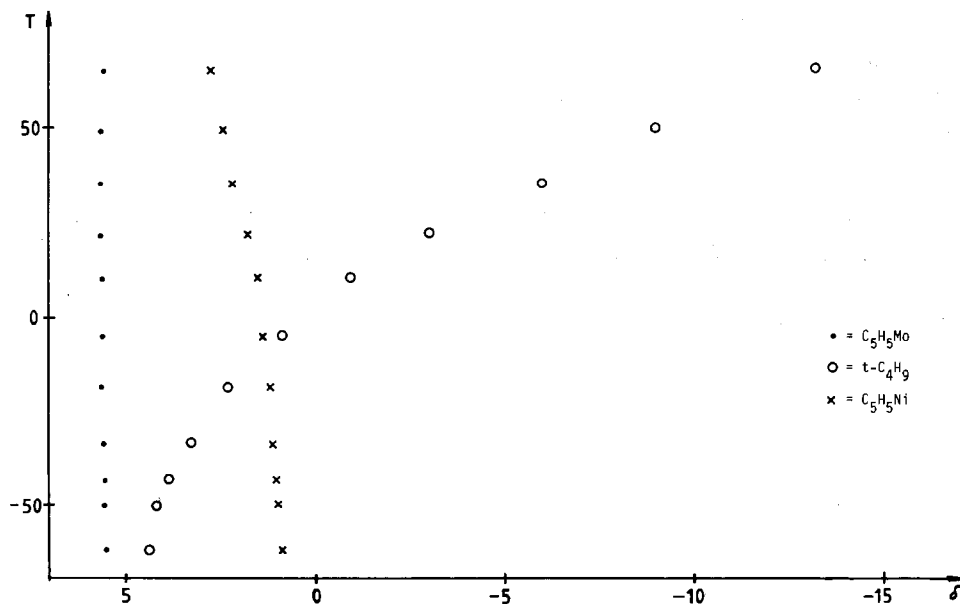


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von XIII in CDCl₃ (T in °C; δ in ppm, TMS int.).

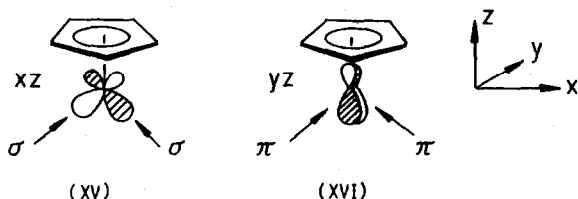
TABELLE 3

 ^{13}C -NMR-DATEN DES KOMPLEXES XIII IN CDCl_3 (δ in ppm, TMS int.)

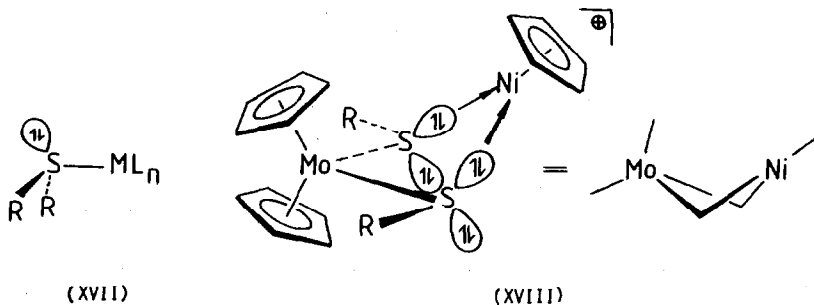
T ($^{\circ}\text{C}$)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})$	$\delta(\text{SCCH}_3)$	$\delta(\text{SCCH}_3)$
+30	99.3	127.0	61.3	42.1
0	98.6	108.6	53.6	37.4
-20	98.3	101.1	50.4	35.0
-40	98.0	96.0	48.2	33.9
-60	97.8	93.8	47.1	33.1

nach tieferem Feld, ebenso wie die Signale der Kohlenstoffatome der *t*-Butylgruppen.

Zur Erklärung des ungewöhnlichen Temperaturverhaltens vermuten wir, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer low-spin-(ls-) und einer high-spin-(hs-) Form des Mo-Ni-Zweikernkomplexes vorliegt. Da bei tiefer Temperatur die NMR-Signale in dem für diamagnetische Teilchen der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-SR})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]^+$ erwarteten Bereich auftreten, nehmen wir an, dass die Kationen einen diamagnetischen Grundzustand besitzen, zusätzlich jedoch ein Triplett-Zustand existiert, der thermisch populierte werden kann. Ein solches Spin-Crossover-Verhalten ist möglich, wenn der Energieabstand zwischen *xz*- und *yz*-artigem MO des $\text{NiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ -Fragments (siehe hierzu XV und XVI) gering ist.

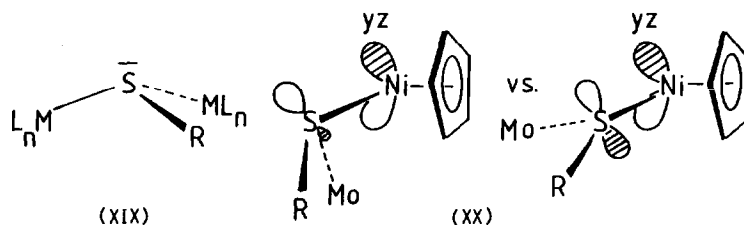


Normalerweise sind SR_2 -Liganden – wie sie in XI–XIV vorliegen – gute σ -, aber schlechte π -Donoren, da sie zwar über eines der freien Elektronenpaare am Schwefel σ -artig an das Metall koordinieren (siehe XVII), mit dem zweiten freien Elektronenpaar wegen dessen " sp^3 "-artigen Charakters (d.h. des hohen *s*-Anteils aufgrund der stark pyramidalen Geometrie des Sulfoniumzentrums) jedoch wenig zu einer π -artigen Wechselwirkung mit dem Metall beitragen können. Dies bedeutet, dass für Komplexe des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Ni}(\text{SR}_2)_2]^+$ (für Beispiele siehe [25]) das *xz*-Orbital stark destabilisiert wird, während das *yz*-Orbital praktisch unbeeinflusst bleibt. Die für die Modellverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\mu\text{-PH}_2\text{S})_2\text{NiC}_5\text{H}_5$ durchgeführten MO-Rechnungen haben diesen Sachverhalt bestätigt [10].



Analog wie zwei SR_2 -Liganden verhält sich eine $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ -Gruppe, wie sie in den Kationen von XI–XIV an das $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')^+$ -Fragment gebunden ist. Aus der erstrebten Pyramidalität an den Schwefelatomen folgt gemäss XVIII auch notwendigerweise die MoS_2Ni -Ringfaltung, die auf der Basis von Geometrieoptimierungen von MO-Rechnungen für $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-SH})_2\text{NiC}_5\text{H}_5]^+$ korrekt vorhergesagt [26] und durch die Röntgenstrukturanalyse von XIII bestätigt wird.

Die Modellrechnungen lassen auch erkennen, dass die Energiedifferenz zwischen xz - und yz -artigem MO (vgl. XV und XVI) abnehmen sollte, wenn die Schwefelzentren weniger pyramidal (d.h. "flacher") sind. Wie die Diskussion der Strukturdaten zeigt (s.u.), ist dies in XIII tatsächlich der Fall. Die *t*-Butylgruppen weichen den Cyclopentadienyl-Liganden am Molybdän möglichst gut aus und kommen dadurch mehr in die MoS_2 -Ebene zu liegen. Die Abflachung eines Systems wie XIX sollte aber dazu führen, dass das freie Elektronenpaar am Schwefel weniger s -Charakter aufweist, damit energetisch höher liegt und besser zu einer π -Wechselwirkung geeignet ist. Die Folge davon ist, dass in einem Kation wie $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\mu\text{-SBU}^t)_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')^+]$ neben einer σ -Destabilisierung des xz - auch eine π -Destabilisierung des yz -Orbitals des $\text{NiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ -Teils eintritt, wie sie in XX skizziert ist.



Insgesamt existiert eine ähnliche Situation wie in den schon erwähnten zweikernigen Nickelkomplexen mit R_2PS als Brückenliganden [10], bei denen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonensignale auftritt. Auch die dominierende Beeinflussung der $\text{NiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ -Seite von XIII und XIV (in sehr viel schwächerem Masse auch von XI und XII, siehe Tab. 1) sowie die Richtung der paramagnetischen Verschiebungen stimmen mit dem in früheren Arbeiten [10,27] publizierten theoretischen Bild voll überein.

Kristall- und Molekülstruktur des Molybdän–Nickel-Komplexes XIII

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von XIII ist in Tab. 4 und in Fig. 2 wiedergegeben. Danach besitzt der Komplex kristallographische Spiegelsymmetrie; die Metallatome Mo, Ni und je ein Kohlenstoffatom jedes Cyclopentadienyl-Liganden liegen in der Spiegelebene. Die $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ - und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Einheiten sind über zwei symmetrie-äquivalente SBU^t -Brücken miteinander verknüpft; der so erhaltene MoS_2Ni -Vierring ist um 45° gefaltet. Die *t*-Butylreste an den beiden pyramidalen Schwefelatomen sind *syn*-ständig zueinander und befinden sich auf der Innenseite des gefalteten Vierrings.

Die Bindungswinkel im Vierring sind recht ungewöhnlich: Der Winkel Mo-S-Ni ist mit $95.10(8)^\circ$ grösser als in vergleichbaren Komplexen. So beträgt z.B. der gemittelte M-S-M -Winkel in $(\text{Bu}^t\text{NC})_4\text{Mo}(\mu\text{-SBU}^t)_2\text{CuBr}$ (*syn*-Isomeres) 68.4° [24], in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})_2]^+$ 81.8° [28] und in $(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-SBU}^t)_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ 72.2° [29]. Dafür ist in XIII der S-Mo-S^* -Winkel mit $68.67(6)^\circ$ sehr klein. Selbst in

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN XIII (* bezieht sich auf die Symmetrie-Operation 0.5 - x, y, z)

Mo-S	251.0(2)	Mo-C(31)	229.6(7)	S-Mo-S*	68.67(6)
Ni-S	221.3(2)	Mo-C(32)	238.0(6)	S-Ni-S*	79.54(8)
Mo...Ni	349.1(1)	Mo-C(33)	225.2(10)	Mo-Si-Ni	95.10(8)
S...S	283.2(3)	Mo-C(41-46)	231-237(2)	Mo-S-C(1)	120.4(3)
S-C(1)	188.8(9)	Ni-C(21-26)	210-220(2)	Ni-S-C(1)	121.6(3)
			S*...S-C(1)	166.3(3)	

dem Metallacyclobutan-Derivat $(C_5H_5)_2MoCH_2SiMe_2CH_2$ beträgt der C-Mo-C-Winkel noch 72.4° [30], während sich in dem Dithiolen-Komplex $(C_5H_5)_2WS_2C_6H_4$ ein S-W-S-Winkel von 82.3° [31] findet (vgl. dazu auch [32]).

Die Streckung des MoS_2Ni -Vierrings entlang der Metall-Metall-Achse dürfte ihre Ursache in einer Abstossung der beiden Metallkomplex-Fragmente, besonders der Cyclopentadienylliganden C(31)-C(33) an Mo und C(21)-C(26) an Ni, haben. Die dadurch bewirkte Vergrößerung des Mo-Ni-Abstandes hat aber andererseits eine Annäherung der beiden Schwefelatome zur Folge: der S...S-Kontaktabstand ist mit 283.2(3) pm deutlich kleiner als die Summe ihrer Van der Waals-Radien (ca. 360 pm). In $(CO)_3Mo(\mu-SBu^t)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)$ beträgt der kürzeste S...S-Abstand 305.8 pm [29]. Sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden t-Butyl-Substituenten und den Cyclopentadienyl-Liganden C(31)-C(33) und C(21)-C(25) werden dadurch minimiert, dass die beiden Schwefelatome weniger pyramidal sind als in vergleichbaren Komplexen. So beträgt in XIII die Winkelsumme am Schwefel 337.1, in $(CO)_3Mo(\mu-SBu^t)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)$ 295 [29], in $(Bu^tNC)_4Mo(\mu-SBu^t)_2CuBr$ (*syn*-Isomer) 297 [24] und in $[(C_5H_5)_2(CO)_2Fe_2(\mu-SMe)_2]^+$ 307° [28].

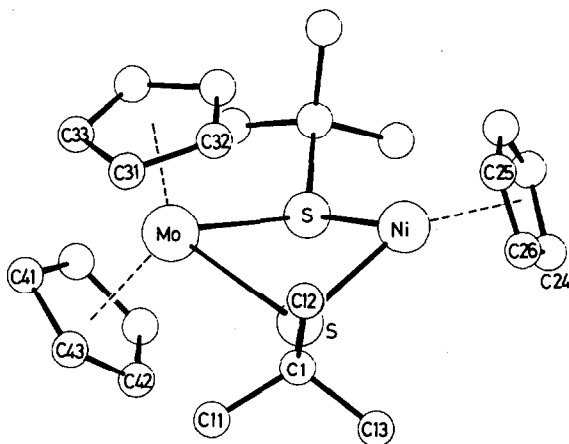


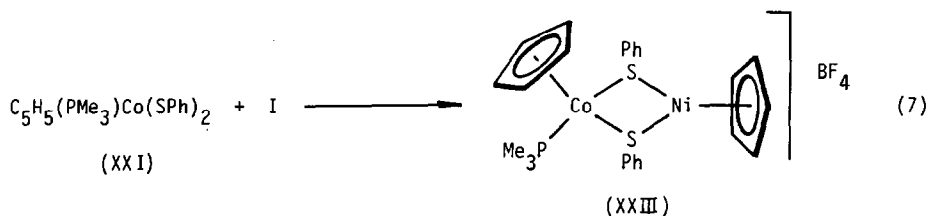
Fig. 2. Ansicht des Komplex-Kations von XIII. Von den fehlgeordneten C_5H_5 -Liganden ist jeweils nur eine Atomlage (C(41)-C(43) und C(24)-C(26)) wiedergegeben. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

Der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Cyclopentadienyl-Ringe der Molybdocen-Einheit liegt mit 130° in dem für Komplexe des Typs $(C_5H_5)_2MoL$ ($L \neq H$) typischen Bereich. Durch die Faltung des MoS_2Ni -Vierrings sind die beiden Cyclopentadienyl-Liganden am Molybdän stereochemisch nicht äquivalent. Dies äussert sich auch in unterschiedlichen Diederwinkeln zwischen der durch die Atome Mo, S und S^* definierten Ebene und den Ausgleichsebenen der beiden Cyclopentadienylringe. Während der Diederwinkel für den an der Aussenseite des Vierrings befindlichen C_5H_5 -Liganden (C(41)–C(46)) 21° beträgt, ist er für den Fünfring der Innenseite, vermutlich infolge der zuvor diskutierten sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallkomplex-Fragmenten, auf 29° vergrössert. Aus dem gleichen Grund steht wahrscheinlich der C_5H_5 -Ligand am Nickel nicht genau senkrecht auf der Ebene Ni, S, S^* , sondern ist dazu 5° gekippt.

Von den drei im Komplex enthaltenen Cyclopentadienyl-Liganden nimmt der aus den Atomen C(31), C(31*), C(32), C(32*) und C(33) gebildete eine besondere Lage ein: er ragt in eine Nische, die durch die beiden schwefelgebundenen *t*-Butylreste und den Fünfring am Nickel auf drei Seiten begrenzt wird. Möglicherweise als Folge davon ist dieser C_5H_5 -Ligand als einziger nicht fehlgeordnet.

Synthese und Eigenschaften von $[C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-SPh)_2NiC_5H_5]BF_4$

Zur Absättigung des aus dem Tripeldeckersandwich I freigesetzten 14-Elektronen-Teilchens $NiC_5H_5^+$ können nicht nur Verbindungen des Typs $(C_5H_5)_2M(SR)_2$ ($M = Ti, Mo$) sondern auch Monocyclopentadienylmetallbisthiolate dienen. Als Testsubstanzen haben wir die in unserem Arbeitskreis dargestellten Cobaltkomplexe $C_5H_5(PMe_3)Co(SPh)_2$ (XXI) und $C_5H_5(PMe_3)Co(SCF_3)_2$ (XXII) [33] mit I umgesetzt und zumindest im Fall von XXI in glatter Reaktion (siehe Gl. 7) die entsprechende Zweikernverbindung XXIII erhalten. Der Komplex XXII reagiert ebenfalls sehr rasch mit I, doch ist das zunächst entstehende Produkt mit vermutlich analoger Struktur zu XXIII (1H -NMR in CD_3NO_2 : δ 5.16 und 5.58 für je einen C_5H_5 -Ligand) äusserst labil und zerfällt zu der Bisthiolat-Verbindung XXII und Ni-haltigen, paramagnetischen Substanzen.



Das 1H -NMR-Spektrum von XXIII (eines braunvioletten, ziemlich luftstabilen Feststoffs) zeigt im Bereich von -50 bis $+50^\circ C$ (in $CDCl_3$) keine Veränderung. Obwohl Gleichgewichte zwischen mehreren Konfigurationsisomeren möglich sind, scheint entweder nur ein Isomer vorzuliegen oder die Umwandlung unter Inversion am Schwefel so rasch zu erfolgen, dass es NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Aufgrund der Raumerfüllung der am Cobalt gebundenen Liganden wäre es denkbar, dass das Isomer mit den beiden Phenylgruppen "nach oben", d.h. auf die Seite des Cyclopentadienylrings zeigend, begünstigt ist und auch in Lösung dominiert. Eine Inversion lässt sich vielleicht dann erreichen, wenn statt des C_5H_5 -Liganden am

TABELLE 5

ATOMPARAMETER VON XIII (Der C_5H_5 -Ligand an Ni (C(21)–C(26)) und ein C_5H_5 -Ligand an Mo (C(41)–C(46)) ist fehlgeordnet; die angegebenen Lagen dieser Atome sind daher nur halbbesetzt. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Mo	0.25	0.28944(5)	0.13892(3)	
Ni	0.25	0.09083(8)	0.09122(5)	
S	0.1346(2)	0.1939(1)	0.08625(7)	
C(1)	-0.0149(7)	0.1810(5)	0.1016(4)	
C(11)	-0.0658(9)	0.2642(5)	0.1010(5)	
C(12)	-0.0420(8)	0.1385(6)	0.1517(4)	
C(13)	-0.0598(9)	0.1319(6)	0.0570(4)	
C(21)	0.25	-0.0193(12)	0.1397(9)	2.7(4)
C(22)	0.3519(14)	-0.0148(9)	0.1053(7)	3.8(3)
C(23)	0.3099(15)	-0.0156(11)	0.0477(8)	4.3(4)
C(24)	0.25	-0.0188(14)	0.0426(9)	3.8(5)
C(25)	0.2975(17)	-0.0234(11)	0.1199(8)	5.4(5)
C(26)	0.3361(18)	-0.0186(13)	0.0753(10)	6.3(5)
C(31)	0.1571(7)	0.2773(5)	0.2164(3)	
C(32)	0.1937(6)	0.1986(4)	0.2060(2)	
C(33)	0.25	0.3252(7)	0.2238(4)	
C(41)	0.25	0.4305(13)	0.1435(9)	3.6(5)
C(42)	0.1924(14)	0.3703(9)	0.0676(6)	2.9(3)
C(43)	0.1558(15)	0.4038(10)	0.1132(8)	3.7(4)
C(44)	0.25	0.3603(13)	0.0601(8)	2.7(5)
C(45)	0.1560(15)	0.3856(10)	0.0890(8)	3.7(4)
C(46)	0.1940(14)	0.4263(9)	0.1325(6)	2.6(3)
B	0.0	0.4722(9)	0.25	5.6(3)
F(1)	0.0143(5)	0.4240(3)	0.2933(2)	
F(2)	-0.0924(5)	0.5180(3)	0.2557(2)	

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mo	4.29(4)	3.15(4)	3.13(4)	0	0	0.13(4)
Ni	5.90(9)	2.91(6)	3.60(7)	0	0	-0.25(5)
S	4.98(11)	3.43(9)	3.62(8)	-0.52(8)	-0.87(8)	0.02(7)
C(1)	4.7(5)	5.2(4)	7.1(5)	-0.9(4)	-1.7(4)	0.4(4)
C(11)	4.4(6)	7.3(5)	13.0(8)	-0.1(4)	-1.4(6)	0.2(5)
C(12)	4.1(5)	9.0(7)	10.2(6)	-1.4(5)	-0.4(4)	1.5(5)
C(13)	7.5(7)	8.4(6)	12.3(7)	-2.5(6)	-4.7(6)	-0.9(6)
C(31)	5.6(5)	5.3(5)	3.5(3)	0.9(4)	1.6(3)	0.7(3)
C(32)	5.6(4)	3.6(3)	3.1(3)	-0.6(3)	0.2(3)	0.6(3)
C(33)	9.0(10)	3.6(5)	3.2(5)	0	0	-0.9(4)
F(1)	8.5(4)	7.8(3)	6.6(3)	-1.3(3)	-1.0(3)	2.2(2)
F(2)	9.3(4)	9.4(3)	9.1(3)	4.3(3)	0.4(3)	-1.9(3)

Cobalt eine C_5Me_5 -Gruppe gebunden ist. Versuche zur Darstellung von $C_5Me_5(PMe_3)Co(SR)_2$ aus $C_5Me_5Co(CO)PMe_3$ [34] sind im Gange und sollen später referiert werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangs-

verbindungen $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (I) [1], $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]\text{BF}_4$ [35], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SMe})_2$ (II) [12], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ (III) [13], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{SPh})_2$ [36], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SMe})_2$ (VIII) [37], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SPh})_2$ (IX) [38] und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{SR})_2$ (R = Ph, CF_3) [33] erfolgte nach Literaturangaben. NMR: Varian T60, XL 100 (^1H) und Bruker WH 90 FT (^{13}C). Äquivalentleitfähigkeit Λ in CH_3NO_2 .

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SBu}^t)_2$ (IV)

Eine Lösung von 1.07 g (4.3 mMol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 30 ml THF wird mit 1.01 g (9.0 mMol) NaSBu^t versetzt und 30 Min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand wird mit Benzol extrahiert und der Extrakt über Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe III, neutral) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum eingeeengt und auf 10°C gekühlt. Es bilden sich braunviolette Kristalle, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 720 mg (47%). Smp. 175°C (Zers.). (Gef.: C, 60.31; H, 7.75; Ti, 13.57; Mol.-Gew. 356 (MS). $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Ti}$ ber.: C, 60.65; H, 7.92; Ti, 13.44%; Mol.-Gew. 356.47). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 6.40 (s, C_5H_5); 1.56 (s, t- C_4H_9).

Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-SMe})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (V)

Eine Lösung von 147 mg (0.37 mMol) I in 2 ml Nitromethan wird mit 111 mg (0.41 mMol) II versetzt und 40 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 75 ml Ether bildet sich ein kupferbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 148 mg (83%). Zers. P. 195°C. Λ 78 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 42.08; H, 4.12; Ni, 12.80; Ti, 10.42, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{NiS}_2\text{Ti}$ ber.: C, 42.30; H, 4.35; Ni, 12.16; Ti, 9.92%).

Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-SPh})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (VI)

Eine Suspension von 215 mg (0.54 mMol) I in 50 ml Benzol wird mit 216 mg (0.54 mMol) III versetzt und 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und der Filtrückstand so oft mit Benzol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Zur Reinigung wird der Rückstand in 3 ml Nitromethan gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat tropfenweise mit Ether versetzt. Es bildet sich ein rotbrauner mikrokristalliner Feststoff, der sorgfältig mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 258 mg (79%). Zers. P. 175°C. Λ 73.3 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 53.02; H, 4.33; Ni, 9.79; Ti, 8.03. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{NiS}_2\text{Ti}$ ber.: C, 53.42; H, 4.15; Ni, 9.67; Ti, 7.89%).

Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{SPh})_2$ mit $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (I)

Eine Lösung von 125 mg (0.31 mMol) I in 3 ml Nitromethan wird mit 125 mg (0.31 mMol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{SPh})_2$ versetzt und 15 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 75 ml Ether bildet sich ein dunkler Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 70 mg (78%). Das IR-Spektrum (mit intensiven Banden für das BF_4^- -Anion bei 1190 und 1140 cm^{-1}) und die C,H-Analyse (Gef.: C, 45.34; H, 3.87. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{V}$ ber.: C, 44.83; H, 3.78%) weisen auf das Vorliegen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VBF}_4$ hin. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Benzol extrahiert und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe III, neutral) chromatographiert. Im Eluat ist zuerst S_2Ph_2 , danach Nickelocen (grün) und schliesslich $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\mu\text{-SPh})_2]$ (rot) (letztere Verbindung NMR-spektroskopisch [22]) nachweisbar.

Darstellung von $(C_5H_5)_2Mo(SBu')_2$ (X)

Eine Lösung von 1.0 g (3.37 mMol) $(C_5H_5)_2MoCl_2$ in 40 ml THF wird mit 1.12 g (10.0 mMol) NaSBu' versetzt und 30 Min am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit siedendem CH_2Cl_2 extrahiert. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt und über Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe III, neutral) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Die orangefarbene Fraktion wird im Vakuum auf wenige ml eingengt, mit etwas Hexan versetzt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1.35 g (66%), Smp. $190^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 53.16; H, 6.91; Mol.-Gew. 404 (MS). $C_{18}H_{28}MoS_2$ ber.: C, 53.45; H, 6.98%; Mol.-Gew. 404.49).

Darstellung der Komplexe $[(C_5H_5)_2Mo(\mu-SR)_2Ni(C_5H_5)]BF_4$ (XI–XIII)

Eine Lösung von 399 mg (1.0 mMol) I in 8 ml Nitromethan wird mit 1.0 mMol $(C_5H_5)_2Mo(SR)_2$ (VIII–X) versetzt und 45 Min bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelbraune Lösung wird filtriert und das Filtrat zu 150 ml Ether langsam zutropft. Es bildet sich ein violetter Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether- und Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 85–90%.

XI: Zers. P. $200^\circ C$. Λ $86.7\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 38.50; H, 4.04; Mo, 18.31; Ni, 10.69. $C_{17}H_{21}BF_4MoNiS_2$ ber.: C, 38.46; H, 3.99; Mo, 18.07; Ni, 11.06%).

XII: Zers. P. $203^\circ C$. Λ $83.8\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 49.66; H, 4.10; Mo, 14.54; Ni, 8.87. $C_{27}H_{25}BF_4MoNiS_2$ ber.: C, 49.50; H, 3.85; Mo, 14.65; Ni, 8.96%).

XIII: Zers. P. $190^\circ C$. Λ $85.1\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 45.60; H, 5.44; B, 1.62; F, 11.91; Mo, 15.38; Ni, 9.16; S, 9.98. $C_{23}H_{33}BF_4MoNiS_2$ ber.: C, 44.91; H, 5.41; B, 1.76; F, 12.36; Mo, 15.60; Ni, 9.55; S, 10.43%).

Darstellung von $[(C_5H_5)_2Mo(\mu-SBu')_2Ni(C_5H_4Me)]BF_4$ (XIV)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 211 mg (0.48 mMol) $[Ni_2(C_5H_4Me)_3]BF_4$ und 199 mg (0.49 mMol) X, wie für XI–XIII beschrieben. Man erhält einen violetten, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 236 mg (78%). Zers. P. $184^\circ C$. Λ $84.4\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 45.43; H, 5.58; Mo, 15.04; Ni, 9.30. $C_{24}H_{35}BF_4MoNiS_2$ ber.: C, 45.82; H, 5.61; Mo, 15.25; Ni, 9.33%).

Darstellung von $[C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-SPh)_2NiC_5H_5]BF_4$ (XXIII)

Eine Lösung von 136 mg (0.34 mMol) I in 2 ml Nitromethan wird mit 144 mg (0.34 mMol) XXI versetzt und 20 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Ether bildet sich ein violetter öliger Niederschlag, der durch Umfällen aus Nitromethan/Ether gereinigt wird. Der braunviolette mikrokristalline Feststoff wird mehrmals mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 210 mg (98%). Zers. P. $114^\circ C$. Λ $89.1\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 47.15; H, 4.52; Co, 9.20; Ni, 9.20. $C_{25}H_{29}BCoF_4NiPS_2$ ber.: C, 47.74; H, 4.65; Co, 9.37; Ni, 9.33%). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.79 (m, C_6H_5), 5.07 (s, C_5H_5Ni), 4.42 (d, $J(PH)$ 0.6 Hz, C_5H_5Co), 2.19 (d, $J(PH)$ 11.6 Hz, PMe_3).

Röntgenstrukturanalyse von XIII

Zellparameter: orthorhombisch, a 1222.6(4), b 1641.4(4), c 2552.7(9) pm, V $5123 \times 10^6\text{ pm}^3$. Raumgruppe $Cmca$ ($Z = 8$), d (ber.) 1.61 g cm^{-3} . Datensammlung

und Strukturlösung: 2109 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erfolgte die Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode. Wasserstoffatome wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung (teilweise isotrope, teilweise anisotrope Temperaturparameter; Wasserstoff-Parameter nicht verfeinert) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R = 0.050$ und $R_w = 0.048$ ($1/w = \sigma^2 + 0.00001 \cdot F_0^2$) für 1626 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.9\sigma(F_0)$). Die abschliessenden Atomparameter sind in Tab. 5 wiedergegeben; sie beziehen sich auf einen Nicht-standard-Ursprung der Elementarzelle (Symmetrie-Operation $x, y, z; 0.5 - x, y, z; x, -y, 0.5 + z; 0.5 - x, -y, 0.5 + z$). Zwei der C_5H_5 -Liganden sind fehlgeordnet; C(21)–C(23) und C(24)–C(26) bzw. C(41)–C(43) und C(44)–C(46) sind alternative Atomlagen, die jeweils nur mit halbem Gewicht berücksichtigt werden*.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der Firma BASF AG für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. C. Krüger, Mülheim, sind wir für Diffraktometermessungen bei tiefen Temperaturen zu besonderem Dank verbunden. Weiterer Dank gilt Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für zahlreiche NMR-Messungen, Frau E. Ullrich, Frl. A. Günther und Frl. R. Schedl für Elementaranalysen und Frau Dr. B.E.R. Schilling sowie Herrn P. Stauffert für die Durchführung eines Teils der MO-Berechnungen.

Literatur

- 1 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 2 (1972) 239.
- 2 T.L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 3 A. Salzer, unveröffentlichte Versuche (1972-74); zitiert in Ref. 4.
- 4 H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 5 B. Ulrich, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 6 K.K. Joshi, U.K. Patent 29016 (1968); siehe: C.A., 73 (1970) 37068m.
- 7 P.S. Braterman, V.A. Wilson und K.K. Joshi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 191.
- 8 A.R. Dias und M.L.H. Green, *Rev. Port. Quim.*, 11 (1969) 61.
- 9 A.R. Dias und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1951.
- 10 W. Kläui, K. Schmidt, A. Bockmann, P. Hofmann, H.R. Schmidt und P. Stauffert, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 407.
- 11 R.S.P. Coutts, J.R. Surtees, J.M. Swan und P.C. Wailes, *Austr. J. Chem.*, 19 (1966) 1377.
- 12 S.A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 849.
- 13 H. Köpf und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 139.
- 14 G. Doyle und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1111.
- 15 R.G. Davies und B.T. Kilbourn, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 87.
- 16 E.W. Abel, G.W. Farrow, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc. (A)*, (1977) 42.
- 17 D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 281.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51469, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 18 I.B. Benson, S.A.R. Knox, P.J. Naish und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. (A)*, (1981) 2235.
- 19 Die Berechnung von ΔG^* erfolgt nach der Gleichung: $\Delta G^* = 19.14T_c(9.97 + \log T_c / \Delta\nu)$ kJ Mol⁻¹, wobei T_c die Koaleszenztemperatur in K und $\Delta\nu$ der Linienabstand der koaleszierenden Signale ist; siehe: H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag Stuttgart (1973).
- 20 G. Natile, L. Maresca und G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 37.
- 21 C.J. Ruffing und T.B. Rauchfuss, *Organometallics*, 4 (1985) 524.
- 22 W.K. Schropp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 1688.
- 23 S.D. Killops und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1260.
- 24 N.C. Payne, N. Okura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 245.
- 25 N. Kuhn und H. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 73.
- 26 P. Hofmann und P. Stauffert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 27 P. Hofmann und M. Padmanabhan, *Organometallics*, 2 (1983) 1273.
- 28 N.G. Connelly und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7472.
- 29 K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 455 (1979) 29.
- 30 W.R. Tikkanen, J.W. Egan und J.L. Petersen, *Organometallics*, 3 (1984) 1646.
- 31 T. Debaerdemaeker und A. Kutoglu, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 2664.
- 32 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 33 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107.
- 34 H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Dölfel, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 179.
- 35 A. Salzer, Dissertation Universität Zürich 1974.
- 36 E.G. Muller, S.F. Watkins und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 73.
- 37 M.G. Harris, M.L.H. Green und W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1453.
- 38 M.L.H. Green und W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1455.