

## KOMPLEXE MIT KOHLENSTOFFSULFIDEN UND -SELENIDEN ALS LIGANDEN

### XIII \*. REAKTIONEN DER METALL-BASEN $C_5H_5M(PR_3)_2$ UND $C_5H_5M(PR_3)L$ ( $M = Co, Rh$ ) MIT $CSSe$ UND $CSe_2$ ; SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOPENTADIENYLCOBALT- UND RHODIUM-KOMPLEXEN MIT $CS$ , $CSe$ , $CSSe$ , $CSe_2$ , $CSSe_2^{2-}$ , $CSe_3^{2-}$ , $C_2S_2Se_2^{2-}$ UND $C_2Se_4^{2-}$ ALS LIGANDEN

O. KOLB und H. WERNER\*

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

(Eingegangen den 3. Februar 1984)

#### Summary

$C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (I) reacts with  $CSSe$  to give  $C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PMe_3$  (IV) and  $C_5H_5Co(CS)PMe_3$  (V). The thiocarbonyl complex V is formed in an almost quantitative yield by Se abstraction from IV and  $PPh_3$ . The corresponding compounds  $C_5H_5Co(CS)PMe_2Ph$  (VII) and  $C_5H_5Co(CS)[P(OMe)_3]$  (VIII) are obtained as the main products directly from  $CSSe$  and  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  or  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$ . In the reaction of  $C_5H_5Co(PR_3)_2$  ( $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph$ ) with  $CSe_2$ , the carbon diselenide complexes  $C_5H_5Co(\eta^2-CSe_2)PMe_3$  (XI) and  $C_5H_5Co(\eta^2-CSe_2)PMe_2Ph$  (XIV) are formed. XI reacts with  $PPh_3$  to give  $C_5H_5Co(CSe)PMe_3$  (XII). Cyclopentadienylcobalt compounds containing  $CSSe_2^{2-}$ ,  $CSe_3^{2-}$  and  $C_2Se_4^{2-}$  as ligands are isolated as side products in the reactions of  $C_5H_5Co(PR_3)_2$  and  $C_5H_5Co(CO)PR_3$  ( $PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph$ ) with  $CSSe$  and  $CSe_2$ , respectively. Displacement of ethylene from  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  by  $CSSe$  yields the complex  $C_5H_5Rh(\eta^2-CSSe)PMe_3$  (XVIII) which reacts with  $PPh_3$  to give  $C_5H_5Rh(CS)PMe_3$  (XIX) and with excess  $CSSe$  to give  $C_5H_5RhC_2S_2Se_2(PMe_3)$  (XX). Besides small amounts of  $C_5H_5Rh(\eta^2-CSSe)PMe_2Ph$  (XXI), the corresponding metallaheterocycle  $C_5H_5RhC_2S_2Se_2(PMe_2Ph)$  (XXII) is formed as the main product from  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_2Ph$  and  $CSSe$ .

#### Zusammenfassung

$C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (I) reagiert mit  $CSSe$  zu den Verbindungen  $C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PMe_3$  (IV) und  $C_5H_5Co(CS)PMe_3$  (V). Die Umsetzung von IV mit  $PPh_3$  ergibt

\* Für XII. Mitteilung siehe Ref. 1.



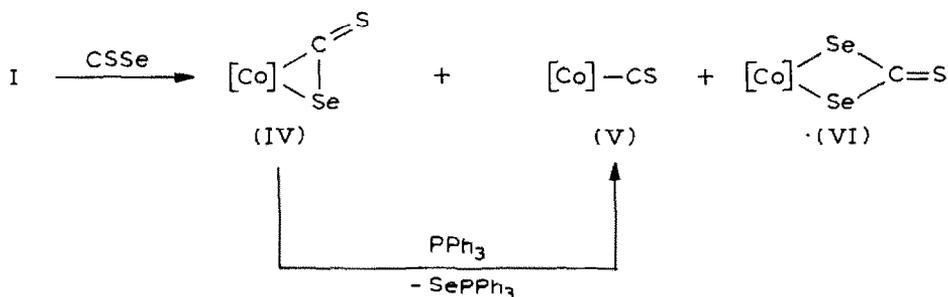
Die Zwischenstufe **Z** würde dabei dem Komplex  $C_5H_5Co(\eta-CS_2)PMe_3$  (III) entsprechen, für den eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [6].

Falls der oben skizzierte Vorschlag richtig ist, sollte sich—einen analogen Reaktionsverlauf vorausgesetzt—bei Verwendung von  $CSSe$  an Stelle von  $COS$  der entsprechende Thiocarbonylcobalt-Komplex  $C_5H_5Co(CS)PMe_3$  bilden. Mit  $CSe_2$  könnte entweder ein Analogon zu III oder in Anbetracht der im Vergleich mit  $C-S$  geringeren Bindungsenergie  $C-Se$  die Selenocarbonylcobalt-Verbindung  $C_5H_5Co(CSe)PMe_3$  entstehen. In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Untersuchungen unter Einbezug von Rhodium als Zentralatom zusammengefasst. Ein Teil der Resultate ist bereits in zwei zusammenfassenden Publikationen erwähnt worden [4,9].

### Reaktionen der Cobaltkomplexe $C_5H_5Co(PR_3)_2$ und $C_5H_5Co(CO)PR_3$ mit $CSSe$ und $CSe_2$

Die Bis(trimethylphosphan)-Verbindung **I** reagiert bereitwillig mit  $CSSe$  und ergibt hauptsächlich die beiden Komplexe  $C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PMe_3$  (IV) und  $C_5H_5Co(CS)PMe_3$  (V). Daneben entsteht in geringen Mengen die Diselenothiocarbonat-Verbindung  $C_5H_5Co(CSSe_2)PMe_3$  (VI). Das Verhältnis IV/V ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Während in Benzol oder Hexan bei Raumtemperatur V mit einer Ausbeute von 45–50% entsteht, wird bei tiefer Temperatur (in Toluol, Hexan oder Pentan bei  $-20^\circ C$ ) vorwiegend IV isoliert. Die Verbindung IV ist in Kohlenwasserstoffen weniger gut löslich und kann daher ohne Schwierigkeiten von V abgetrennt werden. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie erhält man IV in Form schwarzer, luftstabiler Kristalle, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und das Massenspektrum gesichert ist.

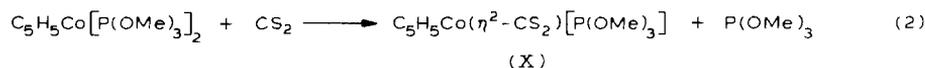
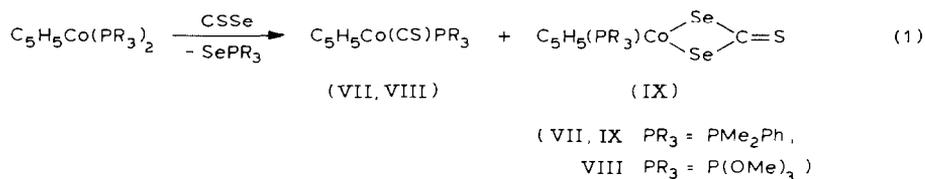
SCHEMA 2.  $[Co] = C_5H_5CoPMe_3$ .



Die Umsetzung von IV mit  $PPh_3$  in Benzol bei  $50^\circ C$  liefert nahezu quantitativ den dunkelroten, luftempfindlichen Thiocarbonylcobalt-Komplex V. Die entsprechenden Verbindungen  $C_5H_5Co(CS)PMe_2Ph$  (VII) und  $C_5H_5Co(CS)[P(OMe)_3]$  (VIII) entstehen als Hauptprodukte bei den Reaktionen von  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  [10] und  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$  [11] mit  $CSSe$ . Selbst bei Einwirkung von Thiocarbonylselenid auf  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  bei  $-20^\circ C$  in Hexan sind keine Anzeichen einer Bildung des zunächst erwarteten Komplexes  $C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PMe_2Ph$  zu beob-

achten. Möglicherweise ist dieser Komplex in Hexan gut löslich, fällt also unter den Reaktionsbedingungen nicht aus und reagiert mit dem bei der Darstellung frei werdenden Phosphan sehr rasch zu der Thiocarbonyl-Verbindung VII. Als Nebenprodukt wird bei der Umsetzung von  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  mit  $CSSe$  der zu VI analoge Komplex  $C_5H_5Co(CSSe_2)PMe_2Ph$  (IX) gebildet.

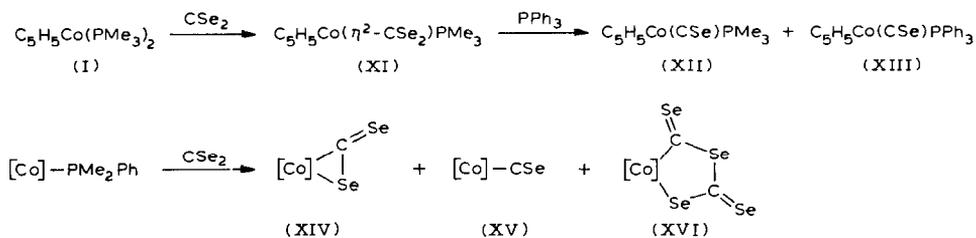
$C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$  reagiert erst bei  $50^\circ C$  mit Thiocarbonylselenid und ergibt dann (neben  $SeP(OMe)_3$ ) ausschliesslich die Verbindung VIII. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Reaktion von  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$  mit  $CS_2$  der Kohlenstoffdisulfid-Komplex  $C_5H_5Co(\eta^2-CS_2)[P(OMe)_3]$  (X). Dieser ist ebenso wie III gegenüber  $PPh_3$  inert und reagiert damit nicht unter Schwefel-Abspaltung zu VIII.



Der für die Verbindung IV angegebene Strukturvorschlag (Schema 2) stützt sich auf die IR-Daten und deren Vergleich mit denjenigen des Palladiumkomplexes  $[1,2-C_6H_4(CH_2PPh_2)_2]Pd(\eta^2-CSSe)$ . Für diesen hat eine Kristallstrukturanalyse die Koordination des Thiocarbonylselenids über C und Se bestätigt [12]. Mit dem Strukturvorschlag für IV steht auch in Einklang, dass bei der Umsetzung von IV mit  $PPh_3$  nur die Verbindung V und  $SePPh_3$ , nicht jedoch—wie es bei einer Bindung des Heteroallens über C und S zu erwarten wäre—der Selenocarbonyl-Komplex  $C_5H_5Co(CSe)PMe_3$  (XII) und  $SPPH_3$  entsteht.

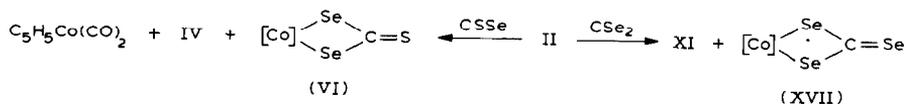
Die Reaktion von I mit  $CSe_2$  ergibt (neben sehr geringen Mengen an XII) erwartungsgemäss die zu III analoge Verbindung  $C_5H_5Co(\eta^2-CSe_2)PMe_3$  (XI). Sie ist einer der noch sehr wenigen Vertreter von Übergangsmetall- $CSe_2$ -Komplexen, in denen das Kohlenstoffdiselenid ähnlich wie  $CS_2$  *dihapto*-gebunden vorliegt [1,13–15]. Erstaunlicherweise entsteht aus XI und  $PPh_3$  nur in mässiger Ausbeute die Selenocarbonyl-Verbindung XII, die orangebraune, luftempfindliche Kristalle bildet. In sehr geringer Menge erhält man ausserdem bei dieser Umsetzung den Komplex  $C_5H_5Co(CSe)PPh_3$  (XIII), dessen spektroskopische Daten in Tab. 1 aufgeführt sind. Typisch für XII und XIII (sowie auch für XV) ist im IR-Spektrum eine intensive Bande bei ca.  $1120-1130\text{ cm}^{-1}$ , welche der CSe-Valenzschwingung zuzuordnen ist [16].

$C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  reagiert mit  $CSe_2$  ähnlich wie I. Neben  $C_5H_5Co(\eta^2-CSe_2)PMe_2Ph$  (XIV) entsteht im Verhältnis von etwa 10/1 ausserdem die Verbindung  $C_5H_5Co(CSe)PMe_2Ph$  (XV), die aufgrund sehr ähnlicher Löslichkeitseigenschaften jedoch nicht vollständig abgetrennt werden kann. Beide Komplexe wurden daher nur IR- und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Als weiteres Produkt bildet sich bei der Umsetzung von  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  mit  $CSe_2$  in geringer Menge der Cobaltaheterocyclus  $C_5H_5CoC_2Se_4(PMe_2Ph)$  (XVI), für den in Schema 3 ein Strukturvorschlag angegeben ist.

SCHEMA 3. [Co] = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoPMe<sub>2</sub>Ph.

Ein zweiter Syntheseweg für die Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CSSe)PMe<sub>3</sub> (IV) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CSe<sub>2</sub>)PMe<sub>3</sub> (XI), der nicht von I ausgeht, brachte nur im letzteren Fall einen Erfolg. Wir hatten früher bereits gezeigt (siehe Schema 1), dass die Carbonyl(phosphan)cobalt-Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)PR<sub>3</sub> (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph) mit CS<sub>2</sub> glatt zu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>)PMe<sub>3</sub> (III) bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>)PMe<sub>2</sub>Ph reagieren [17,18] und versuchten diese Darstellungsmethode der CO-Verdrängung auch auf CSSe und CSe<sub>2</sub> anzuwenden.

Die Reaktionen von II mit CSSe und CSe<sub>2</sub> verlaufen jedoch weniger eindeutig. Mit Thiocarbonylselenid entsteht ein Produktgemisch, in dem neben C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub> und SePMe<sub>3</sub> in geringer Menge C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CS)PMe<sub>3</sub> (V) und der Diselenothiocarbonat-Komplex VI vorliegt. Die Umsetzung von II mit CSe<sub>2</sub> liefert ein ähnliches Resultat. Neben C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CSe<sub>2</sub>)PMe<sub>3</sub> (XI) und SePMe<sub>3</sub> bildet sich der Triselenocarbonat-Komplex XVII, den man auch als Nebenprodukt der Reaktion von I mit CSe<sub>2</sub> erhält. Das Produktspektrum der Umsetzungen von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)PMe<sub>2</sub>Ph mit CSSe und CSe<sub>2</sub> ist demjenigen der Reaktionen von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> mit den Heteroallen vergleichbar. Es ist auch in diesem Fall kein Vorteil in der Verwendung des Carbonyl(phosphan)-Komplexes als Ausgangsverbindung zu sehen (siehe Schema 4).

SCHEMA 4. [Co] = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoPMe<sub>3</sub>.

### Cobalt(III)-Komplexe mit CSSe<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CSe<sub>3</sub><sup>2-</sup> und C<sub>2</sub>Se<sub>4</sub><sup>2-</sup> als Liganden

Für die Verbindungen VI und IX tritt im IR-Spektrum eine intensive Bande im Bereich von 1010–1020 cm<sup>-1</sup> auf, die wahrscheinlich einer C=S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Wir nehmen an, dass das Diselenothiocarbonat-Dianion über Se und Se gebunden ist, da das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IX nur ein Signal für die Methylgruppen des Dimethylphenylphosphans zeigt. Bei einer Koordination des Diselenothiocarbonat-Liganden über S und Se wäre der Komplex IX chiral und es sollten dann zwei Signale für die diastereotopen PCH<sub>3</sub>-Protonen zu beobachten sein.

TABELLE 1

IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV–XVII

Kom- plex	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>			
	$\nu(\text{CE})$ (E = S, Se) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{PR}_3)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)
IV	1143, 1065	4.61(d)	0.4	0.87(d)	10.2
V	1270	4.74(d)	0.9	1.14(d)	9.8
VI	1007, 812	5.25(d)	0.3	1.75(d)	10.8
VII	1269	4.70(d)	1.0	1.47(d)	9.6
				7.15(m) [3H]	
				7.62(m) [2H]	
VIII	1289	4.88(d)	0.4	3.59(d)	12.5
IX	1018, 825	5.05(d)	0.3	1.90(d)	10.6
				7.76(m)	
X	1165	4.77(d)	0.5	3.42(d)	11.4
XI	974	4.59(d)	0.4	0.81(d)	10.1
XII	1128	4.70(d)	1.0	1.14(d)	9.9
XIII	1130	4.58(d)	0.8	7.24(m) [3H]	
				7.84(m) [2H]	
XIV	991	4.52(d)	0.4	1.07(d) [3H]	10.0
				1.24(d) [3H]	10.0
				7.34(m)	
XV	1122	4.69(d)	0.9	1.50(d)	9.6
				7.22(m) [3H]	
				7.63(m) [2H]	
XVI	837, 809	5.18(d)	0.4	1.85(d) [3H]	11.4
				2.03(d) [3H]	11.4
				7.62(m)	
XVII	879, 810	5.30(d)	0.4	1.67(d)	11.2

<sup>a</sup> IV, X, XI, XIV in Nujol; V, VII, VIII, XII, XIII, XV in CS<sub>2</sub>; VI, IX, XVI, XVII in KBr. <sup>b</sup> IV, V, VII, VIII, X–XV in Benzol-*d*<sub>6</sub>; VI, IX in Aceton-*d*<sub>6</sub>; XVI, XVII in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

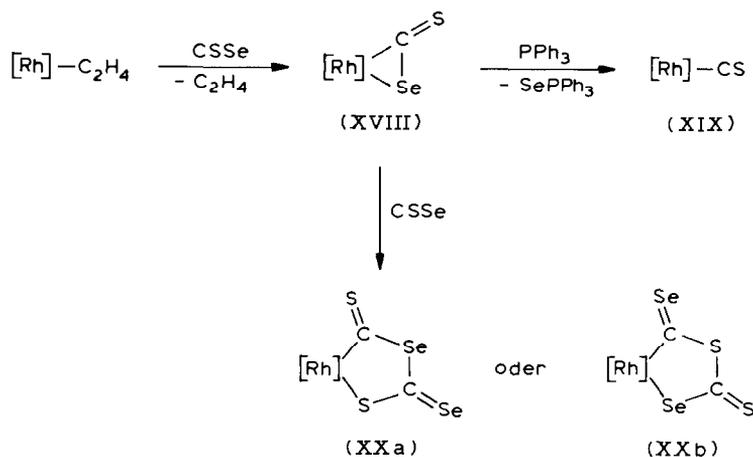
Mit diesem Argument lässt sich auch der Strukturvorschlag für die CoC<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Verbindung XVI stützen. Wäre das C<sub>2</sub>Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Dianion hier symmetrisch (d.h. über Se und Se) an das Cobalt gebunden, so würde ein achirales Molekül vorliegen und es sollte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein Signal für die PCH<sub>3</sub>-Protonen auftreten. Dies ist nicht der Fall. Das IR-Spektrum von XVI zeigt eine C=Se-Valenzschwingung bei 809 cm<sup>-1</sup>, die gegenüber derjenigen des Triselenocarbonat-Komplexes XVII (879 cm<sup>-1</sup>) nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. VI, IX und XVII sind unseres Wissens die ersten Organo-Übergangsmetallverbindungen mit CSSe<sub>2</sub><sup>2-</sup> bzw. CSe<sub>3</sub><sup>2-</sup> als Liganden; die Bariumsalze dieser Dianionen wurden 1971 von Gattow und Dräger [19] beschrieben.

#### Darstellung und Charakterisierung der Rhodiumkomplexe mit CS, CSSe und C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>2-</sup> als Liganden

Die für die Darstellung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh( $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>)PMe<sub>3</sub> bewährte Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> mit CS<sub>2</sub> [20] lässt sich analog auch mit CSSe durchführen. Man erhält in sehr guter Ausbeute den Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh( $\eta^2$ -CSSe)PMe<sub>3</sub> (XVIII) in Form dunkelroter Kristalle, die sich in Lösung (Benzol oder Aceton) langsam zersetzen. Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> mit CSe<sub>2</sub> in Benzol oder Hexan entstehen Produktgemische, die bisher noch nicht aufgetrennt werden konn-

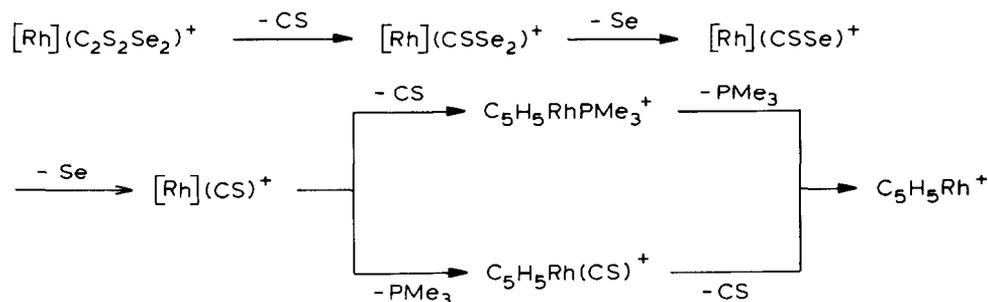
ten. Die Synthesemethode für XVIII (Verdrängung eines olefinischen Liganden durch CSSe) ist derjenigen, die für den Nickelkomplex (dipy)Ni( $\eta^2$ -CSSe) (dipy = 2,2'-Dipyridyl) beschrieben wurde, vergleichbar; hierbei dient (dipy)Ni(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) als Ausgangsverbindung [21] (Schema 5).

SCHEMA 5. [Rh] = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhPMe<sub>3</sub>.



Die Reaktion von XVIII mit PPh<sub>3</sub> führt erwartungsgemäss zu dem orangegelben Thiocarbonyl-Komplex XIX. Auch hier ist—wie bei der Umsetzung von IV mit PPh<sub>3</sub> zu V (Schema 2)—nur die Bildung von SePPh<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(CS)PMe<sub>3</sub>, nicht jedoch von SPPh<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(CSe)PMe<sub>3</sub> zu beobachten. Wir gehen aufgrund dieses Befundes davon aus, dass in XVIII ebenso wie in der analogen Cobaltverbindung IV eine Koordination des Thiocarbonylselenids über C und Se an das Metall vorliegt. Der XIX entsprechende Triphenylphosphan-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(CS)PPh<sub>3</sub> ist von Faraone et al. ausgehend von *trans*-RhCl(CS)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> dargestellt worden [22].

Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> mit einem CSSe-Überschuss (Molverhältnis 1/3) bildet sich der Metallheterocyclus XX, für den wir aufgrund der IR-Daten die in Schema 5 skizzierte Struktur (a oder b) postulieren. Neben einer  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Frequenz bei 1016 cm<sup>-1</sup> beobachtet man im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 879 cm<sup>-1</sup>, die einer C=Se-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion Fragmente, deren Entstehen das folgende Schema verdeutlicht:



Eine primäre Abspaltung von CS ist auch bei einer thermogravimetrischen Untersuchung von XX nachweisbar. Die Verbindung erleidet beim Aufheizen einen Gewichtsverlust von 9%, was der Masse des Thiocarbonyls entspricht.

Der Metallaheterocyclus XX ist nicht nur aus  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  und überschüssigem CSSe sondern auch aus XVIII und einer äquimolaren Menge Thiocarbonylselenid erhältlich. Auf ähnliche Weise, d.h. durch [3 + 2]-Cycloaddition, ist früher die Synthese von  $C_5H_5RhC_2S_4(PMe_3)$  gelungen [20]. Für diesen Komplex liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [20]. Yamazaki und Mitarbeiter haben gezeigt, dass die mit XVIII vergleichbare Verbindung  $C_5H_5Rh(\eta^2-CS_2)PPh_3$  mit  $C_2(CO_2Me)_2$  ebenfalls eine [3 + 2]-Cycloaddition eingeht [23].

Der zu XX analoge Komplex  $C_5H_5RhC_2S_2Se_2(PMe_2Ph)$  (XXII) entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_2Ph$  und CSSe, selbst wenn die beiden Reaktionspartner im Molverhältnis 1/1 eingesetzt werden. Die bei dieser Umsetzung zunächst erwartete Verbindung  $C_5H_5Rh(\eta^2-CSSe)PMe_2Ph$  (XXI) lässt sich nur in sehr geringer Menge nachweisen; ihre IR- und  $^1H$ -NMR-Daten sind in Tab. 2 angegeben. Der Grund für die grössere Labilität von XXI im Vergleich mit XVIII ist möglicherweise der, dass die Rh–Se-Bindung im Dreiring (vielleicht durch den Einfluss des sperrigeren  $PMe_2Ph$ -Liganden) leichter aufbricht und dadurch eine günstige Voraussetzung für die rasche Weiterreaktion mit einem zweiten Molekül CSSe zu XXII gegeben ist.

## Fazit

Die vorliegende Arbeit hat insgesamt gezeigt, dass die Verwendung von CSSe einen neuen Syntheseweg zu Thiocarbonylmetall-Komplexen eröffnet. Frühere Darstellungsverfahren für Verbindungen des Typs  $M(CS)L_n$  gingen überwiegend von Metall- $CS_2$ -Komplexen  $M(\eta^2-CS_2)L_n$  aus [16], die mit thiophilen Agenzien wie Phosphanen unter Eliminierung eines Schwefelatoms umgesetzt wurden. Diese Methode versagt jedoch für  $ML_n = C_5H_5CoPR_3$  und  $C_5H_5RhPR_3$ . Selbst mit  $P(NMe_2)_3$ , einem ausgeprägt nucleophilen Phosphan, reagiert  $C_5H_5Co(\eta^2-CS_2)PMe_3$  (I) nur sehr langsam und bildet erst nach vierstündigem Erhitzen einer benzolischen

TABELLE 2

IR- UND  $^1H$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE XVIII–XXII

Komplex	IR <sup>a</sup> $\nu(CE)$ (E = S, Se) ( $cm^{-1}$ )	$^1H$ -NMR <sup>b</sup>					
		$\delta(C_5H_5)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$J(RhH)$ (Hz)	$\delta(PR_3)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$J(RhH)$ (Hz)
XVIII	1153, 1071	5.04(dd)	1.4	0.7	1.02(dd)	10.6	1.1
XIX	1279	5.24(dd)	1.4	0.7	1.24(dd)	10.4	1.6
XX	1016, 879	5.57(dd)	1.3	0.5	1.97(dd)	11.8	0.9
XXI	1154, 1070	4.86(dd)	1.4	0.7	1.21(dd) <sup>c</sup>	10.2	1.2
					1.38(dd)	10.2	1.2
					7.37(m)		
XXII	1006, 872	4.75(dd)	1.4	0.5	1.40(dd) <sup>c</sup>	10.8	1.0
					1.60(dd)	10.8	1.0

<sup>a</sup> In Nujol, nur für XIX in  $CS_2$ . <sup>b</sup> In Benzol- $d_6$ , nur für XX in DMSO- $d_6$ . <sup>c</sup> Zwei Signale für diastereotope  $P(CH_3)_2$ -Protonen. <sup>d</sup> Signal für  $PC_6H_5$ -Protonen durch Lösungsmittel verdeckt.

Lösung am Rückfluss den Thiocarbonyl-Komplex  $C_5H_5Co(CS)P(NMe_2)_3$  mit einer Ausbeute von ca. 2% [24]. Der Weg über CSSe bietet hier einen grossen Vorteil; er dürfte, insbesondere bei den Metallen der VIII. Nebengruppe, noch weitere Anwendungsbeispiele finden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangskomplexe  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (I) [10],  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  [10],  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$  [11],  $C_5H_5Co(CO)PMe_3$  (II) [25],  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  [26] und  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_2Ph$  [26] sowie diejenige der Verbindungen CSSe [27] und  $CS_2$  [28] erfolgte nach Literaturangaben. NMR: Varian T 60, EM 360 und XL 100. IR: Perkin-Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). Analytische Daten der dargestellten Verbindungen siehe Tab. 3.

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE (%) (BERECHNETE WERTE IN KLAMMERN)

Komplex	Summenformel (Molmasse)	C	H	M	S	Se
IV	$C_9H_{14}CoPSSe$ (323.1)	33.63 (33.45)	4.66 (4.37)	18.15 (18.24)	9.89 (9.92)	24.20 (24.44)
V	$C_9H_{14}CoPS$ (244.2)	43.47 (44.27)	5.82 (5.78)	24.13 (24.13)		
VI	$C_9H_{14}CoPSSe_2$ (402.1)	26.99 (26.88)	3.73 (3.51)	14.72 (14.66)	8.05 (7.97)	39.15 (39.27)
VII	$C_{14}H_{16}CoPS$ (306.2)	54.87 (54.91)	5.17 (5.27)	19.12 (19.24)		
VIII	$C_9H_{14}CoO_3PS$ (292.2)	36.77 (37.00)	4.65 (4.83)	19.37 (20.17)		
IX	$C_{14}H_{16}CoPSSe_2$ (464.2)	36.69 (36.23)	3.73 (3.47)	12.84 (12.67)	6.68 (6.91)	33.89 (34.02)
X	$C_9H_{14}CoO_3PS_2$ (324.2)	33.60 (33.34)	4.46 (4.35)	17.94 (18.18)		
XI	$C_9H_{14}CoPSe_2$ (370.0)	29.67 (29.21)	3.90 (3.81)	15.31 (15.93)		
XII	$C_9H_{14}CoPSe$ (291.1)	36.74 (37.14)	4.97 (4.85)	20.02 (20.25)		
XVI	$C_{15}H_{16}CoPSe_4$ (602.0)	29.97 (29.93)	2.76 (2.68)	9.83 (9.79)		52.75 (52.46)
XVII	$C_9H_{14}CoPSe_3$ (449.0)	24.20 (24.08)	3.32 (3.14)	13.00 (13.13)		52.90 (52.76)
XVIII	$C_9H_{14}PRhSSe$ (367.1)	29.38 (29.45)	3.61 (3.84)	28.24 (28.03)		
XIX	$C_9H_{14}PRhS$ (288.1)	37.49 (37.49)	4.84 (4.90)	35.56 (35.69)		
XX	$C_{10}H_{14}PRhS_2Se_2$ (490.1)	24.27 (24.51)	2.89 (2.88)	20.85 (21.00)	13.17 (13.08)	32.42 (32.22)
XXII	$C_{15}H_{16}PRhS_2Se_2$ (552.2)	32.60 (32.62)	2.95 (2.92)	18.55 (18.64)		28.75 (28.60)

$C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PMe_3$  (IV) und  $C_5H_5Co(CSSe_2)PMe_3$  (VI)

(a) Eine Lösung von 391 mg (1.41 mmol) I in 15 ml Hexan wird auf  $-10^\circ C$  gekühlt und unter kräftigem Rühren mit 0.3 ml (4.8 mmol) CSSe versetzt. Nach 10 min wird der gebildete Niederschlag filtriert, 5mal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 3 ml eingengt; dann chromatographiert man die Lösung über  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt. stufe III). Nach Eluieren mit Hexan/Benzol 3/1 und Abziehen des Solvens erhält man 45 mg (13%)  $C_5H_5Co(CS)PMe_3$  (V). Der auf der Fritte befindliche Niederschlag wird 4mal mit je 5 ml Benzol extrahiert, die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit Hexan versetzt. Es bildet sich ein dunkler Feststoff, der in wenig Benzol gelöst und wiederum an  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt. stufe III) mit Benzol/Hexan 3/1 chromatographiert wird. Das Eluat wird auf ca. 5 ml eingengt und mit Hexan versetzt. Es kristallisieren kleine schwarze Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute an IV: 146 mg (32%). Smp.  $97^\circ C$  (Zers.).

Der nach der Extraktion mit Benzol auf der Fritte verbliebene Rückstand wird in 15 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst, die Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt. stufe III) in  $CH_2Cl_2$  erhält man nach Aufarbeitung der ersten rotbraunen Zone 26 mg (4%) VI. Smp.  $122^\circ C$  (Zers.). Die Aufarbeitung der zweiten, dunkelbraunen Zone liefert geringe Mengen (ca. 5 mg) einer Verbindung, die vermutlich die Zusammensetzung  $C_5H_5CoC_2S_2Se_2(PMe_3)$  besitzt ( $^1H$ -NMR:  $\delta(C_5H_5)$  5.17(d),  $J(PH)$  0.4 Hz;  $\delta(PMe_3)$  1.65(d),  $J(PH)$  11.4 Hz; in Aceton- $d_6$ ).

(b) Eine Lösung von 400 mg (1.75 mmol) II und 0.3 ml (4.8 mmol) CSSe in 10 ml Benzol wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Hexan versetzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Das Filtrat enthält laut IR-Spektrum ausschliesslich  $C_5H_5Co(CO)_2$ . Der Filtrerrückstand wird in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und an  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt. stufe III) mit  $CH_2Cl_2$  chromatographiert. Man erhält 71 mg (10%) von VI.

$C_5H_5Co(CS)PMe_3$  (V)

Eine Lösung von 324 mg (1.0 mmol) IV in 15 ml Benzol wird mit 262 mg (1.0 mmol)  $PPh_3$  versetzt und 1 h bei  $50^\circ C$  gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol/Hexan 1/1 extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Das erhaltene Rohprodukt wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert. Es bildet sich eine orangefarbene Zone, die mit Benzol/Hexan 1/1 eluiert wird. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende feste Rückstand wird in 10 ml Hexan gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Es kristallisieren dunkelrote, metallisch glänzende Blättchen, die mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 208 mg (85%). Smp.  $62^\circ C$  (Zers.).

$C_5H_5Co(CS)PMe_2Ph$  (VII) und  $C_5H_5Co(CSSe_2)PMe_2Ph$  (IX)

Eine Lösung von 575 mg (1.44 mmol)  $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$  und 0.18 ml (2.9 mmol) CSSe in 20 ml Hexan wird 30 min bei  $0^\circ C$  gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende ölige Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert.

Die Eluierung mit Benzol/Hexan 2/1 ergibt eine orangefarbene Lösung. Die Aufarbeitung dieser Lösung (Entfernen des Solvens im Vakuum, Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol/Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) liefert dunkelrote Kristalle von VII. Ausbeute: 250 mg (41%). Smp.  $82^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Nach Eluieren einer zweiten dunkelroten Zone mit Benzol und Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein dunkles Öl, das nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan schwarze Kristalle von IX gibt. Ausbeute: 65 mg (7%). Smp.  $136^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CS})[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (VIII)

Eine Lösung von 745 mg (2.0 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  und 0.25 ml (4.0 mmol)  $\text{CS}_2$  in 20 ml Hexan wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für VII beschrieben. VIII ist bei Normalbedingungen ein orangefarbenes Öl. Ausbeute: 260 mg (44%). In der nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches erhaltenen Lösung kann  $\text{SeP}(\text{OMe})_3$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden ( $\delta(\text{OMe})$  3.44(d),  $J(\text{PH})$  14.4 Hz).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (X)

Eine Lösung von 3.0 g (8.06 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  und 8 ml (133.6 mmol)  $\text{CS}_2$  in 20 ml Benzol wird 5 Tage bei  $70^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein öliger Rückstand, der in 3 ml Benzol gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) mit Benzol chromatographiert wird. Die erste, sehr schmale, orangefarbene Zone enthält eine geringe Menge von VIII. Die nachfolgende rotbraune Zone liefert nach Abziehen des Lösungsmittels ein dunkles, zähflüssiges Öl. Ausbeute: 1.83 g (70%).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CSe}_2)\text{PMe}_3$  (XI) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CSe}_3)\text{PMe}_3$  (XVII)

(a) Eine Lösung von 571 mg (2.07 mmol) I in 20 ml Hexan wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter kräftigem Rühren mit 0.265 ml (4.18 mmol)  $\text{CSe}_2$  versetzt. Nach 15 min Rühren wird der dunkle Niederschlag abfiltriert und 3mal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Die hellgelbe Waschflüssigkeit enthält geringe Mengen an XII. Der Filtrerrückstand wird solange mit Benzol extrahiert, bis die Lösung nahezu farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 1/4 des Volumens eingeeengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) mit Benzol chromatographiert. Die erste, braungüne Zone enthält den Komplex XI, der durch nochmalige Chromatographie gereinigt wird. Es resultieren grünschwarze Kristalle. Ausbeute: 330 mg (43%). Smp.  $98^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Der in Benzol unlösliche Teil des Filtrerrückstandes wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, die Lösung filtriert und auf etwa die Hälfte eingeeengt. Nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Entfernen des Lösungsmittels erhält man aus dem zuerst aufgefangenen Eluat schwarze Kristalle von XVII. Ausbeute: 37 mg (5%). Aus der zweiten Fraktion lassen sich wenige Milligramm einer ebenfalls schwarzen Verbindung gewinnen, die vermutlich die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_2\text{Se}_4(\text{PMe}_3)$  (analog zu XVI) besitzt ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.25(d),  $J(\text{PH})$  0.4 Hz;  $\delta(\text{PMe}_3)$  1.58(d),  $J(\text{PH})$  11.6 Hz; in  $\text{DMSO-}d_6$ ).

(b) Eine Lösung von 354 mg (1.55 mmol) II und 0.25 ml (4.0 mmol)  $\text{CSe}_2$  in 8 ml Benzol wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkle Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert. Die erste orangefarbene Zone enthält eine geringe Menge an XII. Aus der nachfolgenden braungünen Zone kann man nach Entfernen

des Solvens 115 mg (20%) XI isolieren. Die dritte Fraktion enthält 25 mg (7%) von XVII. Smp. 167°C (Zers.).

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CSe)PMe<sub>3</sub> (XII) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CSe)PPh<sub>3</sub> (XIII)*

Eine Lösung von 100 mg (0.27 mmol) XI und 71 mg (0.27 mmol) PPh<sub>3</sub> in 10 ml Benzol wird 45 min bei 60°C gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf 5 ml eingengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert. Mit Benzol/Hexan können zwei orangefarbene Zonen eluiert werden. Die erste enthält laut IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Tab. 1) geringe Mengen von XIII. Aus der zweiten Zone können nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei -78°C orangebraune Plättchen von XII isoliert werden. Ausbeute: 15 mg (19%). Smp. 58°C (Zers.).

*Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> mit CSe<sub>2</sub> und Darstellung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoC<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph) (XVI)*

Eine Lösung von 361 mg (0.90 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> in 20 ml Hexan wird auf -30°C gekühlt und mit 0.114 ml (1.80 mmol) CSe<sub>2</sub> versetzt. Es scheidet sich sehr rasch ein dunkler, öliges Niederschlag ab. Nach 10 min Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand mit Benzol extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Das verbleibende Öl wird in 5 ml Benzol gelöst und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert. Mit Benzol/Hexan lässt sich eine orangefarbene Zone eluieren, die die Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CSe<sub>2</sub>)PMe<sub>2</sub>Ph (XIV) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CSe)PMe<sub>2</sub>Ph (XV) ungefähr im Verhältnis 10/1 enthält. Eine Wiederholung der Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.stufe V) erbringt keinen zusätzlichen Trenneffekt. Die Eluierung einer zweiten, braunen Zone lieferte nur wenige Milligramm von XVI. Eine etwas grössere Menge dieser Verbindung lässt sich aus dem in Benzol unlöslichen Rückstand gewinnen. Dazu wird dieser in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.stufe III) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Man erhält nach Abziehen des Solvens schwarze Kristalle. Ausbeute: 22 mg (4%). Smp. 128°C (Zers.).

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CSSe)PMe<sub>3</sub> (XVIII)*

Eine Lösung von 330 mg (1.21 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> in 10 ml Benzol wird mit 0.076 ml (1.21 mmol) CSSe versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert. Man erhält eine breite rote Zone, die nach Eluieren mit Benzol und Abziehen des Solvens einen dunkelroten Feststoff ergibt. Umkristallisation aus Toluol/Hexan liefert dunkelrote, glänzende Kristalle. Ausbeute 325 mg (73%). Smp. 112°C (Zers.).

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(CS)PMe<sub>3</sub> (XIX)*

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von je 1.0 mmol XVIII und PPh<sub>3</sub>, analog wie für V beschrieben. Man erhält ein gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 210 mg (73%). Smp. 40°C (Zers.).

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhC<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (XX)*

(a) Eine Lösung von 215 mg (0.79 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> in 5 ml Benzol wird mit 0.148 ml (2.37 mmol) CSSe versetzt und 5 h bei 50°C gerührt. Nach

Abkühlen und Zugabe von 10 ml Hexan bildet sich ein dunkler Niederschlag, der von der überstehenden Lösung getrennt und in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst wird. Diese Lösung wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt. stufe III) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 10 ml THF gelöst. Nach Überschichten der Lösung mit 30 ml Hexan und Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  entstehen schwarze, glänzende Kristalle. Ausbeute: 190 mg (49%). Smp.  $187^\circ\text{C}$  (Zers.).

(b) Eine Lösung von 367 mg (1.0 mmol) XVIII in 5 ml Benzol wird mit 0.062 ml (1.0 mmol) CSSe versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute: 304 mg (62%).

#### $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{S}_2\text{Se}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (XXII)

(a) Eine Lösung von 290 mg (0.87 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_2\text{Ph}$  und 0.054 ml (0.87 mmol) CSSe in 10 ml Benzol wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird danach auf ca. 3 ml eingengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) chromatographiert. Nach Eluieren mit Benzol erhält man eine schmale hellrote und eine breite gelbbraune Zone. Das hellrote Eluat enthält eine geringe Menge der Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CSSe})\text{PMe}_2\text{Ph}$  (XXI), die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert wird (siehe Tab. 2). Die Aufarbeitung des gelbbraunen Eluats erfolgt analog wie für XX beschrieben. Man erhält schwarze Blättchen. Ausbeute: 96 mg (20%). Smp.  $106^\circ\text{C}$  (Zers.).

(b) Eine Lösung von 100 mg (0.30 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_2\text{Ph}$  in 3 ml Benzol wird mit 0.069 ml (1.11 mmol) CSSe versetzt und 8 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe III) mit Benzol chromatographiert. Das gelbbraune Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand in Toluol gelöst und die Lösung mit Hexan überschichtet. Nach Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  bilden sich schwarze Kristalle. Ausbeute: 98 mg (48%).

#### Massenspektren (ber. für $^{80}\text{Se}$ )

IV:  $m/e$  ( $I_r$ ) 324 (3;  $M^+$ ), 244 (99;  $M^+ - \text{Se}$ ), 200 (100;  $M^+ - \text{CSSe}$ ), 189 (9;  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ ), 168 (13;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (33;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

V:  $m/e$  ( $I_r$ ) 244 (68;  $M^+$ ), 200 (100;  $M^+ - \text{CS}$ ), 168 (16;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (50;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

VII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 306 (92;  $M^+$ ), 262 (100;  $M^+ - \text{CS}$ ), 168 (13;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (53;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

VIII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 292 (100;  $M^+$ ), 248 (99;  $M^+ - \text{CS}$ ), 168 (70;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (13;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

X:  $m/e$  ( $I_r$ ) 324 (8;  $M^+$ ), 292 (27;  $M^+ - \text{S}$ ), 248 (100;  $M^+ - \text{CS}_2$ ), 168 (57;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (25;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

XI:  $m/e$  ( $I_r$ ) 372 (7;  $M^+$ ), 292 (15;  $M^+ - \text{Se}$ ), 200 (100;  $M^+ - \text{CSe}_2$ ), 216 (8;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCSe}^+$ ), 189 (14;  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ ), 124 (51;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

XII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 292 (17;  $M^+$ ), 216 (6;  $M^+ - \text{PMe}_3$ ), 200 (100;  $M^+ - \text{CSe}$ ), 124 (48;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

XVIII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 368 (3;  $M^+$ ), 288 (100;  $M^+ - \text{Se}$ ), 244 (80;  $M^+ - \text{CSSe}$ ), 212 (46;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCS}^+$ ), 168 (72;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

XIX:  $m/e$  ( $I_r$ ) 288 (100;  $M^+$ ), 244 (61;  $M^+ - \text{CS}$ ), 212 (31;  $M^+ - \text{PMe}_3$ ), 168 (46;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

XX:  $m/e$  ( $I_r$ ) 492 (1;  $M^+$ ), 448 (1;  $M^+ - \text{CS}$ ), 404 (1;  $M^+ - 2 \text{CS}$ ), 400 (1;  $M^+ - \text{CSe}$ ), 368 (1;  $M^+ - \text{CSSe}$ ), 324 (94;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Se}^+$ ), 308 (99;  $M^+ - 2$

CSe), 288 (69;  $C_5H_5Rh(PMe_3)CS^+$ ), 244 (81;  $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$ ), 212 (50;  $C_5H_5RhCS^+$ ), 168 (100;  $C_5H_5Rh^+$ ).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen und Frau G. Liebler für geschickte experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 H. Werner und M. Ebner, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C52.
- 2 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 3 P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183.
- 4 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 5 J.A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 57.
- 6 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 7 K. Leonhard, unveröffentlichte Ergebnisse (1978).
- 8 H. Werner und O. Kolb, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 865.
- 9 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927
- 10 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 11 V. Harder, J. Müller und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1.
- 12 H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff und U. Schubert, *Organometallics*, 2 (1983) 891.
- 13 K. Jensen und E. Høge-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 3605.
- 14 K. Kawakami, Y. Ozaki und T. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 151.
- 15 G.R. Clark, K.R. Grundy, R.O. Harris, S.M. James und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) C37; W.R. Roper und K.G. Town, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C97 und dort zit. Lit.
- 16 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359.
- 17 H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 211.
- 18 H. Werner, B. Juthani und O. Kolb, unveröffentliche Ergebnisse; siehe auch: B. Juthani, Dissertation Univ. Würzburg 1980.
- 19 G. Gattow und M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1971) 235.
- 20 H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 283.
- 21 W. Poppitz und E. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 489 (1982) 67.
- 22 F. Faraone, G. Tresoldi und G.A. Loprete, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 933.
- 23 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5781.
- 24 O. Kolb, Diplomarbeit Univ. Würzburg 1979.
- 25 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 26 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 27 L. Markovskii, M. Vekshina und T. Voevodskaya, *Zh. Prikl. Khim.*, 43 (1970) 1149; W. Bertleff, Dissertation Univ. Würzburg 1981.
- 28 L. Henriksen und E.S.S. Kristiansen, *Int. J. Sulfur Chem. A*, 2 (1972) 133.