

## ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

### XIV \*. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ , BIS-TETRAETHYLAMMONIUMTRICARBONYL-1,2-BENZENDITHIOLATOCHROMAT(0), EIN 16e-KONFIGURIERTER CHROM(0)-KOMPLEX MIT FÜNFACH KOORDINIERTEM CHROM; RÖNTGENSTRUKTURANALYSE UND REAKTIONEN \*\*

DIETER SELLMANN\*, WOLFGANG LUDWIG,

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

GOTTFRIED HUTTNER und LASLO ZSOLNAI

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität, Postfach 7733, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Mai 1985)

#### Summary

According to the X-ray structure analysis  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  contains mononuclear anions, in which the chromium is coordinated by three CO ligands and two sulfur atoms of the 1,2-benzenedithiolate ligand forming a distorted trigonal bipyramid; thus  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  represents a five-coordinate chromium(0) complex with formal 16e configuration. Due to the coordinatively as well as electronically unsaturated chromium center  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  is highly reactive; the 18e complexes  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  and  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$  are obtained on reaction with CO and  $\text{NO}^+$  or NO, respectively. The  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$  ligands in the latter complex can be alkylated by 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  yielding  $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttdd}]$  ( $\text{dttdd}^{2-} = 2,3,8,9$ -dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)); reaction of  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$  with  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$  gives the binuclear complex  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$ .

#### Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  zeigt, dass das Salz einkernige Anionen enthält, in denen an das Cr-Zentrum verzerrt trigonal-bipyramidal drei CO Liganden sowie die beiden Schwefelatome des 1,2-Benzendithiolat-Liganden koordiniert sind;  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  ist somit ein fünffach koordinierter

\* XIII. Mitteilung s. Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Helmut Behrens zu seinem 70. Geburtstag am 30. Mai 1985 gewidmet.

chrom(0)-Komplex mit formal  $16e$ -Konfiguration. Aufgrund seines koordinativ wie elektronisch ungesättigten Chromzentrums ist  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  hochreaktiv und liefert bei der Umsetzung mit CO, NO oder  $\text{NO}^+$  die  $18e$ -Komplexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  bzw.  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ . Letzterer kann mit  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  zu  $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dtttd}]$ , ( $\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)}$ ) alkyliert werden. Aus  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$  wird das zweikernige  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$  erhalten.

## Einleitung

Die von uns kürzlich beschriebene Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit dem zweizähligen Schwefelliganden 1,2-Methylthiobenzthiolat,  $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ , führt zu dem "normalen" Chrom(0)-Komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ , in dem das  $\text{Cr}^0$ -Zentrum sechsfach koordiniert und formal  $18e$ -konfiguriert ist. Bei der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit 1,2-Benzendithiolat wird dagegen der Chromtricarbonyl-Komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$  erhalten [2]. Da Chrom(0)-Komplexe üblicherweise der Edelgasregel gehorchen, lag es nahe, für dieses Ion eine zweikernige Struktur mit der Zusammensetzung  $[\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\}_2]^{4-}$  anzunehmen, in der durch Verbrückung über Thiolat-Atome für jedes Cr-Zentrum Sechsfach-Koordination und  $18e$ -Konfiguration erreicht wird. Die endgültige Entscheidung über Ein- oder Zweikernigkeit dieses Komplexes musste jedoch einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben. Es ist uns jetzt gelungen, geeignete Einkristalle von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  aus einer MeOH-Lösung zu erhalten, die mit Ether überschichtet wurde. Die nachfolgend beschriebene Strukturanalyse hat ergeben, dass das Salz einkernige  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ -Ionen enthält und das erste Beispiel für einen  $\text{Cr}^0$ -Komplex mit Fünffach-Koordination und  $16e$ -Konfiguration darstellt.

## Röntgenstrukturanalyse

Zellkonstanten und Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex-P3-Diffraktometer unter folgenden Bedingungen gemessen:  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $T$  298 K,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $2.2 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $1^\circ < 2\theta < 42^\circ$ . Von 5978 unabhängigen Beugungsintensitäten wurden 3760 ( $I \geq 2\sigma$ ) für die direkte Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELXTL [3] verwendet. ( $R_1 = 0.073$ ;  $R_2 = 0.073$ ). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet.  $[\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Cr}]$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  852.2(4)  $b$  1663(2),  $c$  2043(1) pm;  $\alpha$  104.46(7);  $\beta$  97.02(5),  $\gamma$  89.49(7)°,  $\rho$  1.28 g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $V$  2782  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\mu$  5.94  $\text{cm}^{-1}$ .

## Beschreibung der Struktur

Wie sich aus Fig. 1 erkennen lässt, enthält die Elementarzelle vier diskrete Komplexionen der Formel  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$ ; in der kristallographisch unabhängigen Einheit liegen daher zwei Komplex-Anionen und vier Kationen vor.

Alle Cr...S-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Anionen sind länger als 600 pm. Jedes Cr-Zentrum ist eindeutig nur von drei CO-Liganden und zwei S-Atomen umgeben (Fig. 2), also fünffach koordiniert. Aufgrund der Bindungswin-

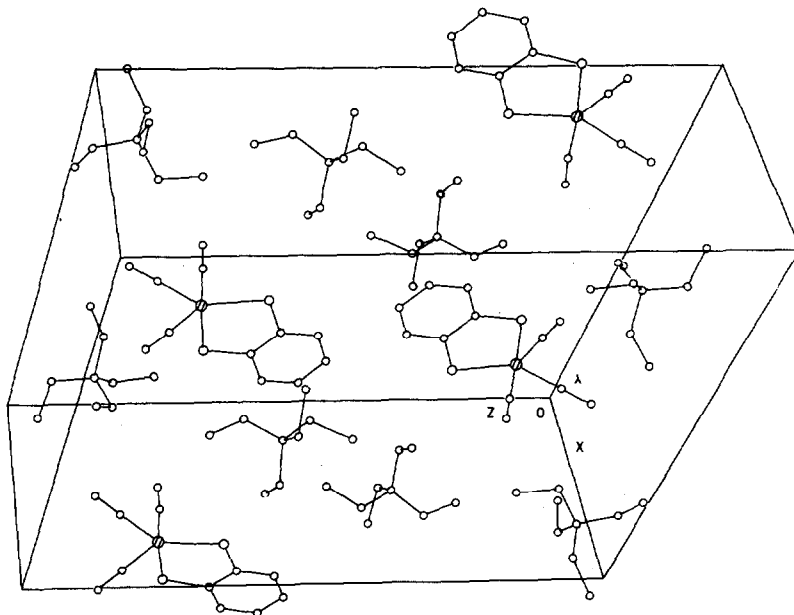


Fig. 1. Packungsdiagramm von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ .

kel und -längen (Tab. 1) lässt sich die räumliche Anordnung als verzerrt trigonal bipyramidal Struktur beschreiben, in der die beiden S-Atome eine axiale und eine äquatoriale Position besetzen.

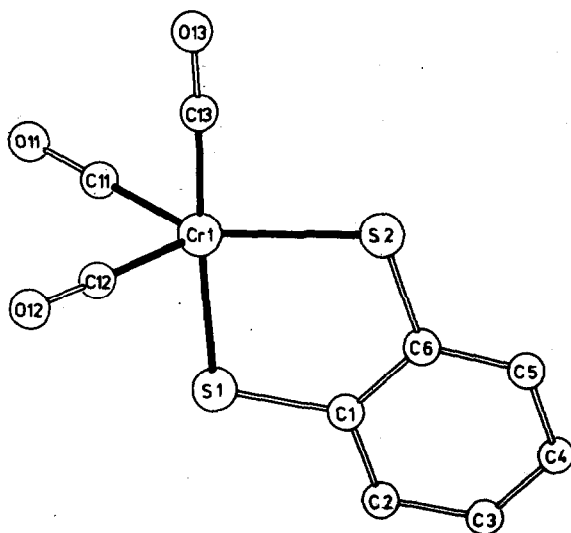


Fig. 2. Struktur des  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Ions.

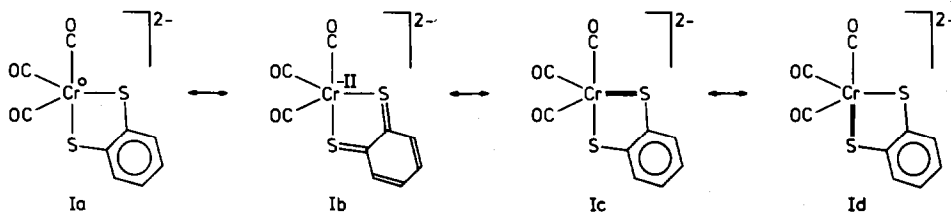
TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE UND WINKEL DES  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -IONS (Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf die entsprechenden Parameter des zweiten unabhängigen Komplex-Ions)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Cr(1)–S(1)	229.9(3)/230.9(3)	C(13)–Cr(1)–S(1)	176.0(4)/173.4(4)
Cr(1)–S(2)	228.7(4)/228.4(4)	C(13)–Cr(1)–S(2)	90.8(4)/89.2(4)
Cr(1)–C(11)	173.4(11)/175.4(11)	C(13)–Cr(1)–C(11)	85.7(5)/86.5(5)
Cr(1)–C(12)	177.5(11)/175.3(9)	C(13)–Cr(1)–C(12)	89.0(5)/89.9(4)
Cr(1)–C(13)	178.9(12)/177.4(10)	S(1)–Cr(1)–S(2)	85.2(1)/85.2(1)
S(1)–C(1)	170.1(9)/169.6(9)	S(1)–Cr(1)–C(11)	96.8(4)/96.5(5)
S(2)–C(6)	171.9(9)/174.5(9)	S(1)–Cr(1)–C(12)	94.2(3)/95.5(3)
C(11)–O(11)	118.2(13)/117.8(14)	C(11)–Cr(1)–C(12)	87.1(5)/86.0(5)
C(12)–O(12)	114.7(13)/115.2(11)	C(11)–Cr(1)–S(2)	136.3(4)/140.9(3)
C(13)–O(13)	117.0(14)/117.3(12)	C(12)–Cr(1)–S(2)	136.5(3)/132.8(4)
C(1)–C(2)	141.6(12)/138.7(12)	Cr(1)–S(1)–C(1)	106.5(3)/107.1(3)
C(2)–C(3)	135.1(15)/138.7(15)	Cr(1)–S(2)–C(6)	107.5(4)/106.6(4)
C(3)–C(4)	131.6(18)/132.6(19)	S(1)–C(1)–C(6)	121.9(6)/121.0(6)
C(4)–C(5)	135.7(14)/135.5(15)	S(2)–C(6)–C(1)	118.9(7)/120.0(7)
C(5)–C(6)	137.9(13)/139.1(14)		
C(1)–C(6)	137.5(15)/136.3(14)		
Torsionswinkel: C(6)–S(2)–Cr(1)–C(13)		–179.1(5)/–175.4(4)	
C(6)–S(2)–Cr(1)–S(1)		0.4(4)/ 0.9(3)	
C(1)–S(1)–Cr(1)–S(2)		–1.0(3)/ 0.4(3)	

## Diskussion

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse stellt erstmals sicher, dass sich mit Schwefelliganden fünffach koordinierte, formal  $16e$ -konfigurierte  $\text{Cr}^0$ -Komplexe erhalten lassen, die trotzdem bei Normalbedingungen stabil sind. Um die Bindungsverhältnisse bzw. die Existenzfähigkeit des  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$ -Ions zu erklären, sind zunächst die beiden mesomeren Grenzformen Ia und Ib zu diskutieren.



In Ia fungiert der  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2]$ -Ligand als normaler Dithiolat(–2)-Ligand, das Cr-Zentrum besitzt die Oxidationsstufe Null, ist koordinativ ungesättigt und  $16e$ -konfiguriert. Ia würde die rasche Reaktion von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  mit CO zu  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  erklären, jedoch nicht die Rückreaktion bzw. Abspaltung von CO. In Ib ist der Benzendithiolat- zum Cyclohexadien-dithioketon-Liganden oxidiert und das Cr-Zentrum formal zu  $\text{Cr}^{\text{II}}$  reduziert sowie  $18e$ -konfiguriert. Ib würde die Existenzfähigkeit von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  plausibel machen, allerdings müsste man dabei annehmen, dass  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2]^{2-}$  ein ähnliches Reduktionspotential wie z.B. Alkalimetalle besitzt, um das  $\text{Cr}^0$ - zu einem  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Zentrum zu reduzieren. Da dies unwahrscheinlich ist, vermuten wir, dass die Stabilisierung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$

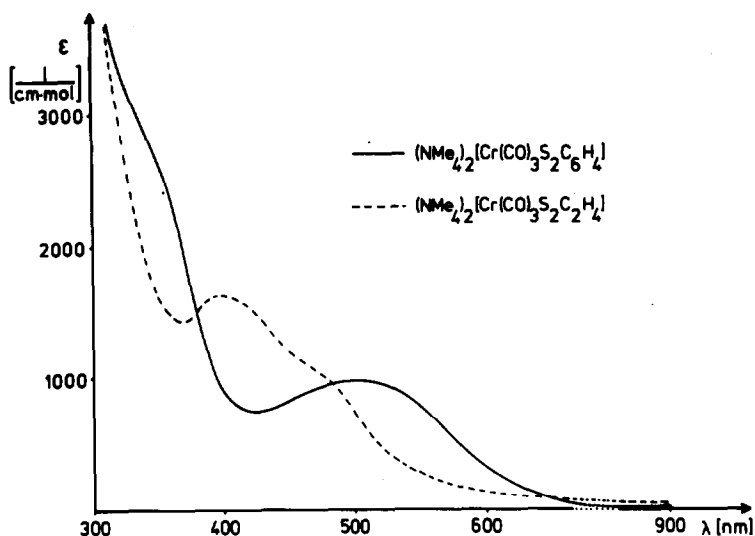


Fig. 3. Elektronenspektren von  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  und  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$  in Methanol.

eher darauf zurückzuführen ist, dass freie  $p$ -Elektronenpaare an den  $sp^2$ -hybridisierten S-Atomen die Elektronenlücke am Cr-Zentrum auffüllen, z.B. gemäss den Grenzformen Ic bzw. Id.

Folgende Punkte lassen sich als Begründung dafür anführen:

(1) Durch Beteiligung von  $p$ -Elektronen der S-Donoratome wird die Oxidation des  $\text{C}_6$ -Ringes zum Cyclohexadienring vermieden. (2) Auch mit Ethandithiolat,  $[\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ , kann ein ähnlicher Komplex erhalten werden [2]. Hier sind die Thiolat-S-Atome an einen Alkylrest gebunden und Grenzformen wie Ib lassen sich nicht formulieren. Das  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$ -Ion bzw. sein  $\text{NMe}_4^+$ -Salz ist zwar wesentlich labiler als  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ , die Elektronen-Spektren beider Verbindungen (Fig. 3) lassen jedoch keine besonderen Unterschiede erkennen und liefern keinen Hinweis auf das Vorliegen eines Dithioketon-Liganden. (3) Die Strukturdaten von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  liessen sich wegen der Qualität der vermessenen Kristalle zwar nicht in dem gewünschten Masse verfeinern, die Trends in den Bindungslängen sprechen jedoch ebenfalls für die obige Annahme von  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Donor-(S  $\rightarrow$  Cr)-Bindungen.

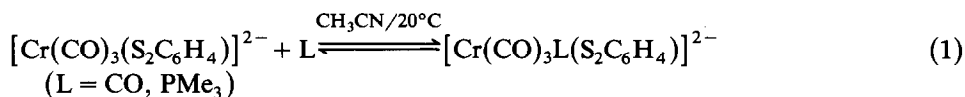
Die mittleren Cr-S-Abstände in  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$  von 229 pm sind relativ kurz. Demgegenüber betragen die mittleren Cr-S-Abstände in den anderen bisher untersuchten  $\text{Cr}^0$ -S-Komplexen z.B. 251.0 in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{SPMe}_3)]$  [4], 241.8 in  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{EtSC}_2\text{H}_4\text{SEt})]$  [5] und 237.9 pm in  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}_2(\text{SMe})_4\}]$  [6]. Die Summe der kovalenten Radien von  $\text{Cr}^0$  und S beträgt 252 pm; demzufolge wird auf eine Cr-S-Einfachbindung in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SPMe}_3]$  geschlossen [4], während die kürzeren Cr-S-Abstände in  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{EtSC}_2\text{H}_4\text{SEt})]$  bzw.  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}_2(\text{SMe})_4\}]$  als  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-(Cr-S)-Bindungen gedeutet werden [6]. Entsprechend lässt sich auch der bisher kürzeste beobachtete Cr-S-Abstand von 207.4 pm in  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-Cr}\equiv\text{S}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  mit  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Mehrfachbindungen erklären [7]. (In  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -S-Komplexen wie  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]$  [8] und  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCH}_2\text{CO}_2)]\text{ClO}_4$  [9] werden Cr-S-abstände von 239.5 bzw. 233.7 pm beobachtet, ein direkter Vergleich

mit den Bindungslängen in  $\text{Cr}^0$ -Komplexen ist jedoch wegen der unterschiedlichen Cr-Oxidationsstufen nicht möglich.)

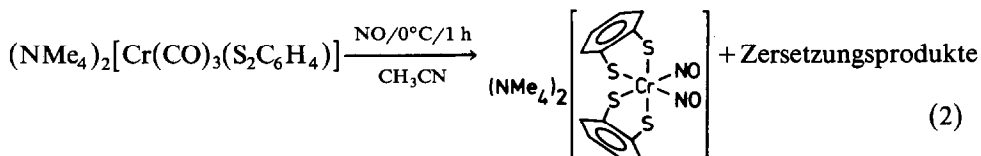
Die Cr-S-Abstände von 229 pm legen somit auch für  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$   $\sigma$ - $\pi$ -Cr-S-Bindungen nahe, wobei hier jedoch sowohl die  $\sigma$ -wie die  $\pi$ -Bindung Donorcharakter in Bezug auf das Cr-Zentrum aufweisen, um dem Cr-Zentrum eine Auffüllung der Elektronenlücke zu ermöglichen. Eine solche Bindungsart sollte eine verstärkte Rückbindung zwischen dem Cr-Zentrum und den CO-Liganden induzieren. Als Indiz dafür lassen sich die Cr-C- bzw. C-O-Abstände von durchschnittlich 176 bzw. 117 pm anführen; die entsprechenden Abstände der *trans*-ständigen CO-Liganden von z.B.  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{EtSC}_2\text{H}_4\text{SEt})]$  sind mit 183.2 bzw. 115 pm demgegenüber deutlich länger bzw. kürzer, d.h. die Rückbindung zu den CO-Liganden ist weniger stark als in  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ .

### Reaktionen des $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$ -Ions

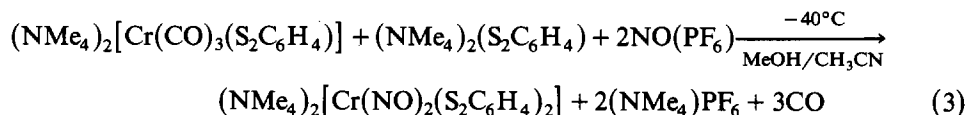
Über die raschen und reversiblen Reaktionen nach Gl. 1, die zu den äusserst

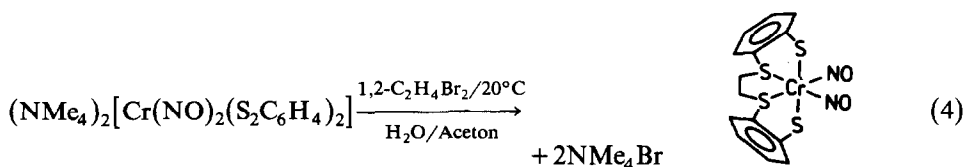


labilen sechsfach koordinierten Cr-Derivaten führen, haben wir bereits berichtet [2]. Die grosse Reaktivität des  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$ -Ions haben wir auch für Reaktionen mit NO bzw.  $\text{NO}^+$  auszunutzen versucht, wobei  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$  bzw.  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{NO}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  Zielmoleküle darstellten. Bei der Umsetzung mit gasförmigem NO wird jedoch keine einfache Substitution der CO-Liganden beobachtet, sondern gemäss Gl. 2 bildet sich neben Zersetzungsprodukten unter Oxida-



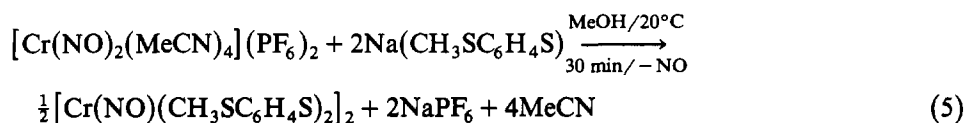
tion des Cr-Zentrums der [*cis*-Dinitrosyl-bis(1,2-benzendithiolato)-chromat(II)]-Komplex. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich beim Einleiten des NO nur geringfügig von rotviolett nach rotbraun, IR-spektroskopisch lässt sich jedoch das Verschwinden der  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Ausgangskomplexes ( $1870/1750\text{ cm}^{-1}$ ) und das Auftreten der  $\nu(\text{NO})$ -Banden des Dinitrosylkomplexes ( $1760/1630\text{ cm}^{-1}$ ) beobachten.  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$  wird nach Ausfällung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und mehrfacher Umkristallisation aus MeOH analysenrein in dunkelroten Kristallen erhalten; es ist gut in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich. Es lässt sich auch – und in besseren Ausbeuten – nach Gl. 3 erhalten und gemäss Gl. 4 durch verbrückende Alkylierung der beiden Ben-





zendithiolat-Liganden in das neutrale [*cis*-Dinitrosyl-2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetra-thiadecan(-2)-chrom(II)]  $\hat{=}$  [Cr(NO)<sub>2</sub>dttdd] überführen. [Cr(NO)<sub>2</sub>dttdd] fällt dabei in orangeroten Kristallen direkt aus der Reaktionslösung aus und wurde spektroskopisch (Tab. 2) sowie elementaranalytisch charakterisiert. [Cr(NO)<sub>2</sub>dttdd] bildet sich auch bei der Umsetzung von NO mit [Crtdtd], das aus Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>dttdd in MeOH erhalten wird; es fällt dabei jedoch in nur schwer zu reinigender Form an.

Bei dem Versuch, einen zu [Cr(NO)<sub>2</sub>dttdd] analogen Komplex mit dem zweizähligen Thioether-thiolat-Liganden *o*-Methylthiobenzthiolat, CH<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup>, zu erhalten, bildet sich nach Gl. 5 ein zweikerniger Nitrosylkomplex. Das gelbbraune



[Cr(NO)(CH<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> weist im KBr-IR-Spektrum nur eine  $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1680 cm<sup>-1</sup> auf, die zusätzlich eine Schulter bei 1670 cm<sup>-1</sup> besitzt. Die Zweiker-nigkeit folgern wir aus dem Felddesorptionsmassenspektrum, in dem das Molekülion bei  $m/e = 784$  zu beobachten ist; zusätzlich tritt ein Fragment bei  $m/e = 392$  auf,

TABELLE 2

## AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR (ppm) <sup>a</sup>	$\nu(\text{CO})/\nu(\text{NO})$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>		UV-VIS <sup>l</sup> $\lambda$ (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$ )
		in KBr	in Lösung	
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>3</sub> S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ]	7.6/6.55 <sup>b</sup> (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4)) 3.3 (s, NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup> (24))	1880ss 1750ss	1870ss <sup>g</sup> 1750ss	237(21800) 507(980)
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>3</sub> S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]	-	1870ss 1740ss	1885ss <sup>h</sup> 1765ss 1735sh	398(1630) 460sh 208(14300)
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cr(NO) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	7.25/6.85 <sup>c</sup> (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (8)) 3.2 (s, NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup> (24))	1740ss 1620ss	1760m <sup>g</sup> 1630m	-
[Cr(NO) <sub>2</sub> (dttdd)]	7.25 <sup>d</sup> (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (8)) 3.25 (m, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (4))	1810ss 1695ss	1825ss <sup>i</sup> 1715ss	-
[Cr(NO)(CH <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	7.2 <sup>e</sup> (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (8)) 2.5 (s, CH <sub>3</sub> (6))	1680ss 1670sh	1715m <sup>k</sup> 1680m	-

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Daten: ppm relativ zu TMS; Zahlen in Klammern rel. Intensität; s = Singulett; m = Multiplett. <sup>b</sup> In DMF-*d*<sub>7</sub>. <sup>c</sup> In D<sub>2</sub>O. <sup>d</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>e</sup> In Aceton-*d*<sub>6</sub>. <sup>f</sup> IR-Daten: Intensität der Absorptionen; ss = sehr stark; m = mittel; sh = Schulter. <sup>g</sup> In MeCN. <sup>h</sup> In MeOH. <sup>i</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>k</sup> In THF. <sup>l</sup> In MeOH.

das sich dem durch Dissoziation entstandenen einkernigen  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$  zuordnen lässt.

## Experimentelles

### Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: IR: Zeiss IMR 16;  $^1\text{H-NMR}$ : JEOL-PMX 60; Massenspektren: Varian MAT 212; UV: Shimadzu UV-260.

Die Ausgangssubstanzen *o*-Methylthiobenzen [10], 1,2-Benzendithiol [11] und  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$  [12] wurden nach loc. cit. synthetisiert.

### Synthesen

#### $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

In eine Lösung von 0.45 g (1.06 mmol)  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  in 80 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  leitet man bei  $0^\circ\text{C}$  ca. 1 h NO ein. Man engt auf ca. 40 ml ein und fällt mit 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  einen amorphen, rotvioletten Feststoff aus, der abgetrennt und aus 50 ml MeOH bei  $20/-25^\circ\text{C}$  umkristallisiert wird. Die ausfallenden rotbraunen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit MeOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und 4 h im HV getrocknet. Ausbeute: 0.15 g, 52% d. Th. bezogen auf  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 44.52; H, 6.09; N, 10.31;  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Cr}$  (540.76) ber.: C, 44.42; H, 5.96; N, 10.36%.

#### $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dtd}]$

1.1 g (2.6 mmol)  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  und 0.76 g (2.6 mmol)  $(\text{NMe}_4)_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$  in 100 ml  $\text{CH}_3\text{CN}/20$  ml MeOH werden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 0.9 g (5.2 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt, wobei sich die rotviolette Lösung unter Gasentwicklung etwas dunkler färbt. Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  und Abziehen zur Trockne ergeben ein braunschwarzes Produkt. Es wird mit 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert, die resultierende rote  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung wird filtriert, und nach Zugabe von 20 ml Aceton mit 0.3 ml 1,2-Dibromethan versetzt. Nach ca. 15 min beginnen sich orangerote Kristalle abzuscheiden, die nach 2 h abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.45 g, 32% d. Th. bezogen auf  $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 40.06; H, 2.91; N, 6.64%;  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{Cr}$  (420.52) ber.: C, 39.99; H, 2.88; N, 6.66%. Molmasse (massenspektrometrisch, EI): 420.

#### $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$

0.41 g (0.72 mmol)  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$  in 30 ml MeOH werden mit 0.26 g (1.46 mmol)  $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$  in 5 ml MeOH versetzt, ca. 30 min bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt und im Vakuum zur Trockne abgezogen. Aufnehmen des Rückstandes in 40 ml Aceton, Filtrieren der braunen Acetonlösung und anschließende langsame Zugabe von 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  liefern einen gelbbraunen Niederschlag, der abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$  (1/1) gewaschen und im Vakuum 8 h getrocknet wird. Ausbeute: 0.3



g, 71% d. Th. bezogen auf  $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 42.85; H, 3.67; N, 3.59%;  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_8\text{Cr}_2$  (785.05) ber.: C, 42.84; H, 3.60; N, 3.57%. Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 784.

### Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch eine Spende der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

### Literatur

- 1 D. Sellmann und L. Zapf, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 380.
- 2 D. Sellmann und W. Ludwig, J. Organomet. Chem., 269 (1984) 171.
- 3 SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1981; Hinterlegung der Daten erfolgte beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2.
- 4 E.N. Baker und B.R. Reay, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2205.
- 5 E.N. Baker und N.G. Larsen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1769.
- 6 M.F. Lappert, D.B. Shaw und G.M. McLaughlin, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 427.
- 7 T.J. Greenhough, B.W. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 18 (1979) 3543.
- 8 M. Bonamico und G. Dessy, Ricerca Sci., 38 (1968) 1106.
- 9 R.C. Elder, L.R. Florian, R.E. Lake und A.M. Yacynych, Inorg. Chem., 12 (1973) 2690.
- 10 D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 190.
- 11 J. Degani und R. Fochi, Synthesis, 7 (1976) 471.
- 12 N.G. Connelly und L.F. Dahl, Chem. Comm., (1970) 880.