

ÜBERGANGSMETALL–HETEROALLEN-KOMPLEXE

XIII *. REAKTIONEN DER COBALT-THIOKETEN-KOMPLEXE [Co(R₂C=C=S)(PMe₃)(C₅H₅)] MIT ELEKTROPHILEN

RONALD DREWS, FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS*

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

(Eingegangen den 5. Juni 1986)

Summary

Reaction of the $\eta^2(\text{C,S})$ -coordinated thioketene cobalt complex [Co(C₁₁H₁₈S)(PMe₃)(C₅H₅)] (**2a**) with the electrophiles [Mn(CO)₂(THF)(C₅H₅)] and [Cr(CO)₅(THF)] gives the dinuclear thioketene complexes (**4**) with two different metal atoms in the molecule. The structure of the cobalt manganese compound was determined by X-ray diffraction. Protonation of the mononuclear thioketene complexes **2** give novel cationic η^2 -bonded thioacyl compounds [Co(η^2 -R-CS)(PMe₃)(C₅H₅)]⁺ (**9**), as confirmed by X-ray analysis.

Zusammenfassung

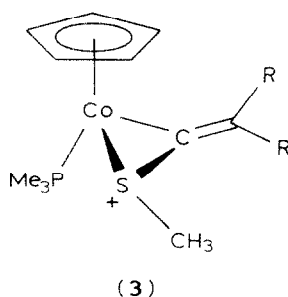
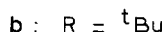
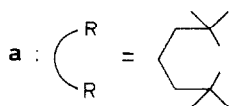
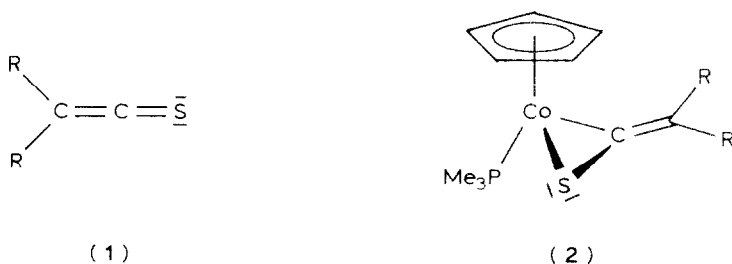
Die Reaktion des $\eta^2(\text{C,S})$ -koordinierten Thioketen-Cobalt-Komplexes [Co(C₁₁H₁₈S)(PMe₃)(C₅H₅)] (**2a**) mit den Elektrophilen [Mn(CO)₂(THF)(C₅H₅)] und [Cr(CO)₅(THF)] führt zu zweikernigen Thioketen-Komplexen (**4**) mit zwei verschiedenen Metallen im Molekül. Die Struktur der Cobalt-Mangan-Verbindung wurde röntgenographisch bestimmt. Die Protonierung der einkernigen Thioketen-Komplexe **2** liefert die neuartigen kationischen η^2 -gebundenen Thioacyl-Verbindungen [Co(η^2 -R-CS)(PMe₃)(C₅H₅)]⁺ (**9**), was ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit stabiler Thioketene (**1**) näher zu untersuchen [2]. Von den einkernigen Thioketen-komplexen mit $\eta^2(\text{C,S})$ -koordiniertem Liganden sind die Cobaltkomplexe **2** be-

* Teil XII siehe Ref. 1.

sonders leicht zugänglich [3]. Die chemische Reaktivität des koordinierten Thioketens wurde deshalb am Beispiel eines solchen Komplexes näher untersucht.

Kürzlich berichteten wir schon über die Methylierung der Komplexe **2**, die zu den Kationen **3** führt [3]. In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen der Cobaltkomplexe **2** mit den Elektrophilen $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})(\text{C}_5\text{H}_5)]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, HgCl_2 , Cl_2 und H^+ beschrieben.

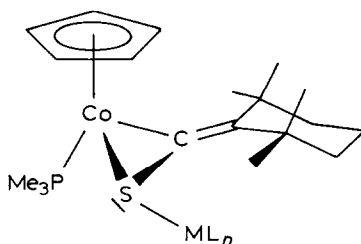


Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

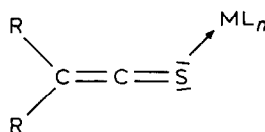
Umsetzung von **2** mit $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$

Da sich die Methylierung des komplexgebundenen Thioketens unter Bildung der Kationen **3** erfolgreich durchführen liess, lag es nahe, die mit CH_3^+ isolobalen Metallfragmente $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in Form ihrer THF-Addukte mit der Ausgangsverbindung **2** umzusetzen. Die Reaktionen wurden jeweils bei Raumtemperatur mit dem Komplex **2a** vorgenommen und führten in nur mässigen Ausbeuten zu den zweikernigen Komplexen **4**. Damit wurden erstmals Verbindungen synthetisiert, in denen ein Thioketenligand zwei verschiedene Metallatome verbrückt. Von **4a** wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt.

Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Komplexe **4** erscheinen bei deutlich tieferen Wellenzahlen (ca. $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) als die $\nu(\text{CO})$ -Banden der einkernigen Derivate **5** [4].



(4)



(5)

(a : $ML_n = Mn(CO)_2(C_5H_5)$;

b : $ML_n = Cr(CO)_5$)

Das Schwefelatom des Komplexes **2a** ist also basischer als das Schwefelatom im freien Thioketen **1a**.

Das 1H -NMR-Spektrum von **4a** zeigt die Signale der beiden Cyclopentadienylringe bei δ 4.72 ppm (Co) und δ 4.33 ppm (Mn). In Verbindung **2a** findet man die entsprechende Resonanz bei δ 4.70 ppm (Co), in **5a** bei δ 4.53 ppm (Mn). Demnach erfährt nur das Signal für den an Mangan gebundenen Cyclopentadienylring eine Verschiebung zu höherem Feld.

Umsetzung von **2** mit $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$

Das ebenfalls mit CH_3^+ isolobale Metallfragment $[Pt(PPh_3)_2]$ sollte mit **2a** analog zu den eben beschriebenen Mangan- und Chrom-Fragmenten reagieren. Dazu wurde der Cobaltkomplex **2a** mit $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ in siedendem Toluol zur Reaktion gebracht. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes liessen sich jedoch nur die Ausgangsverbindungen und das PPh_3 -substituierte Derivat **6** isolieren. Komplex **6** wurde von uns bereits auf anderem Wege erhalten [3].

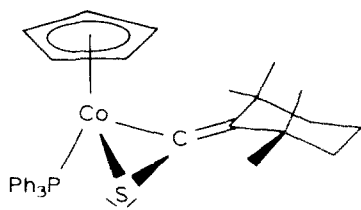
Umsetzung von **2** mit Quecksilber(II)chlorid und Chlor

Die zu den einkernigen Thioketenkomplexen **2** analog gebaute CS_2 -Verbindung reagiert mit Quecksilber(II)halogeniden zu 1:1-Additionsverbindungen, bei denen die Bindung des Quecksilberatoms vermutlich über das exocyclische Schwefelatom der CS_2 -Gruppe erfolgt (**7**) [5].

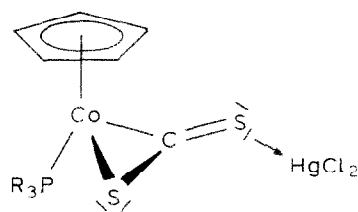
Die Thioketenkomplexe **2** zeigen ein davon abweichendes Verhalten. Umsetzung von **2** in Aceton mit einer äquivalenten Menge $HgCl_2$ liefert, unabhängig davon, ob **2a** oder **2b** eingesetzt wird, das gleiche violette, luftstabile Reaktionsprodukt. Molmassenbestimmung und Elementaranalyse ergaben, dass sich ein Dichlorokomplex (**8**) des Co^{III} gebildet hat. Verbindungen dieser Art konnten bereits aus $[Co(\eta^2-CS_2)(PMePh_2)(C_5H_5)]$ durch direkte Umsetzung mit Halogenen erhalten werden [5]. Auch die Komplexe **2** reagieren in Toluol mit elementarem Chlor innerhalb von Sekunden zur Verbindung **8**, die als violetter Feststoff ausfällt.

Umsetzung mit H^+

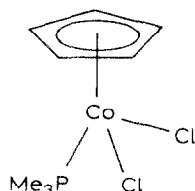
Protonierungen von CS_2 -Komplexen führen in den meisten Fällen zu schwefelfreien Produkten. Aus der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, in denen die entstandenen Verbindungen noch Schwefel enthalten [6]. Es ist bislang



(6)



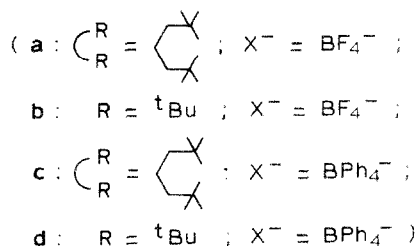
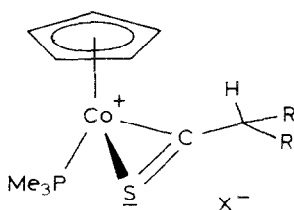
(7)



(8)

nicht gelungen, eine protonierte Form des komplexierten Kohlendisulfids in Substanz zu isolieren.

Umso erstaunlicher ist, dass die Verbindungen **2** mit Säuren (HBF_4 oder HCl) sehr schnell reagieren und sich luftstabile, rote Komplexe bilden. Die Protonierung am Schwefelatom erschien zweifelhaft, da im Infrarotspektrum keine der S-H-Gruppe zuzuordnende Absorption auftrat. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass das Proton an der C=C-Doppelbindung des Thioketenliganden angreift und so die kationischen Thioacylkomplexe **9** entstehen.



(9)

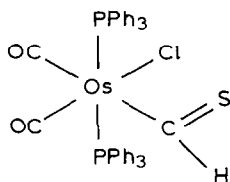
In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **9** lassen sich einige Besonderheiten beobachten. Die Signallagen sind sehr stark abhängig von der Natur des Gegenions (BF_4^- bzw. BPh_4^-) und vom Lösungsmittel. So beobachtet man die Resonanz des Cyclopentadienylrings bei 5.27 (**9a** und **b**), bei 4.65 (**9c**) und 4.60 ppm (**9d**). Das Dublett der PMe_3 -Gruppe tritt bei 1.48 (**9a** und **b**), 1.00 (**9c**) und 0.94 ppm (**9d**) auf. Das Signal des einzelnen Thioacylprotons erscheint bei 4.84 (**9a**), 5.20 (**9b**), 4.59 (**9c**) und 4.87 ppm (**9d**) (Lösungsmittel jeweils CDCl_3). Im Experimentellen Teil sind die

vollständigen NMR-Daten für jeweils zwei verschiedene Lösungsmittel aufgeführt.

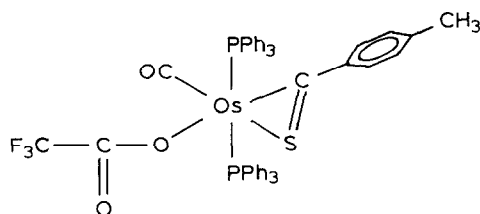
Thioacylkomplexe stellen eine Substanzklasse dar, von der bisher nur wenige Vertreter existieren. Roper et al. konnten einige Osmiumverbindungen isolieren, in denen der Thioacylrest entweder $\eta^1(\text{C})$ - oder $\eta^2(\text{C,S})$ -gebunden auftritt (**10** und **11**) [7,8].

In jüngster Zeit gelang uns die Darstellung anionischer Thioacylverbindungen (**12**), aus denen durch Umsetzung mit $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ oder HgCl_2 auch neutrale Komplexe mit einer Thioacylgruppe erhalten werden konnten (**13** und **14**) [9].

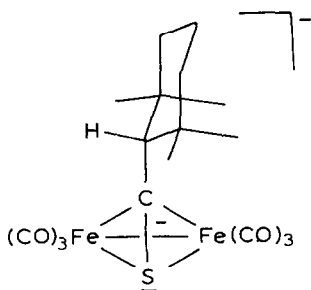
Da die Komplexe **9** die ersten kationischen Thioacylverbindungen darstellen, wurde von **9b** die Struktur röntgenographisch bestimmt.



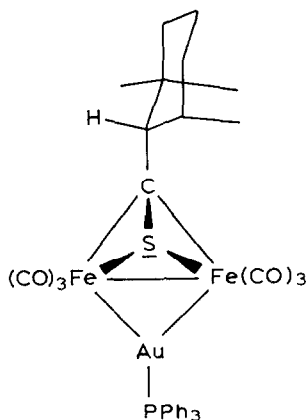
(10)



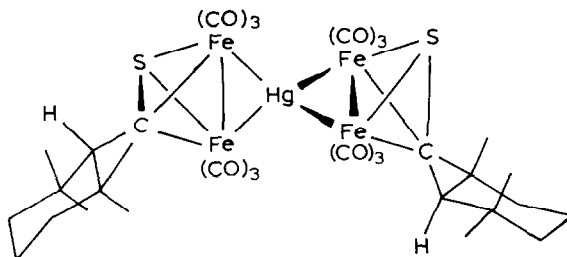
(11)



(12)



(13)



(14)

Röntgenographische Untersuchungen *

[CoMn(μ -C₁₁H₁₈S)(CO)₂(PMe₃)(C₅H₅)₂] (4a)

Geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Toluol/Hexan (1/1) bei -35°C erhalten (schwarze Säulen).

Kristalldaten. C₂₆H₃₇CoMnO₂PS; Kristallgrösse $0.3 \times 0.3 \times 0.6 \text{ mm}^3$. Monoklin, $P2_1/n$, a 1287.8(6), b 1288.6(7), c 1622.3(9) pm, β 93.32(3)°, V 2688(2) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d (ber.) 1.39 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 11.7 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3731 unabhängige, signifikante Reflexe ($|F_0| \geq 4\sigma(|F_0|)$; Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ \geq 2\theta \geq 55^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.097$). Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.050$ ($R_w = 0.046$; Gewichtung $w = [\sigma_F^2 + 0.0003F^2]^{-1}$).

Die Atomkoordinaten von **4a** finden sich in Tab. 1. Die Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Das [Mn(CO)₂(C₅H₅)]-Fragment bewirkt durch die Koordination an das Schwefelatom von Komplex **2a** eine Aufweitung des gesamten Molekülgerüsts. Die Co–S- und die Co–C(1)-Bindung sind mit 222.9(2) bzw. 196.5(4) pm um 2.9 bzw. 3.7 pm länger als in der Ausgangsverbindung **2a** [10]. Der S–C(1)-Abstand ist mit 174.6(4) pm sogar um 5.1 pm aufgeweitet. Auch die Co–P-Bindung ist etwas vergrössert (218.8(2) pm für **4a**; 215.9(2) pm für **2a**). Der Abstand Mn–S ist mit 232.8(2) pm aussergewöhnlich lang. Im η^1 -gebundenen Thioketenmangan-Komplex **5a** beträgt die Länge dieser Bindung nur 221.8(1) pm [4]. Andere vergleichbare Verbindungen, in denen das [Mn(CO)₂(C₅H₅)]-Fragment an ein Schwefelatom gebunden ist, zeigen Mn–S-Abstände zwischen 217 und 227 pm [11]. Für die extrem lange Mn–S-Bindung des Komplexes **4a** sind sicherlich sterische Faktoren verantwortlich. Hierauf deutet auch der grosse Winkel C(1)–S–Mn von 126.3(2)° hin. Im zu **4a** isolobalen Komplex **3** beträgt der vergleichbare Winkel C(1)–S–Me nur 109.2(8)° [3].

[Co(C₁₀H₁₉S)(PMe₃)(C₅H₅)] [BF₄] (9b)

Für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan erhalten, die mit Pentan überschichtet und auf 4°C gekühlt worden war (dunkelrote Kristalle).

Kristalldaten. C₁₈H₃₃BCoF₄PS; Kristallgrösse $0.4 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$. Monoklin, $P2_1/n$, a 870.6(3), b 2123.0(11), c 1273.3(6) pm, β 107.74(4)°, V 2242(2) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d (ber.) 1.36 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 9.0 cm⁻¹.

Es wurden 3495 unabhängige signifikante Reflexe ($|F_0| \geq 4\sigma(|F_0|)$; $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ \geq 2\theta \geq 55^\circ$ registriert. Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson-Synthese und nachfolgenden Differenz-Fourier-Rechnungen. Die Posi-

(Fortsetzung s. S. 377)

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51935 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 1. ATOMKOORDINATEN VON 4a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co	0.30841(5)	0.20611(5)	0.40485(4)
Mn	0.21356(5)	0.01697(5)	0.57885(4)
S	0.18379(8)	0.15080(8)	0.48398(6)
P	0.18906(11)	0.24394(11)	0.30808(7)
O(1)	0.3999(3)	0.1038(3)	0.6669(2)
O(2)	0.0723(3)	0.0794(3)	0.7059(2)
C(1)	0.2345(3)	0.2763(3)	0.4916(2)
C(2)	0.2162(3)	0.3643(3)	0.5339(2)
C(3)	0.2854(4)	0.4618(4)	0.5239(3)
C(4)	0.2322(4)	0.5655(4)	0.5485(4)
C(5)	0.1808(4)	0.5588(4)	0.6303(4)
C(6)	0.0971(4)	0.4758(4)	0.6230(3)
C(7)	0.1362(3)	0.3653(3)	0.6042(3)
C(8)	0.3135(4)	0.4789(4)	0.4336(3)
C(9)	0.3868(4)	0.4488(4)	0.5791(3)
C(10)	0.0377(3)	0.3010(4)	0.5804(3)
C(11)	0.1908(4)	0.3202(4)	0.6842(3)
C(12)	0.0767(4)	0.3192(4)	0.3350(3)
C(13)	0.2324(6)	0.3163(6)	0.2190(4)
C(14)	0.1286(5)	0.1296(5)	0.2594(4)
C(15)	0.4111(5)	0.0825(5)	0.3825(5)
C(16)	0.4420(4)	0.1322(7)	0.4557(4)
C(17)	0.4663(4)	0.2380(6)	0.4344(5)
C(18)	0.4462(5)	0.2471(6)	0.3498(5)
C(19)	0.4125(5)	0.1518(7)	0.3198(4)
C(20)	0.3253(4)	0.0708(4)	0.6317(3)
C(21)	0.1291(4)	0.0624(4)	0.6543(3)
C(22)	0.1794(4)	−0.0855(4)	0.4741(3)
C(23)	0.2802(4)	−0.1068(4)	0.5076(3)
C(24)	0.2722(4)	−0.1381(4)	0.5905(3)
C(25)	0.1673(4)	−0.1364(4)	0.6079(3)
C(26)	0.1076(4)	−0.1048(4)	0.5354(4)

TABELLE 2. AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 4a

Co–P	218.8(2)	Mn–S	232.8(2)
Co–S	222.9(2)	Mn–C(20)	177.3(5)
Co–C(1)	196.5(4)	Mn–C(21)	178.3(5)
Co–C(Cp)	210.2(4) ^a	Mn–C(Cp)	215.8(5) ^a
Co–Cp ^b	173.7(1)	Mn–Cp ^b	179.2(1)
S–C(1)	174.6(4)	P–C	182.5(5) ^a
C(1)–C(2)	135.3(6)	C–O	116.6(4) ^a
C(Cp)–C(Cp)[Co]	139.1(9) ^a	C(Cp)–(Cp)[Mn]	141.2(6) ^a
P–Co–S	89.2(1)	C(1)–Co–S	48.7(1)
C(1)–Co–P	93.6(1)	C(20)–Mn–S	97.3(2)
C(21)–Mn–S	97.3(2)	C(20)–Mn–C(21)	92.9(2)
Co–S–Mn	121.4(1)	Mn–S–C(1)	126.3(2)
Co–S–C(1)	57.7(1)	Co–C(1)–S	73.6(2)
S–C(1)–C(2)	137.4(3)	Co–C(1)–C(2)	148.8(3)
C(1)–C(2)–C(3)	120.4(4)	C(1)–C(2)–C(7)	120.9(4)
C(3)–C(2)–C(7)	118.1(4)	Mn–C(20)–O(1)	178.3(5)
Mn–C(21)–O(2)	171.6(5)	Co–P–C(12)	118.9(2)
Co–P–C(13)	116.5(3)	Co–P–C(14)	113.3(2)
C(12)–P–C(13)	101.6(3)	C(12)–P–C(14)	102.1(3)
C(13)–P–C(14)	102.2(3)		

^a Mittelwerte. ^b Abstand zur Ringebeine.

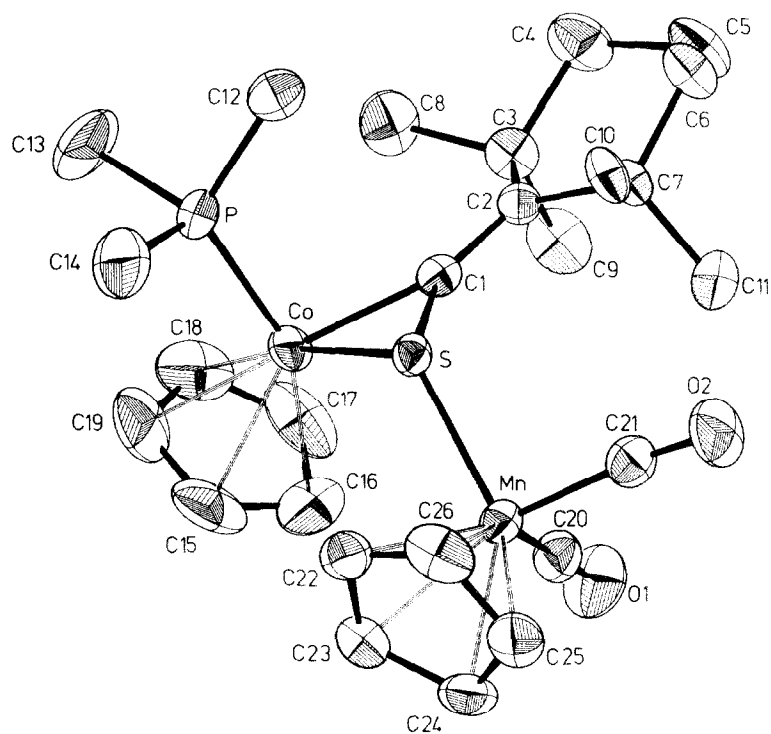
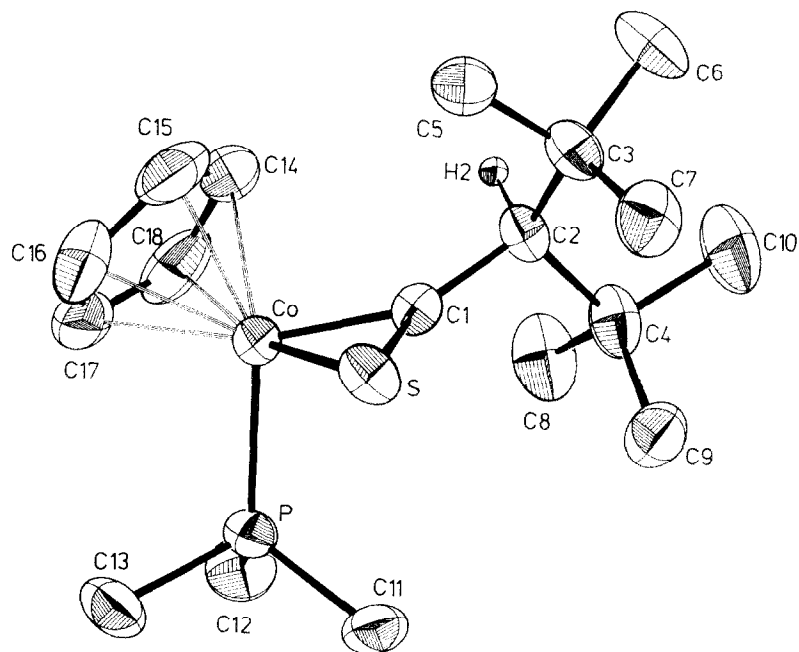
Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **4a**.Fig. 2. ORTEP-Darstellung von **9b** (Kation).

TABELLE 3
ATOMKOORDINATEN VON **9b**

Atom	x/a	y/b	z/c
Co	0.21319(5)	0.43789(2)	0.26879(3)
S	−0.0365(1)	0.3988(1)	0.1898(1)
P	0.2893(1)	0.4247(1)	0.1176(1)
C(1)	0.1075(4)	0.3645(1)	0.2854(2)
C(2)	0.1217(4)	0.3095(2)	0.3636(3)
C(3)	−0.0328(4)	0.3017(2)	0.4035(3)
C(4)	0.1954(4)	0.2512(2)	0.3163(3)
C(5)	−0.0844(5)	0.3671(2)	0.4365(3)
C(6)	0.0086(6)	0.2623(2)	0.5113(4)
C(7)	−0.1781(4)	0.2718(2)	0.3161(3)
C(8)	0.3679(5)	0.2704(2)	0.3173(4)
C(9)	0.0962(5)	0.2323(2)	0.1972(3)
C(10)	0.2149(5)	0.1919(2)	0.3898(4)
C(11)	0.1866(5)	0.3639(2)	0.0211(3)
C(12)	0.5013(4)	0.4085(2)	0.1376(3)
C(13)	0.2522(5)	0.4954(2)	0.0312(3)
C(14)	0.3206(9)	0.4523(2)	0.4358(3)
C(15)	0.1922(7)	0.4938(3)	0.3992(5)
C(16)	0.2199(6)	0.5337(2)	0.3222(4)
C(17)	0.3637(5)	0.5173(2)	0.3081(3)
C(18)	0.4298(5)	0.4657(2)	0.3774(4)
H(2)	0.2161(23)	0.3212(12)	0.4383(13)
B	0.7425(5)	0.5824(2)	0.2663(4)
F(1)	0.6137(3)	0.5806(1)	0.1682(2)
F(2)	0.7764(4)	0.5228(1)	0.3081(2)
F(3)	0.8737(3)	0.6102(1)	0.2478(2)
F(4)	0.6932(4)	0.6148(1)	0.3404(2)

tionen der H-Atome (ausser H(2)) wurden berechnet (C–H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.111$). Die Lage des Wasserstoffatoms H(2) wurde aus der Differenz-Fourier-Synthese erhalten und mit einem fixierten C–H-Abstand von 108 pm und isotropem Temperaturfaktor

TABELLE 4
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON **9b**

Co–P	223.7(1)	Co–S	225.7(1)
Co–C(1)	185.4(3)	Co–C(Cp)	209.2(4) ^a
Co–Cp ^b	172.6(1)	P–C	182.2(3) ^a
S–C(1)	162.9(3)	C(1)–C(2)	151.5(4)
C(Cp)–C(Cp)	138.8(6) ^a	B–F	138.0(5) ^a
P–Co–S	93.9(1)	C(1)–Co–S	45.4(1)
C(1)–Co–P	106.3(1)	Co–S–C(1)	54.1(1)
Co–P–C(11)	117.2(1)	Co–P–C(12)	117.2(1)
Co–P–C(13)	111.7(1)	C(11)–P–C(12)	103.3(2)
C(11)–P–C(13)	102.5(2)	C(12)–P–C(13)	103.0(2)
Co–C(1)–S	80.5(1)	S–C(1)–C(2)	136.5(2)
Co–C(1)–C(2)	141.2(2)	C(1)–C(2)–C(3)	112.6(3)
C(1)–C(2)–C(4)	108.1(3)	C(3)–C(2)–C(4)	121.3(3)

^a Mittelwerte. ^b Abstand zur Ringebeine.

verfeinert. Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.043$ ($R_w = 0.042$; Gewichtung $w = [\sigma_F^2 + 0.0004F^2]^{-1}$).

Die Atomkoordinaten von **9b** finden sich in Tab. 3. Die Tab. 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 2 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des komplexen Kations.

Die Bindungsverhältnisse im Molekül haben sich durch die Protonierung gegenüber der Ausgangsverbindung **2** drastisch geändert. Die C–S-Bindung hat mit 162.9(3) pm praktisch Doppelbindungscharakter. Im Cobaltkomplex $[\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ beträgt die Länge der exocyclischen C–S-Bindung 160(1) pm [12]. Bisher sind erst zwei weitere η^2 -Thioacyclkomplexe röntgenographisch untersucht worden [8,9]. In diesen Verbindungen wurde der C–S-Abstand zu 173(1) bzw. 176(4) pm bestimmt. Der Co–C(1)-Abstand ist im Vergleich zu **2** auf 185.4(3) pm verkürzt, der Co–S-Abstand dagegen auf 225.7(1) pm verlängert. Dieses deutet auf einen Übergang zur $\eta^1(\text{C})$ -gebundenen Form des Liganden hin. Auch die Co–P-Bindung hat sich im Vergleich zu **2** deutlich gedehnt (**9b**: 223.7(1); **2a**: 215.9(2) pm). Das durch die Protonierung angegriffene Atom C(2) besitzt nun eine tetraedrische Umgebung. Die Bindung zu C(1) ist eine Einfachbindung (151.5(4) pm).

Die Abwinkelung des Thioacylsystems [C(2)–C(1)–S] liegt mit $136.5(2)^\circ$ in dem auch für $\eta^2(\text{C,S})$ -gebundene Thioketenkomplexe üblichen Bereich.

Das Tetrafluoroborat-Anion ist tetraedrisch gebaut (Winkel zwischen $107.0(4)$ und $112.0(4)^\circ$; mittlerer B–F-Abstand 138.0(5) pm). Eine Fehlordnung liegt nicht vor.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: $[\text{Co}(\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ [3] und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ [13]. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325. ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP-80. Röntgen: Syntex P₂. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 diffraktometrisch zentrierten Reflexen. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: Direkte Methoden (SHELXS [14]); Fourier-Rechnungen, LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [15]); LSQ-Ebenen (PARST 7 [16]); Zeichnungen (ORTEP II [17]).

Synthese der zweikernigen Thioketenkomplexe **4**

(a) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{THF})(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (Synthese von **4a**)

1.0 g (4.9 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_5)]$ wird in 180 ml THF gelöst und unter gelegentlichem Durchleiten von Stickstoff 8 h mit einer 125 W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Zu der erhaltenen roten Lösung gibt man 0.8 g (2.1 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) und rührt über Nacht bei 20°C . Es wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol) ergibt zu Beginn eine schwach rot

gefärbte Zone (laut IR $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$), die dicht von einer braunen Zone gefolgt wird. Die Ausgangsverbindung **2a** lässt sich anschliessend mit Aceton eluieren.

Die Lösung der zweiten Fraktion wird eingengt, filtriert und mit Pentan versetzt. Kühlung auf -35°C ergibt schwarze verwachsene Kristalle. Sie sind in Toluol und Dichlormethan leicht, in Pentan schwer löslich.

Ausbeute: 0.22 g (19%), Fp. 133°C . Elementaranalyse: Gef.: C, 56.53; H, 7.15. $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{CoMn}_2\text{PS}$ (558.5) ber.: C, 55.92; H, 6.68%.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1912, 1858 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): 4.72 (s, C_5H_5 , Co); 4.33 (s, C_5H_5 , Mn); 1.64 (s, CH_3), 1.56 (s, 2CH_3), 1.51 (s, CH_3); 1.33–1.88 (m, 3CH_2); 0.60 (d, PCH_3 , $J(\text{PH})$ 9.5 Hz) ppm.

(b) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ (Synthese von **4b**)

Die Reaktion wird analog (a) mit 1.0 g (4.5 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ und 1.0 g (2.6 mmol) des Cobaltkomplexes **2a** durchgeführt. Man erhält ebenfalls schwarze Kristalle, die in Toluol und Dichlormethan leicht, in Pentan schwer löslich sind.

Ausbeute: 0.08 g (5%), Fp. 145°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 49.64; H, 5.64. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoCrO}_5\text{PS}$ (574.4) ber.: C, 50.18; H, 5.61%.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2064, 1954, 1936, 1915, 1906, 1893 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.70 (s, C_5H_5); 1.58 (s, CH_3), 1.48 (s, CH_3), 1.46 (s, CH_3), 1.43 (s, CH_3); CH_2 verdeckt; 0.50 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 10.1 Hz) ppm.

Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

1.0 g (2.6 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) und 2.0 g (2.7 mmol) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ werden 8 h in 100 ml Toluol unter Rückfluss gekocht. Es wird auf 5 ml eingengt und die braune Lösung an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Toluol). Zu Beginn eluiert man olivfarbenes $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, dann folgt langsam eine rotbraune Zone. Die Ausgangsverbindung $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ kann im Anschluss daran mit Aceton eluiert werden. Die zweite Fraktion wird zur Trockene eingengt und aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 0.08 g (5%) rotviolette Kristalle, bei denen es sich um die bekannte Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**6**) handelt [3].

Synthese des Dichlorocobalt(III)-Komplexes **8**

(a) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) mit HgCl_2

0.58 g (1.5 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. 0.56 g (1.5 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) werden in 10 ml Aceton gelöst. Unter Rühren tropft man dann eine Lösung von 0.41 g (1.5 mmol) HgCl_2 in 10 ml Aceton hinzu. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von rotbraun nach violett und ein heller Niederschlag scheidet sich ab. Man rührt 30 min bei 20°C , filtriert und engt stark ein. Die Lösung wird mit Hexan versetzt und auf -35°C gekühlt. Der ausgefallene, violette, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Er ist in Aceton und Dichlormethan leicht, in Hexan schwer löslich.

Ausbeute: 0.18 g (45%), Fp. 155°C . Elementaranalyse: Gef.: C, 35.27; H, 5.38; Cl, 26.22; Co, 20.30. Molmasse (vaporimetrisch in CHCl_3): 290. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CoP}$ (271.0) ber.: C, 35.46; H, 5.21; Cl, 26.16; Co, 21.75%. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 5.31 (s, C_5H_5); 1.78 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 13.2 Hz) ppm.

(b) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) mit Chlor

0.3 g (0.8 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) werden in 20 ml Toluol gelöst. Anschliessend leitet man 1 min lang Chlorgas ein. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von rotbraun nach violett um und ein violetter Niederschlag bildet sich. Man dekantiert die überstehende Lösung und wäscht den Rückstand mehrmals mit Pentan.

Die erhaltene Verbindung ist identisch mit der unter (a) beschriebenen Substanz. Ausbeute: 0.2 g (95%).

Synthese der Thioacyl-cobalt-Komplexe **9**

(a) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) mit HBF_4 (Synthese von **9a**)

0.33 g (0.86 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) werden in 30 ml Ether gelöst. Anschliessend gibt man tropfenweise etherische Tetrafluoroborsäure hinzu. Es beginnt ein dunkelroter Niederschlag auszufallen und gegen Ende der Reaktion ist die Mutterlauge nahezu entfärbt. Die überstehende Lösung wird abgezogen und der ölige Rückstand mit 30 ml Ether gewaschen. Die Substanz wird aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält ein dunkelrotes Kristallpulver, das in Aceton und Dichlormethan leicht, in Ether und Pentan schwer löslich ist.

Ausbeute: 0.35 g (87%); Fp. oberhalb 300°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.25; H, 7.10. $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BCoF}_4\text{PS}$ (470.2) ber.: C, 48.53; H, 7.07%. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 5.51 (s, C_5H_5); 5.21 (s, CH); 1.46 (s, CH_3), 1.36 (s, CH_3), 1.07 (s, CH_3), 0.80 (s, CH_3); CH_2 verdeckt; 1.59 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 11.0 Hz) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.27 (s, C_5H_5); 4.84 (s, CH); 1.34 (s, CH_3), 1.31 (s, CH_3), 0.99 (s, CH_3), 0.72 (s, CH_3); 1.65 (m, 3CH_2); 1.48 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 10.8 Hz) ppm.

(b) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) mit HBF_4 (Synthese von **9b**)

Die Reaktion wird analog (a) mit 0.8 g (2.2 mmol) des Cobaltkomplexes **2b** in 50 ml Ether durchgeführt. Man erhält dunkelrote Kristalle, die in Aceton und Dichlormethan leicht, in Ether und Pentan schwer löslich sind.

Ausbeute: 0.85 g (86%); Fp. 275°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.07; H, 7.28. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BCoF}_4\text{PS}$ (458.2) ber.: C, 47.18; H, 7.26%. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 5.53 (s, C_5H_5); 5.90 (s, CH); 1.32 (s, 3CH_3), 1.25 (s, 3CH_3); 1.61 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 11.0 Hz) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.27 (s, C_5H_5); 5.20 (s, CH); 1.26 (s, 3CH_3), 1.17 (s, 3CH_3); 1.48 (d, PMe_3 , $J(\text{PH})$ 10.7 Hz) ppm.

(c) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) mit HCl/NaBF_4 (Synthese von **9a** und **9b**)

0.1 g (0.26 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) werden in 5 ml Ether gelöst. Dann gibt man 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und rührt 30 min bei 20°C. Danach giesst man die fast völlig entfärbte Mutterlauge ab und trocknet den an der Glaswand haftenden Niederschlag im Vakuum. Anschliessend wird dieser in 3 ml Wasser (N_2 -gesättigt) aufgenommen und die erhaltene blutrote Lösung in eine Lösung von NaBF_4 in Wasser

(N₂-gesättigt) gegossen. Der sofort ausfallende rote Niederschlag wird abfiltriert und mit Ether und Pentan gewaschen.

Ausbeuten: 110–120 mg (90–98%). Es handelt sich um die unter (a) bzw. (b) beschriebenen Komplexe.

(d) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) mit $\text{HCl}/\text{NaBPh}_4$ (Synthese von **9c**)

0.3 g (0.78 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2a**) werden in 30 ml Ether gelöst und mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 3 h Rühren bei 20°C wird im Vakuum zur Trockene eingeengt und der Rückstand in 10 ml Wasser (N₂-gesättigt) aufgenommen. Die erhaltene rote Lösung giesst man in eine Lösung von NaBPh₄ in Wasser (N₂-gesättigt). Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Man erhält ein weinrotes Pulver, das in Chloroform und Dichlormethan leicht, in Ether und Pentan unlöslich ist.

Ausbeute: 0.5 g (91%), Fp. 103°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 74.34; H, 8.13. C₄₃H₅₃BCoPS (702.7) ber.: C, 73.50; H, 7.60%. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.97, 7.06, 7.31–7.42 (m, 4C₆H₅); 4.65 (s, C₅H₅), 4.59 (s, CH); 1.27 (s, CH₃), 1.19 (s, CH₃), 0.93 (s, CH₃), 0.65 (s, CH₃); 1.48–1.63 (m, 3CH₃); 1.00 (d, PMe₃), J(PH) 10.6 Hz) ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6.97, 7.04, 7.24–7.44 (m, 4C₆H₅); 4.90 (d, C₅H₅, J(PH) 0.4 Hz); 4.64 (d, CH, J(PH) 0.8 Hz); 1.29 (s, CH₃), 1.27 (s, CH₃), 0.94 (s, CH₃), 0.69 (s, CH₃), 1.57–1.62 (m, 3CH₃); 1.21 (d, PMe₃, J(PH) 10.6 Hz) ppm.

(e) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**2b**) mit $\text{HCl}/\text{NaBPh}_4$ (Synthese von **9b**)

Die Reaktion wird analog (d) mit 0.1 g (0.27 mmol) des Cobaltkomplexes **2b** in 10 ml Ether durchgeführt. Man erhält ein rotes Pulver, das in Chloroform und Dichlormethan leicht, in Ether und Pentan unlöslich ist.

Ausbeute: 0.17 g (91%), Fp. 98°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 72.03; H, 7.52. C₄₂H₅₃BCoPS (69.7) ber.: C, 73.04; H, 7.73%. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.96, 7.05, 7.35–7.44 (m, 4C₆H₅); 4.60 (s, C₅H₅), 4.87 (s, CH); 1.18 (s, 3CH₃), 1.06 (s, 3CH₃); 0.94 (d, PMe₃, J(PH) 10.5 Hz) ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes sind wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (an F.E.) dankbar.

Literatur

- 1 T. Sielisch und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 179.
- 2 K. Seitz und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C9 und dort zitierte Arbeiten.
- 3 D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 270 (1984) 93.
- 4 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 115 (1981) 1332.
- 5 J. Fortune und A.R. Manning, Organometallics, 2 (1983) 1719.
- 6 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli und A. Orlandini, J. Organomet. Chem., 286 (1985) 259; K.R. Grundy, R.O. Harris und W.R. Roper, J. Organomet. Chem., 90 (1975) C34; H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 105.

- 7 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 73; T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 901.
- 8 G.R. Clark, T.J. Collins, K. Marsden und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C23.
- 9 H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 109.
- 10 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 583 und *Chem. Ber.*, 118 (1985) 873.
- 11 T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. LeMarouille, H. LeBozec, D. Grandjean und P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2976; G.V. Andrianov, Yu.T. Struchkov, P.V. Petrovskii, E.T. Fedin, D.N. Kursanov, S.P. Dolgova und V.N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 183; J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.G. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077; M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281; R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 812.
- 12 M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeyer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332.
- 13 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.
- 14 G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 15 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 16 M. Nardelli, *PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 17 C.K. Johnson, *ORTEP II. Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.