

## BASISCHE METALLE

### IX \*. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5H_5Co(PMe_3)CS_2$ . REAKTIONEN ZU ZWEIKERNKOMPLEXEN MIT $Co(SCS)Cr$ - UND $Co(SCS)Mn$ -BRÜCKENBINDUNGEN \*\*

H. WERNER, K. LEONHARD und Ch. BURSCHKA

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

(Eingegangen den 10. April 1978)

#### Summary

$C_5H_5Co(PMe_3)CS_2$  (IV) is formed in practically quantitative yield in the reaction of  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (I) or the heterobinuclear complex  $C_5H_5(PMe_3)Co(CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$  (III) with  $CS_2$ . The crystal structure shows that the carbon disulfide bonds as a *dihapto* ligand through the carbon and one sulfur atom (S(2)) ( $Co-C = 1.89$ ,  $Co-S(2) = 2.24$  Å,  $S(2)-C-S(1) = 141.2^\circ$ ). The two C-S bond lengths in IV ( $C-S(2) = 1.68$ ,  $C-S(1) = 1.60$  Å) are greater than in free  $CS_2$  (1.554 Å) which is in agreement with the strong  $\pi$ -acceptor character of  $h^2-CS_2$  as shown in the spectroscopic data. IV reacts with  $Cr(CO)_5THF$  and  $C_5H_5Mn(CO)_2THF$  to give the complexes  $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Cr(CO)_5$  (V) and  $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Mn(CO)_2C_5H_5$  (VI) respectively, in which the sulfur atom S(1) that is not bound to cobalt coordinates to the 16-electron fragments  $Cr(CO)_5$  and  $Mn(CO)_2C_5H_5$ . The spectroscopic data of IV, V and VI are discussed.

#### Zusammenfassung

Durch Reaktion von  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (I) oder des Hetero-Zweikernkomplexes  $C_5H_5(PMe_3)Co(CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$  (III) mit  $CS_2$  entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute  $C_5H_5Co(PMe_3)CS_2$  (IV). Die Kristallstruktur zeigt, dass der Carbondisulfid-Ligand über Kohlenstoff und ein Schwefelatom (S(2)) *dihapto*-gebunden vorliegt ( $Co-C = 1.89$ ,  $Co-S(2) = 2.24$  Å,  $S(2)-C-S(1) = 141.2^\circ$ ). Die beiden C-S-Abstände in IV ( $C-S(2) = 1.68$ ,  $C-S(1) = 1.60$  Å) sind gegenüber dem C-S-Abstand in freiem  $CS_2$  (1.554 Å) aufgeweitet, was in Einklang

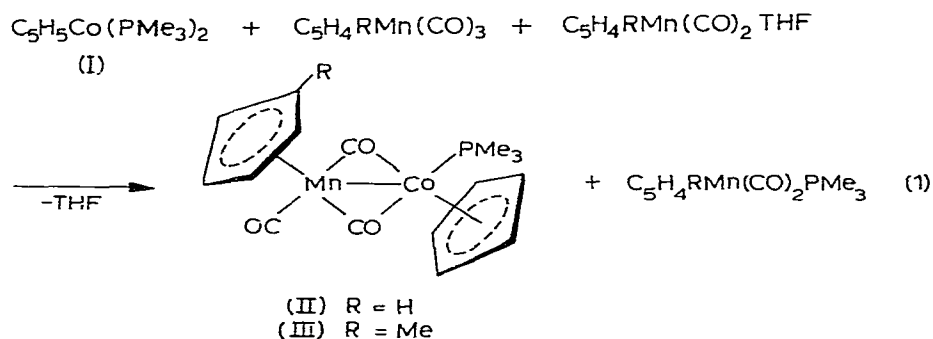
\* Für VIII. Mitteilung siehe [1].

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

mit dem aus spektroskopischen Daten zu folgernden starken  $\pi$ -Akzeptorcharakter von  $h^2$ -CS<sub>2</sub> steht. IV reagiert mit Cr(CO)<sub>5</sub>THF und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>THF zu den Komplexen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co(SCS)Cr(CO)<sub>5</sub> (V) bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co(SCS)Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (VI), in denen das in IV nicht am Cobalt gebundene Schwefelatom S(1) als Koordinationspartner gegenüber den 16-Elektronen-Fragmenten Cr(CO)<sub>5</sub> und Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> fungiert. Die spektroskopischen Daten von IV, V und VI werden diskutiert.

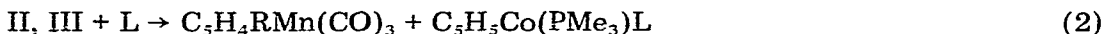
## Einführung

Die starke Lewis-Base C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I) [2] reagiert mit C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>RMn(CO)<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>RMn(CO)<sub>2</sub>THF gemäss Gl. 1 zu den Hetero-Zweikernkomplexen II und III [3].



Die Komplexe II und III enthalten zwei Metallatome mit formal unausgeglichener Elektronenbilanz: Das Cobaltatom besitzt jeweils — bei Berücksichtigung einer Metall—Metall-Bindung und bei Annahme symmetrischer  $\mu_2$ -CO-Brücken — 19 Elektronen in seiner Valenzschale, während dem Manganatom nur 17 Elektronen zukommen.

Diese Verschiedenartigkeit lässt den Verlauf der Reaktionen von II und III mit Lewis-Basen L verstehen. In allen bisher untersuchten Fällen (z.B. mit L = PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, PhCN, Maleinsäureanhydrid, PhC<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>) [3,4] erfolgt eine asymmetrische Spaltung des Co( $\mu_2$ -CO)<sub>2</sub>Mn-Brückenfragments (siehe Gl. 2) und man erhält in meist quantitativer Ausbeute neben C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>RMn(CO)<sub>3</sub> die Cobaltkomplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)L.



Neben den oben erwähnten "konventionellen" Lewis-Basen L haben wir in jüngster Zeit auch einige bisher weniger häufig verwendete Ligandensysteme mit den Hetero-Zweikernkomplexen — vor allem mit III — umgesetzt. Während CO<sub>2</sub> unter den für L = PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> etc. üblichen Bedingungen (30–80°C, Normaldruck, Aceton oder Benzol als Solvens) auch nach mehrstündigem Durchleiten nicht mit III reagiert, bildet sich mit CS<sub>2</sub> sehr glatt C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)CS<sub>2</sub> (IV). Dieser Komplex ist ebenfalls aus I und CS<sub>2</sub> zugänglich. Das bei dieser Ligandenverdrängung frei werdende Trimethylphosphin bildet mit überschüssigem CS<sub>2</sub> ein 1/1-Addukt, welches aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Benzol gut von IV abgetrennt werden kann.

Die sehr aktuelle Frage der Bindungsverhältnisse in Metall-CS<sub>2</sub>-Komplexen [5] und die Tatsache, dass bei Beginn dieser Untersuchungen noch keine Strukturdaten von einem solchen Komplex mit einem 3d-Übergangsmetall als Zentralatom bekannt waren, veranlassten uns, eine Kristallstrukturanalyse von IV durchzuführen.

### Aufklärung und Beschreibung der Struktur von IV

Carbondisulfid(*h*<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)trimethylphosphancobalt (IV) kristallisiert aus THF in kleinen schwarzen, mässig verwachsenen Quadern. Ein Kristall mit den Abmessungen 0.5 × 0.35 × 0.15 mm wurde auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer vermessen (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, ω-Scan, Δω = 1°, 928 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich bis 2θ = 30°, davon 906 mit I<sub>0</sub> ≥ 3σ(I<sub>0</sub>)). Aufgrund der Abmessungen des Kristalls wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt (μ = 19.3 cm<sup>-1</sup>). Für die Elementarzelle, welche 4 Formeleinheiten enthält (ρ<sub>rö</sub> = 1.55, ρ<sub>exp</sub> = 1.56 g cm<sup>-3</sup>), ergab eine least-square-Rechnung mit 14 Reflexen des verwendeten Kristalls die folgenden Werte: a = 6.494(2), b = 12.992(3), c = 14.117(3) Å (T ~ 298 K).

Die systematische Auslöschung von Reflexen mit *h*, *k* oder *l* = 2*n* + 1 auf den reziproken Gitterlinien *h*00, 0*k*0 und 00*l* führte zur Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (No. 19). Über direkte Methoden zur Phasenbestimmung (Mullan), Fourier- und Differenzfourier-Synthesen (Programmpaket XTL, Syntex Analytical Instruments) konnte ein Strukturmodell (ohne Wasserstoffatome) erarbeitet und mit least-square-Rechnungen (volle Matrix) bis auf einen konventionellen *R*-Wert von 0.053 verfeinert werden (73 Parameter, 906 Reflexe). Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der resultierenden Strukturparameter, Tab. 2 enthält die Angaben

TABELLE 1

STRUKTURPARAMETER VON IV (STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )		
Co	0.7964(2)	0.0627(1)	0.1621(1)			
P	0.6774(4)	0.9057(2)	0.1578(2)			
S(2)	0.6920(5)	0.0983(2)	0.3103(2)			
S(1)	0.1337(5)	0.0115(3)	0.3294(2)			
C(1)	0.9212(15)	0.0467(8)	0.2822(7)	3.0(2)		
C(2)	0.9660(18)	0.0660(10)	0.0366(7)	4.0(2)		
C(3)	0.0358(20)	0.1442(10)	0.0962(8)	4.6(2)		
C(4)	0.8752(21)	0.2116(11)	0.1178(8)	4.8(3)		
C(5)	0.6925(21)	0.1779(10)	0.0658(8)	4.8(2)		
C(6)	0.7519(20)	0.0864(10)	0.0170(8)	4.4(2)		
C(7)	0.4210(20)	0.8923(11)	0.1043(9)	5.1(3)		
C(8)	0.8317(24)	0.8120(11)	0.0945(9)	6.0(3)		
C(9)	0.6391(20)	0.8415(10)	0.2726(8)	4.4(2)		

Atom	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Co	3.2(1)	2.0(0)	1.9(0)	-0.2(0)	-0.1(0)	0.2(0)
P	3.7(1)	2.1(1)	2.8(1)	-0.3(1)	-0.5(1)	0.1(1)
S(2)	4.6(1)	3.8(1)	2.7(1)	0.9(1)	0.4(1)	-0.0(1)
S(1)	3.6(1)	5.8(2)	3.6(1)	0.1(1)	-0.8(1)	0.0(1)

TABELLE 2

AUSWAHL DER INTERATOMAREN ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL IN IV  
(STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN)

Co—C(2)	2.08(1)	C(2)—C(3)	1.39(2)
Co—C(3)	2.09(1)	C(3)—C(4)	1.39(2)
Co—C(4)	2.09(1)	C(4)—C(5)	1.46(2)
Co—C(5)	2.13(1)	C(5)—C(6)	1.42(2)
Co—C(6)	2.09(1)	C(6)—C(2)	1.44(2)
Co—P	2.18(0)	P—C(7)	1.83(1)
Co—C(1)	1.89(1)	P—C(8)	1.81(1)
Co—S(2)	2.24(0)	P—C(9)	1.84(1)
C(1)—S(2)	1.68(1)		
C(1)—S(1)	1.60(1)		
C(7)—P—C(8)	103.5° (6)	S(2)—C(1)—S(1)	141.2° (7)
C(8)—P—C(9)	101.8° (6)	C(Cp)—C(Cp)—C(Cp)	105.8°—110.3° (10)
C(9)—P—C(7)	101.4° (6)		
C(7)—P—Co	114.9° (4)		
C(8)—P—Co	116.6° (5)		
C(9)—P—Co	116.6° (4)		

über die entsprechenden intramolekularen Abstände und Winkel.

Die 9 höchsten Maxima (zwischen 0.5 und 1.0 e Å<sup>-3</sup>) einer mit diesen Werten erstellten Differenzfouriersynthese liegen zum Teil in der Ebene des Cyclopentadienylrings auf Positionen, die aus den Lagen der Kohlenstoffatome durch Inversion am Ringzentrum hervorgehen, zum Teil jedoch auch in nächster Nachbarschaft der Phosphin-Methylgruppen. Die zuerst genannten Maxima der Restelektronendichte deuten auf eine nur leichte Fehlordnung oder Librationsbe-

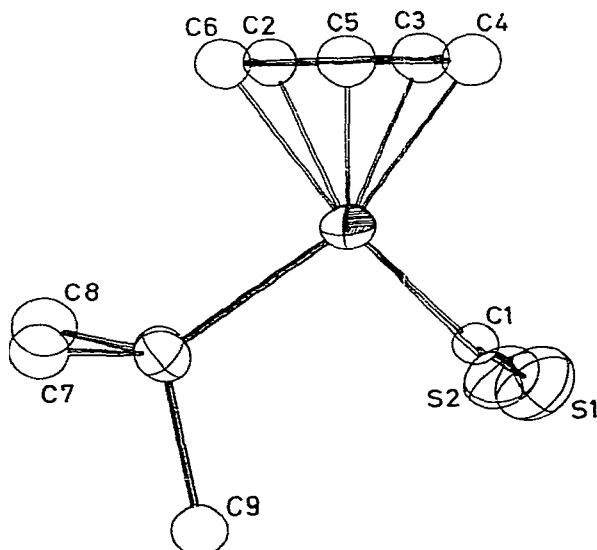


Fig. 1. Molekülstruktur von IV (Blickrichtung parallel zur Ebene des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringsystems).

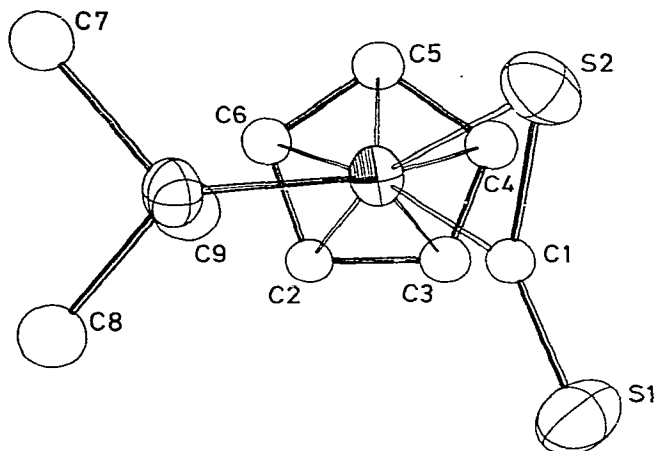


Fig. 2. Molekülstruktur von IV (Projektion auf die  $C_5H_5$ -Ringebene).

wegung des  $C_5$ -Ringes hin, wie sie bei anderen Cyclopentadienyl-Komplexen, und zwar in ausgeprägtem Masse [6–8], ebenfalls festgestellt wurde.

Bei Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren für die C-Atome des Fünfrings sank der  $R$ -Wert auf 0.043. In der Karte einer Differenzfouriersynthese zeichneten sich dann plausible Lagen für die Wasserstoffatome des Ringsystems mit C–H-Abständen von 1.0–1.2 Å und C–C–H-Winkeln von 117–134° ab. Eine Abstandsrechnung ergab für die C–C-Bindungslängen des Rings und für die Co–C-Abstände allerdings keine signifikante Änderung gegenüber den in Tab. 2 angegebenen Werten. Die maximale Abweichung der  $C_5H_5$ -Kohlenstoffatome von der Ausgleichsebene reduzierte sich auf 0.010 Å im Vergleich zu 0.015 Å bei Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren.

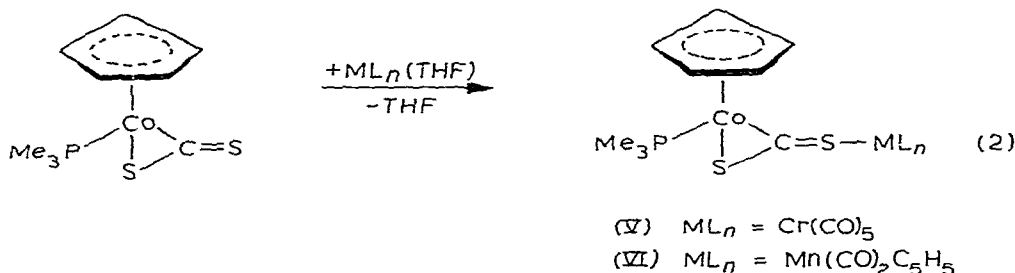
Die ORTEP-Plots (siehe Fig. 1 und 2) zeigen die Anordnung der Liganden in IV. Das  $CS_2$ -Molekül ist erwartungsgemäss gewinkelt und liegt über Kohlenstoff und ein Schwefelatom (S(2)) *dihapto* gebunden vor. Beide C–S-Abstände in IV sind gegenüber dem C–S-Abstand in freiem  $CS_2$  (1.554 Å [9]) aufgeweitet, was die Annahme stützt, dass an der Bindung Co– $CS_2$  antibindende Molekülorbitale von  $CS_2$  in erheblichem Ausmass beteiligt sind. Der von Herberhold und Süss-Fink [5] aufgrund spektroskopischer Daten postulierte ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptorcharakter von  $CS_2$  wird dadurch bestätigt. Die Abstände C–S(2) und C–S(1) entsprechen im übrigen denjenigen, die in dem erst kürzlich beschriebenen Komplex  $Fe(CO)_2(CS_2)(PMe_3)PPh_3$  [10] gefunden wurden.

### Eigenschaften und Reaktivität von IV

Der Komplex IV ist im Gegensatz zu I völlig luftbeständig und thermisch bis ca. 110°C stabil. Er reagiert auch bei erhöhter Temperatur nicht mit  $PMe_3$  oder  $PPh_3$  unter Spaltung einer C–S-Bindung zu  $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ . Er unterscheidet sich damit grundsätzlich von ähnlich gebauten  $CS_2$ -Komplexen wie  $C_5H_5Mn(CO)_2CS_2$  und  $ArCr(CO)_2CS_2$ , die bei Umsetzung mit  $PPh_3$  bereitwillig zu  $C_5H_5Mn(CO)_2CS$  bzw.  $ArCr(CO)_2CS$  reagieren [11]. Im Massenspektrum von IV

wird das Ion  $C_5H_5Co(PMe_3)CS^+$  allerdings als recht intensives Bruchstück beobachtet.

Den Donorcharakter des nicht-kordinierten Schwefelatoms in IV belegen die Reaktionen mit  $Cr(CO)_5THF$  und  $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ . Gemäss Gl. 2 entstehen in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe V und VI, in denen der  $CS_2$ -Ligand als Brücke zwischen 2 verschiedenen Metallatomen fungiert.



VI besitzt wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie der Dimangan-Komplex  $C_5H_5(CO)_2Mn(SCS)Mn(CO)_2C_5H_5$  [12], der im Gegensatz zu VI bei Raumtemperatur ein nicht-starres (fluktuierendes) Molekül ist und dessen  $CS_2$ -Brücke zwei identische 16-Elektronen-Fragmente verknüpft. Die IR- und  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe IV, V und VI sind in Tab. 3 zusammengestellt. Es fällt auf, dass die Frequenz der  $C=S$ -Valenzschwingung in IV und in den Zweikernkomplexen V, VI praktisch gleich ist. Dies legt den Schluss nahe, dass die Koordination von  $Cr(CO)_5$  bzw.  $Mn(CO)_2C_5H_5$  an das Schwefelatom S(1) (welches nicht am Cobalt gebunden ist) keinen wesentlichen Einfluss auf die Bindungsstärke der  $C=S$ -Bindung hat. Eine Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten (IR und  $^1H$ -NMR) von VI mit einer Reihe von Mangankomplexen des Typs  $C_5H_5Mn(CO)_2L$  [13] deutet an, dass die Donor-Akzeptor-Eigenschaften von S(1) in  $C_5H_5Co(PMe_3)CS_2$  mit denjenigen von  $PMe_3$  vergleichbar sind.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Darstellung von I [2] und III [3] erfolgte nach Literaturangaben.

TABELLE 3  
IR- UND  $^1H$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV, V UND VI

Komplex	IR		NMR <sup>c</sup>			
	$\nu(CO)$ <sup>a</sup> ( $cm^{-1}$ )	$\nu(C=S)$ <sup>b</sup> ( $cm^{-1}$ )	$\delta(C_5H_5)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(PMe_3)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)
IV		1146	4.92	0.5	1.28	10.5
V	2053, 1978, 1933, 1902	1146	5.12	0.4	1.33	10.8
VI	1924, 1862	1148	5.03	0.5	1.28	10.6
			4.51 <sup>d</sup>			

<sup>a</sup> In THF-Lösung. <sup>b</sup> In KBr. <sup>c</sup> In Aceton- $d_6$ . <sup>d</sup> Signal der  $C_5H_5Mn$ -Protonen, Singulett.

$C_5H_5Co(PMe_3)CS_2$  (IV)

(a) Die Lösung von 420 mg (1 mMol) I in 30 ml Benzol wird mit 1 ml (16.7 mMol)  $CS_2$  versetzt und 1 Std. bei 60–65°C gerührt. Die Farbe ändert sich dabei von Dunkelgrün nach Tiefrot. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung am Wasserstrahlvakuum bis fast zur Trockne gebracht und durch Zugabe von Hexan der Komplex IV ausgefällt. Zur vollständigen Abtrennung des ebenfalls gebildeten  $MeC_5H_5Mn(CO)_3$  wird das Rohprodukt mehrmals aus THF/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 250 mg (90%). Schwarze luftbeständige Kristalle. Smp. 114°C (Zers.).

(b) Die Lösung von 280 mg (1 mMol) I in 25 ml Benzol wird mit 0.5 ml (8.4 mMol)  $CS_2$  versetzt und 2 Std. bei Raumtemp. gerührt. Zur Abtrennung des in Benzol unlöslichen  $CS_2$ – $PMe_3$ -Addukts wird die Reaktionslösung über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte gegeben und danach am Vakuum zur Trockne gebracht. Der feste Rückstand wird aus THF/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 260 mg (94%). (Gef.: C, 39.13; H, 4.96; Co, 21.46.  $C_9H_{14}CoPS_2$  ber.: C, 39.13; H, 5.11; Co, 21.33%.)

 $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Cr(CO)_5$  (V)

Die Lösung von 240 mg (1.1 mMol)  $Cr(CO)_6$  in 100 ml THF wird mit einer Quecksilberdampf Lampe (Philips HPK 125 W) bis zur Beendigung der Gasentwicklung bestrahlt und danach mit 280 mg (1 mMol) IV versetzt. Die resultierende Lösung wird 3 Std. bei Raumtemp. gerührt und das Solvens danach am Vakuum entfernt. Das noch vorhandene  $Cr(CO)_6$  wird am Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert und durch Zugabe von Hexan der Komplex V ausgefällt. Zweimaliges Umkristallisieren aus THF/Hexan liefert blauschwarze, nur wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 340 mg (73%). Smp. 124°C (Zers.). (Gef.: C, 35.82; H, 3.28; Co, 12.70; Cr, 11.37.  $C_{14}H_{14}CoCrO_5PS_2$  ber.: C, 35.91; H, 3.01; Co, 12.58; Cr, 11.10%.)

 $C_5H_5(PMe_3)Co(SCS)Mn(CO)_2C_5H_5$  (VI)

Zu der bestrahlten Lösung von 220 mg (1.1 mMol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 100 ml THF gibt man 280 mg (1 mMol) IV und rührt 18 Std. bei Raumtemp. Nach dem Entfernen des Solvens und des überschüssigen  $C_5H_5Mn(CO)_3$  am Vakuum resultiert ein öliger Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan schwarze Kristalle ergibt. Ausbeute 250 mg (55%). Smp. 140°C (Zers.). (Gef.: C, 42.45; H, 4.20; Co, 13.10; Mn, 12.50.  $C_{16}H_{19}CoMnO_2PS_2$  ber.: C, 42.50; H, 4.24; Co, 13.03; Mn, 12.15%.)

## Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)

IV:  $m/e$  ( $I_r$ ) 276 (72;  $M^+$ ), 244 (39;  $C_5H_5Co(PMe_3)CS^+$ ), 200 (100;  $C_5H_5CoPMe_3^+$ ), 124 (53;  $C_5H_5Co^+$ ).

V:  $m/e$  ( $I_r$ ) 468 (1.2;  $M^+$ ), 412 (0.2;  $M^+ - 2 CO$ ), 384 (1;  $M^+ - 3 CO$ ), 356 (0.7;  $M^+ - 4 CO$ ), 328 (5;  $M^+ - 5 CO$ ), 276 (2;  $C_5H_5Co(PMe_3)CS_2^+$ ), 244 (50;  $C_5H_5Co(PMe_3)CS^+$ ), 200 (100;  $C_5H_5CoPMe_3^+$ ), 124 (67;  $C_5H_5Co^+$ ).

VI:  $m/e$  ( $I_r$ ) 452 (0.2;  $M^+$ ), 396 (0.4;  $M^+ - 2 CO$ ), 276 (1.2;  $C_5H_5Co(PMe_3)CS_2^+$ ), 244 (5;  $C_5H_5Co(PMe_3)CS^+$ ), 220 (28;  $C_5H_5Mn(CO)_2CS^+$ ), 204 (90;  $C_5H_5M(CO)_3^+$ ), 200 (30;  $C_5H_5CoPMe_3^+$ ), 176 (25;  $C_5H_5Mn(CO)_2^+$ ), 164 (59;  $C_5H_5MnCS^+$ ), 148 (100;  $C_5H_5MnCO^+$ ), 124 (5;  $C_5H_5Co^+$ ), 120 (53;  $C_5H_5Mn^+$ ).

## Dank

Frl. Gisela Krass danken wir sehr herzlich für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau E. Ullrich und Frl. R. Schedl zu Dank verbunden. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten auf sehr grosszügige Weise unsere Untersuchungen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

## Literatur

- 1 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 3 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649.
- 4 K. Leonhard, B. Juthani und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 5 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 194.
- 6 E.F. Epstein, I. Bernal und H. Köpf, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 229.
- 7 J.L. Atwood, M. Tsutsui, N. Ely und A.E. Gebala, *J. Coord. Chem.*, 5 (1976) 209.
- 8 C.H. Saldarriag-Molina, A. Clearfield und I. Bernal, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2880.
- 9 A.H. Guenther, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1095.
- 10 H. Le Bozec, P. Dixneuf, N.J. Taylor und A.J. Carty, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) C29.
- 11 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359, und dort angegebene Literatur.
- 12 M. Herberhold, M. Süss-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 193.
- 13 M. Herberhold, K. Leonhard und A. Geier, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3279.