

Synthese und Struktur von Germylen- und Stickstoff(Phosphor)-Germanium-Ylid-Komplexen von Chrom und Wolfram

Peter Jutzi*, Wolfgang Steiner und Edith König

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Gottfried Huttner, Albin Frank und Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München

Eingegangen am 2. Mai 1977

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (4) bzw. -wolfram(0) (6) mit Silyl-thioethern werden die carbenanalogen Germylenkomplexe 5a, b und 7 hergestellt. Die Ge(SR)₂-Liganden erweisen sich als gute π -Akzeptoren. Germylenkomplexe können durch Zugabe von Basen leicht in Ylidkomplexe (9) übergeführt werden. Vom Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)germylen]chrom(0) (5a) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Synthesis and Structure of Germylen- and Nitrogen (Phosphorus)-Germanium Ylide Complexes of Chromium and Tungsten

Pentacarbonyl[dichloro(tetrahydrofuran)germylene]chromium(0) (4) and -tungsten(0) (6) react with silyl thioethers to form the carbene analogous germylene complexes 5a, b and 7. The Ge(SR)₂ ligands are proved to be good π -acceptors. Germylene complexes can easily be transformed into ylide complexes (9) by addition of bases. An X-ray structure analysis has been performed with pentacarbonyl[bis(mesitylthio)germylene]chromium(0) (5a).

Vor kurzem gelang es uns, basenstabilisierte Dichlorgermylene über das freie Elektronenpaar am Germanium an die Übergangsmetalle Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Eisen zu binden^{1,2)}.

Fragestellung weiterer Untersuchungen war, ob es gelingt, derartige Ylid-Komplexe in carbenanalogue Germylenkomplexe zu überführen. Eine thermische Dissoziation der Ylid-Komplexe ist bisher nicht gelungen. Wir beschreiben hier Versuche, durch Substitution der Chlorliganden am Germanium zu echten Germylenkomplexen zu gelangen.

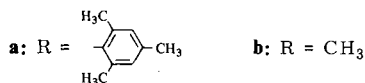
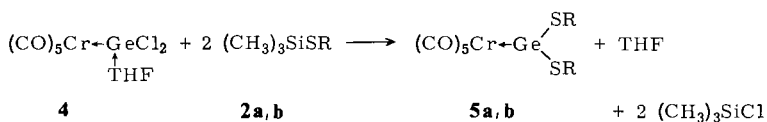
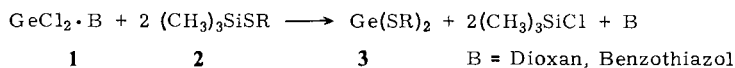
Synthesen

Bei der Umsetzung der Addukte 1 aus Dichlorgermylen und den Basen Dioxan bzw. Benzothiazol mit den Trimethylsilyl-thioethern 2 entstehen unter sehr schonenden Bedingungen niedermolekulare arylthio- und alkylthio-substituierte Germylene 3³⁾. Dieses Syntheseprinzip konnten wir nun auf die Darstellung carbenaloger Germylen-Übergangsmetallkomplexe übertragen.

¹⁾ P. Putzi und H. J. Hoffmann, Chem. Ber. 107, 3616 (1974).

²⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Chem. Ber. 109, 3473 (1976).

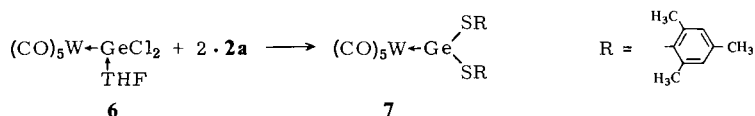
³⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Chem. Ber. 109, 1575 (1976).



So reagiert Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (**4**)²⁾ schon unter sehr milden Bedingungen mit Trimethyl(mesitylthio)silan (**2a**) bzw. Trimethyl(methylthio)silan (**2b**), wobei neben Chlortrimethylsilan und Tetrahydrofuran Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)germylen]chrom(0) (**5a**) bzw. Pentacarbonyl[bis(methylthio)germylen]chrom(0) (**5b**) entstehen⁴⁾. Die Komplexe **5a, b** sind gegen Luftsauerstoff stabil, allerdings etwas hydrolyseempfindlich. Sie sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und Benzol gut, in Kohlenwasserstoffen dagegen nur mäßig löslich.

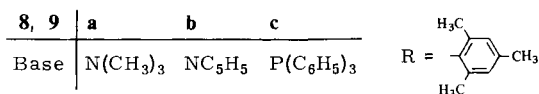
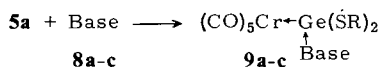
Bei der Umsetzung von **4** mit anderen Silylthioethern (R = t-C₄H₉, C₂H₅, C₆H₅, CH₂C₆H₅) beobachteten wir zwar ebenfalls eine quantitative Chlortrimethylsilan-Abspaltung, die Isolierung eindeutiger Reaktionsprodukte gelang jedoch nicht.

Auch andere, von uns bereits publizierte²⁾ Übergangsmetallkomplexe mit GeCl₂ · THF-Liganden reagieren in gleicher Weise mit Silylthioethern. So entsteht aus Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]wolfram(0) (**6**) mit **2a** der zu **5a** analoge Wolframkomplex **7** mit vergleichbaren Eigenschaften.



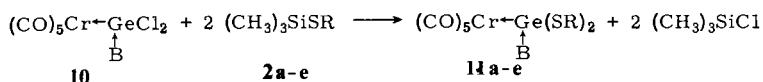
Über Dicarbonyl(germylen)(methylcyclopentadienyl)mangan-Komplexe wird an anderer Stelle berichtet.

Komplexe mit Ge(SR)₂-Liganden werden durch zu Tetrahydrofuran vergleichsweise stärkere Basen leicht wieder in Ylid-Komplexe übergeführt. So entstehen beispielsweise bei der Umsetzung von **5a** mit Trimethylamin, Pyridin und Triphenylphosphin quantitativ die entsprechenden Stickstoff- bzw. Phosphor-Germanium-Ylid-Komplexe **9a-c**.

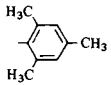


⁴⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Angew. Chem. **88**, 720 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 684 (1976).

Führt man am benzothiazolstabilisierten Dichlorgermylenkomplex **10**¹⁾ Substitutionsreaktionen mit verschiedenen Silyl-thioethern **2a–e** durch, so erhält man keine Germylen-, sondern direkt die entsprechenden Ylid-Komplexe **11a–e**.



B = Benzothiazol

2, 11	a	b	c	d	e
R		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅

Die hellgelb- bis grünlichgelb-farbigen Ylidkomplexe **9a–c** und **11a–e** sind weit weniger luftempfindlich als die Germylenkomplexe, zeigen jedoch ähnliches Lösungsverhalten.

Spektren

Die ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren der hier beschriebenen Komplexe bestätigen deren vorgeschlagene Struktur. Informationen über die Bindungsverhältnisse erhält man in der Hauptsache aus den IR-Spektren im Bereich der C–O-Valenzschwingungen (siehe Tab. 1). In allen Komplexen hat die Metallcarbonyleinheit die lokale Symmetrie C_{4v}. Dementsprechend können drei IR-aktive νC–O-Schwingungen zugeordnet werden. Zur Diskussion des π-Akzeptorvermögens im Sinne einer Metall-Germanium-Rückbindung ist die Lage der längerwelligen A₁-Bande von Interesse. Demnach sind sowohl die Germylenliganden in **5a, b** und **7** als auch die Ylidliganden in **9a–c** und **11a–e** als gute π-Akzeptoren zu betrachten (Vergleiche die Diskussion der spektroskopischen Daten in anderen Ylid- und in Carbenkomplexen^{1, 2)}). Eine Rückbindung vom Schwefel zum Germanium kann somit nur von untergeordneter Bedeutung sein. Wie erwartet ist die π-Akzeptorfähigkeit der Germylenliganden noch ausgeprägter als diejenige der Ylidliganden.

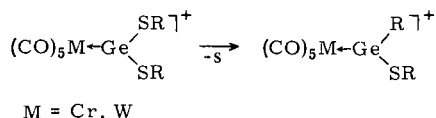
Tab. 1. IR-Spektren (cm⁻¹) der dargestellten Komplexe im νC–O-Bereich (Lösungsmittel CH₂Cl₂ komp.) und im νGe–S-Bereich (in Nujol)

Verb.	A ₁	A ₁	E	Ge–S
5a	2060 m	1990 sh	1955 vs	385 w, 420 m
5b	2050 m	1990 sh	1945 vs	390 m
7	2065 m	1990 sh	1960 vs	385 m, 425 m
9a	2060 m	1975 sh	1940 vs	405 w, 425 m
9b	2055 m	1975 sh	1930 vs	405 m, 430 w
9c	2060 m	1975 sh	1930 vs	405 w, 420 w
11a	2055 m	1970 m	1940 vs	405 w, 425 w
11b	2050 m	1975 m	1930 vs	380 m, 420 w
11c	2050 m	1975 m	1935 vs	425 w
11d	2050 m	1970 m	1940 vs	380 m, 425 w
11e	2050 m	1970 m	1935 vs	400 m, 425 m

Die in Tab. 1 des weiteren aufgeführten Absorptionen ordnen wir in der Hauptsache den Germanium-Schwefel-Valenzschwingungen zu. Eine qualitative Interpretation bezüglich der Ge-S-Bindungsstärken ist insofern nicht sinnvoll, als bei den hier vorliegenden gekoppelten Schwingungssystemen auch der schwefelständige Rest R die Lage der Banden beeinflusst. Ein analoger Effekt ist bei Silyl- und Germyl-thioethern beobachtet worden⁵⁾.

Die in den Massenspektren der Komplexe⁶⁾ auftretenden Fragmentierungen sind typisch für Carbonylkomplexe und sehr ähnlich denjenigen der von uns bereits publizierten Ylid-Komplexe¹⁾. Ein Molekülpeak wird nur bei den Germylenkomplexen beobachtet, da aus den Ylidkomplexen unter massenspektrometrischen Bedingungen sehr leicht die an das Germanium gebundene Base abgespalten wird. Hierdurch entstehen neben den freien Basenmolekülen die entsprechenden Germylenkomplexe.

Eine interessante Fragmentierung stellt die Abspaltung von Schwefel aus den Germylenkomplexen dar. Hierbei entstehen Komplexe mit RGeSR-Liganden, die mit ihren weiteren Fragmentierungsprodukten in den Massenspektren beobachtet werden können:



Strukturbestimmung von 5a

Ein Kristall von **5a** ($0.15 \cdot 0.20 \cdot 0.30 \text{ mm}^3$) wurde unter N_2 in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. Auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Syntex P 2₁) wurden seine Zellkonstanten durch Ausgleichsrechnung mit den 2θ -Werten 15 hoch indizierter Reflexe bestimmt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$). Die Sammlung der Meßdaten erfolgte auf dem gleichen Gerät im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ im ω -Scan-Verfahren ($\Delta\omega = 1^\circ$; Scan-Geschwindigkeit $0.9 - 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Zählrate).

Die Lösung der Struktur gelang mit konventionellen Methoden auf einem Strukturlösungs-Gerät Syntex-XTL. Zeichnungen wurden mit dem Programm TUMGR auf einem TR 440 Rechner erstellt.

Kristall- und Strukturdaten enthält Tab. 2; eine Ansicht des Moleküls gibt Abb. 1.

Der Bau von **5a** gleicht dem homologer Pentacarbonylchrom-Carben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{R}^1)\text{R}^2$, wobei in **5a** die Stelle des Carben-Liganden $\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ durch den Germylen-Rest $\text{Ge}(\text{SC}_9\text{H}_{11})_2$ eingenommen wird: Das Chromatom ist pseudooktaedrisch von fünf Carbonylgruppen und dem Germylen-Liganden umgeben. Das Germaniumatom liegt mit seinen drei Substituenten Cr, S1 und S2 innerhalb von 3 pm in einer Ebene und ist damit idealisiert trigonal planar koordiniert.

Die Koordinationsebene des Germaniums steht dabei senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen und verläuft in der Richtung der Winkelhalbierenden zwischen zwei zueinander *cis*-ständigen äquatorialen Carbonylgruppen (Winkel zwischen den Ebenen C1, Cr, C2 und Cr, S1, S2, Ge: 42.2°). Die Rotationsstellung der Germylen-Gruppe in **5a** entspricht damit derjenigen der Carben-Gruppierungen in homologen Carben-Komplexen⁷⁾.

⁵⁾ K. A. Hooton und A. L. Allred, *Inorg. Chem.* **4**, 675 (1965).

⁶⁾ Daten können beim Autor angefordert werden.

⁷⁾ G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.* **108**, 1864 (1975), und dort zitierte Literatur.

Tab. 2. Kristall- und Struktur-Daten von 5a. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Temperaturfaktoren in 10^4 pm^2 ; die anisotropen Temperaturparameter sind definiert durch: $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots)]$

Atom	X/A	(SD)	Y/B	(SD)	Z/C	(SD)	B	(SD)
Ge	0,2346	(1)	-0,0161	(1)	0,1544	(1)		
Cr	0,3415	(1)	-0,0500	(1)	0,2964	(1)		
S1	0,1959	(1)	0,0511	(3)	0,0335	(2)		
S2	0,1417	(2)	-0,0683	(3)	0,1174	(2)		
C1	0,421	(1)	-0,082	(1)	0,406	(1)	6,7	(4)
O1	0,471	(1)	-0,106	(1)	0,479	(1)	9,8	(3)
C2	0,302	(1)	-0,002	(1)	0,339	(1)	7,0	(4)
O2	0,280	(1)	0,025	(1)	0,363	(1)	9,1	(3)
C3	0,375	(1)	0,092	(1)	0,310	(1)	5,0	(3)
O3	0,3951	(4)	0,1775	(7)	0,3211	(5)	6,1	(2)
C4	0,383	(1)	-0,094	(1)	0,258	(1)	7,2	(4)
O4	0,408	(1)	-0,121	(1)	0,237	(1)	9,6	(3)
C5	0,310	(1)	-0,188	(1)	0,280	(1)	6,2	(3)
O5	0,290	(1)	-0,278	(1)	0,273	(1)	7,8	(3)
C11	0,275	(1)	0,083	(1)	0,068	(1)	3,9	(2)
C12	0,304	(1)	0,187	(1)	0,103	(1)	4,3	(3)
C13	0,364	(1)	0,212	(1)	0,126	(1)	4,7	(3)
C14	0,392	(1)	0,137	(1)	0,112	(1)	5,0	(3)
C15	0,363	(1)	0,039	(1)	0,076	(1)	5,2	(3)
C16	0,304	(1)	0,010	(1)	0,055	(1)	4,6	(3)
C17	0,273	(1)	-0,102	(1)	0,017	(1)	6,4	(3)
C18	0,458	(1)	0,171	(1)	0,136	(1)	8,3	(4)
C19	0,271	(1)	0,269	(1)	0,118	(1)	6,1	(3)
C21	0,077	(1)	-0,059	(1)	0,003	(1)	3,6	(2)
C22	0,039	(1)	0,035	(1)	-0,037	(1)	4,1	(3)
C23	-0,015	(1)	0,041	(1)	-0,128	(1)	5,1	(3)
C24	-0,030	(1)	-0,046	(1)	-0,176	(1)	4,9	(3)
C25	0,006	(1)	-0,139	(1)	-0,139	(1)	4,8	(3)
C26	0,061	(1)	-0,145	(1)	-0,050	(1)	5,4	(3)
C27	0,054	(1)	0,137	(1)	0,015	(1)	5,4	(3)
C28	0,100	(1)	-0,256	(1)	-0,010	(1)	7,9	(4)
C29	-0,091	(1)	-0,043	(1)	-0,278	(1)	9,1	(5)

Kristalldaten

$C_{23}H_{38}CrGeO_5S_2$ Mol.-Masse 566,7
 monoklin, C2/C, Z= 8, D (ber.) = 1,37 $g\text{cm}^{-3}$
 A = 2779,6 (1), B = 1234,1 (1), C = 2170,9 (1) pm
 $\beta = 134,8$ (1), V = 5285 (3) $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
 1661 Meßdaten, $I > 4,6 \sigma$, $R_1 = 0,07$

Atome Abstand (pm)

Cr-Ge	236,7	(2)
Ge-S1	218,1	(4)
Ge-S2	219,2	(6)
S1-C11	180	(2)
S2-C21	177	(2)
Cr-C1	181	(2)
Cr-C2	196	(1)
Cr-C3	191	(1)
Cr-C4	193	(2)
Cr-C5	184	(2)
C1-O1	119	(2)
C2-O2	111	(3)
C3-O3	113	(2)
C4-O4	110	(3)
C5-O5	120	(2)
C [C ₆ H ₅]-C [C ₆ H ₅]	135,2 (2) ... 141,0 (2)	
C [C ₆ H ₅]-C [CH ₃]	153,0 (2) ... 157,3 (2)	

Atome Winkel (°)

C1-Cr-Ge	176,2	(6)
Cr-Ge-S1	137,5	(1)
Cr-Ge-S2	119,9	(1)
S1-Ge-S2	102,4	(2)
Ge-S1-C11	98,9	(5)
Ge-S2-C21	104,9	(5)
Cr-C(O)-C(O)	176 (2) ... 179 (2)	

Atom	B11	(SD)	B22	(SD)	B33	(SD)	B12	(SD)	B13	(SD)	B23	(SD)
Ge	2,91	(5)	3,97	(5)	2,97	(5)	-0,00	(5)	1,95	(4)	0,46	(5)
Cr	3,7	(1)	3,6	(1)	3,0	(1)	-0,3	(1)	1,6	(1)	0,5	(1)
S1	2,9	(1)	7,6	(2)	3,2	(1)	0,2	(1)	2,0	(1)	1,0	(1)
S2	3,7	(2)	7,3	(2)	4,9	(2)	-0,8	(2)	3,1	(1)	0,9	(2)

[C 139/77, Tab. 2]

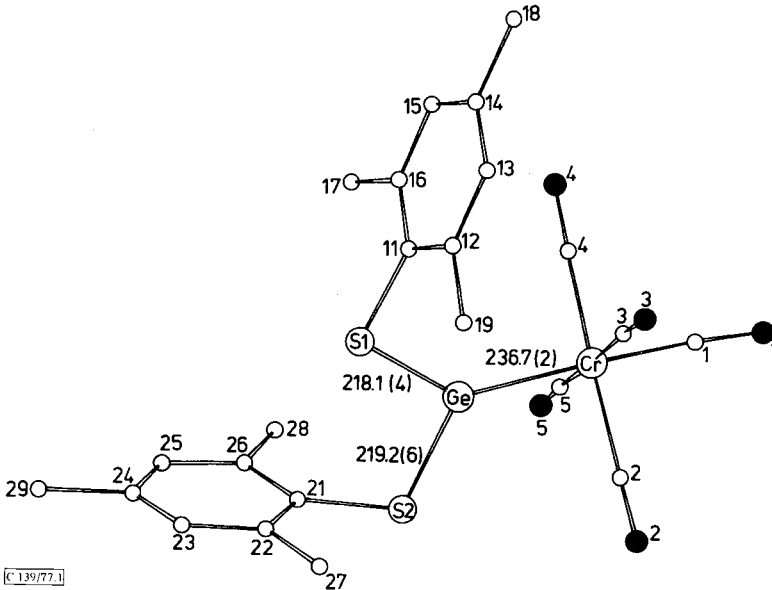


Abb. 1. Die Struktur von 5a

Die Cr–C_{CO}-Bindungslängen schwanken um einen Mittelwert von 189 pm: Die Abweichungen von diesem Mittelwert sind zum Teil beträchtlich, ohne daß hierfür eine einfache Erklärung gegeben werden könnte.

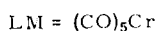
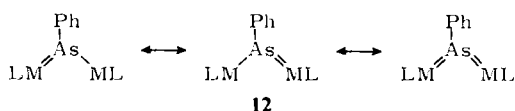
Der Cr–Ge-Abstand beträgt 236.7(2) pm. Die Summe der kovalenten Radien von Ge (121 pm⁸⁾) und Cr (148 pm⁹⁾) ist mit 269 pm 32 pm größer als der hier gefundene Wert.

Während der Ge–Cr-Abstand daher gegenüber der erwarteten Einfachbindungslänge erheblich verkürzt ist, zeigen die Ge–S-Abstände normale Werte: Mit 218.1(4) und 219.2(6) pm entsprechen sie den für Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Germanium bekannt gewordenen Werten¹⁰⁾; die in **5a** vorliegende trigonal planare Koordination des Germaniums hat offenbar keinen Einfluß auf die Ge–S-Bindungslängen, obwohl die weitgehend ebene Konformation des Germylenrestes eine verstärkte Ge–S- π -Wechselwirkung erwarten lassen könnte. Die beobachteten Ge–S-Abstände machen deutlich, daß der kovalente Radius des trigonal planar koordinierten Germaniums von dem des tetraedrisch koordinierten Germaniums nicht sehr verschieden sein kann.

Die erhebliche Verkürzung des Ge–Cr-Abstandes gegenüber dem für eine Ge–Cr-Einfachbindung erwarteten Wert läßt sich daher am einfachsten durch die Modellvorstellung starker Ge–Cr- π -Wechselwirkungen deuten¹¹⁾. Welchen Anteil die Cr- $d\pi$ –Ge- $p\pi$ -Rückbindung an der beobachteten Abstandsverkürzung hat, läßt sich aus den Daten nicht entnehmen, da – z. B. in Triarylgermyl-Komplexen – auch $d\pi$ – $d\pi$ -Bindungen alleine bereits zu erheblichen Abstandsverkürzungen führen können, deren Ausmaß jedoch stark variiert.

In (CO)₅MnGePh₃ beobachtet man einen Mn–Ge-Abstand von 254(2) pm, der gegenüber dem erwarteten Einfachbindungsabstand nur etwa 10 pm verkürzt ist¹³⁾. In *trans*-Ph₃PCo(CO)₄GePh₃ findet man dagegen mit einem Co–Ge-Abstand von 234 pm eine Verkürzung von 22 pm gegenüber der berechneten Einfachbindungslänge¹⁴⁾.

Die Stärke der π -Wechselwirkung in **5a** läßt sich durch folgenden Vergleich abschätzen: Im Arsiniden-Komplex [(CO)₅Cr]₂AsPh (**12**) wird ein Cr–As-Abstand von 238.5 pm beobachtet¹⁵⁾, dem aufgrund der Mesomerie



mindestens die Bindungsordnung 1.5 entsprechen sollte.

⁸⁾ M. A. Bush und P. Woodward, J. Chem. Soc. A **1967**, 1833.

⁹⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

¹⁰⁾ M. Dräger, Chem. Ber. **108**, 1723 (1975).

¹¹⁾ Ähnlich stark verkürzte Abstände werden für die Cr–C-Bindungen in Carben-Komplexen (Lit.⁷⁾) sowie in dem Stannylen-Komplex [(Me₃Si)₂CH]₂SnCr(CO)₅, Lit.¹²⁾, beobachtet.

¹²⁾ J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert und K. M. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 893.

¹³⁾ B. T. Kilbourn, T. L. Blundell und H. M. Powell, Chem. Commun. **1965**, 444.

¹⁴⁾ J. K. Salick und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **22**, 213 (1970).

¹⁵⁾ G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, Angew. Chem. **87**, 455 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 434 (1975).

Da sowohl die kovalenten Radien von Arsen und Germanium als auch die in den Verbindungen **5a** und **12** gefundenen Cr–As- bzw. Cr–Ge-Abstände annähernd gleich sind, kann man für **5a** eine Bindungsordnung von wenigstens 1.5 annehmen.

Konformation des Germylen-Restes: Die Atome C11 und C21 der beiden Mesitylreste liegen nur wenig außerhalb der Koordinationsebene des Germaniums (8 bzw. 39 pm). Während die Atome C21, S2, Ge und Cr dabei eine *trans*-Anordnung bilden, die Mesitylgruppe C21–C29 also vom Cr(CO)₅-Rest wegweist (Abb. 1), ist die Gruppierung C11, S1, Ge, Cr *cis*-konfiguriert. Die Atome der Mesitylgruppe C11–C19 kommen dadurch in die Nähe der äquatorialen Carbonylgruppen. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen dem Mesitylrest C11–C19 und den Carbonylgruppen führt zu einer erheblichen Vergrößerung des Winkels Cr–Ge–S1 (137.5 (1)°) gegenüber Cr–Ge–S2 (119.9 (1)°).

Die C–S-Abstände haben mit 180 (2) und 177 (2) pm normale Werte. Eine konjugative Verkürzung dieser Abstände ist für **5a** ohnehin nicht zu erwarten, da die Ebenen der Mesitylsubstituenten annähernd senkrecht auf der Koordinationsebene des Germaniums stehen (C11–C19: 91.2°; C21–C29: 87.6°).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchgeführt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Lösungsmittel: Methylenchlorid. – Infrarotspektren: Perkin-Elmer Nr. 457. – Massenspektren: Varian MAT-SM 1-BH. – C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Molekül-Massen wurden massenspektroskopisch oder kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Die Silylthioether **2** waren mit Ausnahme von **2a** bekannt und wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: **2a**, **d** und **e** nach Lit.¹⁶⁾, **2c** nach¹⁷⁾ und **2b** nach⁹⁾.

Trimethyl(mesitylthio)silan (2a): Aus 15.2 g (0.1 mol) 2,4,6-Trimethylthiophenol und 9.7 g (0.06 mol) Hexamethyldisilazan nach dreitägigem Rückflußkochen Ausb. 18.9 g (84%), Sdp. 58–60°C/0.03 Torr. – ¹H-NMR: arom. H δ = 7.0 s [2]; CCH₃ 2.6 s [6], 2.4 s [3]; Si(CH₃)₃ 0.4 s [9].

C₁₂H₂₀SSi (224.4) Ber. C 64.20 H 8.99 Gef. C 64.31 H 9.05

Komplexe 5a und 5b: Zu einer Lösung von 2.04 g (10 mmol) **4**²⁾ in 30 ml Benzol tropft man 4.48 g (20 mmol) **2a** bzw. 2.40 g (20 mmol) **2b** und rührt 30 min bei 50°C. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird das zurückbleibende Öl mit Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) extrahiert. Nach Einengen kristallisieren **5a** bzw. **5b**. Umkristallisation aus Petrolether liefert analysenreine Verbindungen.

Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)germylen]chrom(0) (5a): Schmp. 141°C, Ausb. 4.50 g (79%) orangegelbe, würfelige Kristalle. – ¹H-NMR: arom. H δ = 6.75 s [2]; CCH₃ 2.30 s [6]; 2.25 s [3].

C₂₃H₂₂CrGeO₅S₂ (566.9) Ber. C 48.69 H 3.91

Gef. C 48.85 H 3.93 Molmasse 568 (MS), 594 (kryoskop.)

¹⁶⁾ M. E. Peach und H. G. Spinney, Can. J. Chem. **49**, 644 (1971).

¹⁷⁾ E. W. Abel, J. Chem. Soc. **1960**, 4406.

Pentacarbonyl[bis(methylthio)germylen]chrom(0) (**5b**): Schmp. 112°C, Ausb. 0.70 g (19%) gelbgrüne Nadeln. — ¹H-NMR: CH₃ δ = 2.75 s.

C₇H₆CrGeO₅S₂ (358.8) Ber. C 23.42 H 1.67 Gef. C 22.91 H 1.94 Molmasse 360 (MS)

Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)germylen]wolfram(0) (**7**): Synthese analog **5a**, **b** aus 5.39 g (10 mmol) **6**²⁾ und 4.48 g (20 mmol) **2a**. Schmp. 142°C, Ausb. 5.07 g (72%), hellgelbe Nadeln. — ¹H-NMR: arom. H δ = 6.80 s [2]; CCH₃ 2.30 s [6], 2.25 s [3].

C₂₃H₂₂GeO₅S₂W (698.8) Ber. C 39.50 H 3.17 Gef. C 38.28 H 3.17 Molmasse 700 (MS)

Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)(trimethylamin)germylen]chrom(0) (**9a**), *-Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)(pyridin)germylen]chrom(0)* (**9b**) und *Pentacarbonyl[bis(mesitylthio)(triphenylphosphin)germylen]chrom(0)* (**9c**) (s. Tab. 3): Zu einer Lösung von 2.83 g (5 mmol) **5a** in 30 ml Benzol tropft man a) 0.30 g (5 mmol) **8a**, b) 0.40 g (5 mmol) **8b**, c) eine Lösung von 1.31 g (5 mmol) **8c** in 20 ml Benzol und rührt 30 min bei 40°C. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird jeweils der gelbe Rückstand mit Petrolether (Siedebereich 50–70°C) extrahiert. Nach Einengen kristallisieren die analysenreinen Verbindungen **9a–c**.

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten der Verbindungen **9a–c**

Verb.	Ausb. g (%)	Schmp. (Zers.) (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
9a	2.95 (94)	98	C ₂₆ H ₃₁ CrGeNO ₅ S ₂ (625.9)	Ber. 49.89	4.99	2.24
				Gef. 49.75	4.68	2.19
9b	3.08 (93)	151	C ₂₈ H ₂₇ CrGeNO ₅ S ₂ (645.9)	Ber. 52.06	4.21	2.17
				Gef. 52.12	4.20	2.08
9c	2.58 (91)	136	C ₄₁ H ₃₇ CrGeO ₅ PS ₂ (828.9)	Ber. 59.41	4.50	
				Gef. 59.50	4.71	

¹H-NMR: **9a**: arom. H δ = 6.85 s [2]; CCH₃ 2.35 s [9]; NCH₃ 2.90 s [9]. **9b**: arom. H δ = 6.90 s [2]; CCH₃ 2.30 s [9]; NC₅H₅ 7.75–9.10 m [5]. **9c**: arom. H δ = 6.80 s [2]; CCH₃ 2.30 s [6], 2.25 s [3]; PC₆H₅ 7.30–7.75 m [15].

Pentacarbonyl[(benzothiazol)bis(mesitylthio)germylen]chrom(0) (**11a**), *Pentacarbonyl[(benzothiazol)bis(methylthio)germylen]chrom(0)* (**11b**), *Pentacarbonyl[(benzothiazol)bis(ethylthio)germylen]chrom(0)* (**11c**), *Pentacarbonyl[(benzothiazol)bis(phenylthio)germylen]chrom(0)* (**11d**) und *Pentacarbonyl[(benzothiazol)bis(benzylthio)germylen]chrom(0)* (**11e**) (s. Tab. 4, 5).

Tab. 4. Ansätze, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen **11a–e**

	Silyl- thioether (g)	Ausb. g (%)	Schmp. (°C) Solvens	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
11a	4.48	4.57 (65)	106 Methyl- cyclohexan	C ₃₀ H ₁₆ CrGeNO ₅ S ₃ (702.0)	Ber. 51.28	3.88	2.00
					Gef. 51.04	3.98	2.02
11b	2.40	2.48 (50)	145 Benzol	C ₁₄ H ₁₁ CrGeNO ₅ S ₃ (493.9)	Ber. 34.02	2.24	2.84
					Gef. 33.63	2.14	2.90
11c	2.68	2.66 (51)	82 Petrolether ^{a)}	C ₁₆ H ₁₅ CrGeNO ₅ S ₃ (521.9)	Ber. 36.79	2.90	2.68
					Gef. 36.79	2.95	2.54
11d	3.64	1.56 (25)	121 Petrolether ^{a)}	C ₂₄ H ₁₅ CrGeNO ₅ S ₃ (617.9)	Ber. 46.61	2.45	2.27
					Gef. 47.10	2.55	2.18
11e	3.92	1.54 (24)	110 Petrolether ^{a)}	C ₂₆ H ₁₉ CrGeNO ₅ S ₃ (646.0)	Ber. 48.30	2.96	2.17
					Gef. 47.95	3.11	2.22

^{a)} Siedebereich 50–70°C.

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **11a–e**

Verb.	(Solvens)	δ Bz-aromat. H ^{a)}	δ Bz-2-H ^{a)}	δ SR
11a	(CS ₂)	7.25–8.30 m [4]	9.35 s [1]	aromat. H 6.75 CCH ₃ 2.30 s [6], 2.25 s [3]
11b	(CH ₂ Cl ₂)	7.40–8.30 m [4]	9.75 s [1]	SCH ₃ 2.45 s [6]
11c	(CH ₂ Cl ₂)	7.55–8.85 m [4]	9.90 s [1]	SC ₂ H ₅ 3.05 q [4], 1.45 t [6] <i>J</i> = 7 Hz
11d	(CH ₂ Cl ₂)	7.45–8.85 m [4]	9.85 s [1]	aromat. H 6.80–7.20 m [10]
11e	(CH ₂ Cl ₂)	7.60–9.10 m [4]	10.05 s [1]	SCH ₂ 4.70 s [4] aromat. H 7.15–7.45 m [10]

^{a)} Bz = Benzothiazol.

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 4.70 g (10 mmol) **10**¹⁾ in 30 ml Benzol gibt man 20 mmol des jeweiligen Silyl-thioethers **2a–e**, erwärmt ca. 30 min auf 60°C und zieht anschließend die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Die Rückstände werden aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

[139/77]