

cis-Dinitrosylmetall-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit schwefelhaltigen Chelatliganden

Max Herberhold* und Ludwig Haumaier

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 16. Dezember 1982

Durch Umsetzung der solvensstabilisierten Dihalogenodinitrosylmetall-Fragmente $[MX_2(NO)_2]_{\text{solv}}$ ($MX_2 = CrCl_2, MoBr_2, WBr_2$; solv = Aceton oder Acetonitril) mit Dithiochelatanionen (chelate⁻ = $(CH_3)_2AsS_2^-, (CH_3)_2PS_2^-, (CH_3O)_2PS_2^-, (CH_3)_2N-CS_2^-$) wurden oktaedrische Komplexe des Typs *cis*- $[M(\text{chelate})_2(NO)_2]$ ($M = Cr, Mo, W$) dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Weitere Chrom-Komplexe *cis*- $[Cr(\text{chelate})_2(NO)_2]$ wurden mit den Chelatliganden $Y-CS_2^-$ ($Y = CH_3, CH_3S, CH_3O$), $(CH_3)_2N-COS^-$, CH_3-COS^- und $(CH_3)_2N-COSe^-$ erhalten.

cis-Dinitrosylmetal Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten with Sulfur-Containing Chelating Ligands

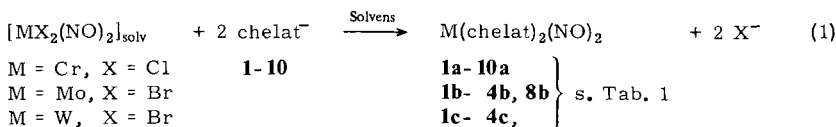
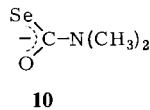
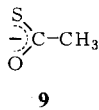
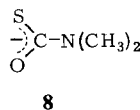
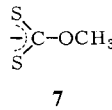
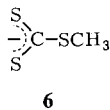
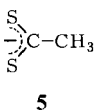
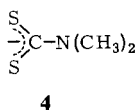
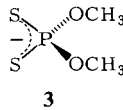
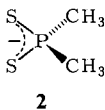
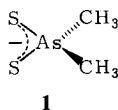
Octahedral complexes of the type *cis*- $[M(\text{chelate})_2(NO)_2]$ ($M = Cr, Mo, W$) were prepared by the reactions of the solvent-stabilized dihalogenodinitrosylmetal fragments $[MX_2(NO)_2]_{\text{solv}}$ ($MX_2 = CrCl_2, MoBr_2, WBr_2$; solv = acetone or acetonitrile) with dithio chelating anions (chelate⁻ = $(CH_3)_2AsS_2^-, (CH_3)_2PS_2^-, (CH_3O)_2PS_2^-, (CH_3)_2N-CS_2^-$). The compounds were characterized by their spectra. Additional chromium complexes, *cis*- $[Cr(\text{chelate})_2(NO)_2]$, were obtained using the chelating ligands $Y-CS_2^-$ ($Y = CH_3, CH_3S, CH_3O$), $(CH_3)_2N-COS^-$, CH_3-COS^- , and $(CH_3)_2N-COSe^-$.

Koordinationsverbindungen mit schwefelhaltigen Chelatliganden werden seit Jahren ausführlich untersucht^{1,2}, und Nitrosylmetall-Komplexe mit solchen Liganden sind in großer Zahl bekannt^{3,4}. Um so erstaunlicher ist es, daß Arbeiten über Nitrosylmetall-Verbindungen mit Schwefel-Chelatliganden bisher hauptsächlich auf Dithiocarbamato- und 1,2-Dithiolato-Komplexe beschränkt geblieben sind. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Dinitrosylchrom-Komplexe^{5,6} haben wir nun eine Reihe von ungeladenen Bis(chelat)dinitrosylchrom-Verbindungen, $Cr(\text{chelate})_2(NO)_2$, sowie einige der homologen Molybdän- und Wolfram-Komplexe dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Als schwefel- oder selenhaltige Chelatliganden (chelate⁻) wurden zum einen die pseudotetraedrisch gebauten Anionen Dimethyldithioarsinat (**1**), Dimethyldithiophosphinat (**2**) und *O,O*-Dimethyldithiophosphat (**3**), zum anderen die planaren Dithio-, Monothio- oder Monoselenocarboxylat-Anionen *N,N*-Dimethyldithiocarbamat (**4**), Dithioacetat (**5**), Methyltrithiocarbonat (**6**), *O*-Methyldithiocarbonat (**7**), *N,N*-Dimethylthiocarbamat (**8**), Thioacetat (**9**) und *N,N*-Dimethylselenocarbammat (**10**) verwendet. Den Liganden **1**–**10** ist die Fähigkeit gemeinsam, mit einem Metallatom viergliedrige Chelatringe bilden zu können.

Darstellung der Komplexe

Die polymeren, halogenverbrückten *cis*-Dinitrosylmetall-Verbindungen $[MX_2(NO)_2]_n$ ($M = Cr, X = Cl^{5,6}$; $M = Mo, W, X = Cl^{7,8}, Br^{8,9}$) lösen sich in koordi-

nierenden Solvenzien wie Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Aceton unter Bildung solvensstabilisierter Komplexfragmente $[MX_2(NO)_2]_{\text{solv}}$. Bei der Umsetzung dieser Lösungen mit Salzen der Anionen **1** – **10** können sowohl die Halogenoliganden als auch die koordinierten Solvensmoleküle substituiert werden; dabei entstehen neutrale, oktaedrisch gebaute Bis(chelat)dinitrosylmetall-Komplexe.



	a	b	c
M	Cr	Mo	W

Als Solvens eignen sich besonders Aceton oder Acetonitril. Nach Gleichung (1) wurden bereits früher die Bis(*N,N*-dialkyldithiocarbamato)dinitrosylmetall-Komplexe $M(S_2CNR_2)_2(NO)_2$ ($M = Mo$, $R = CH_3$ (**4b**), C_2H_5 ; $M = W$, $R = CH_3$ (**4c**)) dargestellt¹⁰. Die entsprechenden Chrom-Verbindungen $Cr(S_2CNR_2)_2(NO)_2$ ($R = CH_3$ (**4a**), C_2H_5) sind ebenfalls bekannt, sie entstehen bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Dithiocarbamat ($R = C_2H_5$ ^{11,12}) oder bei der thermischen Zersetzung der Mononitrosyl-Verbindungen $Cr(S_2CNR_2)_3(NO)$ ($R = CH_3$ ¹³, C_2H_5 ¹⁴). Die Reaktion von Dichlorodinitrosylchrom mit *N,N*-Dimethyldithiocarbamat (**4**) nach Gleichung (1) läßt sich jedoch einfacher durchführen und liefert bessere Ausbeuten von **4a**.

Bei fast allen Umsetzungen nach Gleichung (1) wurde die Bildung von weiteren Komplexen beobachtet, die offenbar durch Abspaltung von NO-Liganden vom Metall entstehen; diese Nebenprodukte wurden jedoch nicht näher untersucht. Die Komplexe **1a** – **4a**, **1b** – **4b**, **8b** und **1c** – **4c** kristallisieren gut und können leicht analysenrein isoliert werden. Dagegen bereitet die Reinigung von **5a** – **8a** und **10a** Schwierigkeiten, da bei der Kristallisation teilweise Zersetzung eintritt. Der besonders leicht flüchtige Thio-

acetato-Komplex **9a** kann durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden. Im Gegensatz zu den im Festzustand luftstabilen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen sind alle Chrom-Komplexe mehr oder weniger luftempfindlich.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Die *Massenspektren* der Chrom-Komplexe **1a** – **10a** zeigen jeweils das Molekül-Ion und die Bruchstücke, die bei einer schrittweisen Abspaltung der beiden Nitrosylgruppen und nachfolgender Fragmentierung der Chelatliganden erwartet werden können.

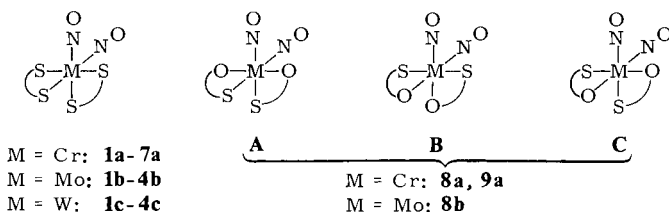
In den *IR-Spektren* aller untersuchten Dinitrosylmetall-Verbindungen treten jeweils zwei $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen auf (Tab. 1). Danach müssen die beiden NO-Liganden immer *cis*-ständig zueinander angeordnet sein. Die Konstitution der Komplexe mit Dithiochelatliganden (**1a** – **7a**, **1b** – **4b**, **1b** – **4c**) ist damit eindeutig bestimmt. Dagegen

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Komplexe $\text{M}(\text{chelate})_2(\text{NO})_2$

Komplex	IR ^{a)} $\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}]	¹ H-NMR ^{b)} $\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	¹³ C-NMR ^{c)}		³¹ P-NMR ^{d)}
			$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	$\delta(-\text{C}=\text{N}-\text{M})$	
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (1a)	1822, 1698	2.20 (s) 2.13 (s)	28.4 (s) 26.8 (s)		
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (1b)	1775, 1662	2.22 (s) 2.15 (s)	28.3 (s) 26.7 (s)		
$\text{W}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (1c)	1746, 1640	2.21 (s) 2.14 (s)	28.4 (s) 27.0 (s)		
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (2a)	1826, 1702	2.10 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.4$ Hz) 2.05 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.2$ Hz)	30.3 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 46$ Hz) 28.2 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 47$ Hz)	-	69.8
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (2b)	1778, 1665	2.10 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.2$ Hz) 2.05 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.1$ Hz)	30.0 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 47$ Hz) 28.2 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 47$ Hz)	-	74.7
$\text{W}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (2c)	1749, 1642	2.07 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.2$ Hz) 2.03 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 13.1$ Hz)	30.0 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 46$ Hz) 28.7 (d, $\overline{J}_{\text{PC}} = 45$ Hz)	-	75.6
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (3a)	1833, 1710	3.80 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.1$ Hz) 3.79 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.1$ Hz)	53.8 (m)	-	95.2
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (3b)	1785, 1674	3.81 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.3$ Hz) 3.80 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.3$ Hz)	54.1 (m)	-	99.9
$\text{W}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (3c)	1757, 1653	3.85 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.3$ Hz) 3.84 (d, $\overline{J}_{\text{PH}} = 15.4$ Hz)	54.4 (m)	-	99.9
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (4a)	1805, 1684	3.33 (s) 3.30 (s)	39.28 (s) 39.13 (s)	204.3 (s)	
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (4b)	1761, 1651	3.38 (s) 3.32 (s)	40.20 (s) 40.15 (s)	206.0 (s)	
$\text{W}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (4c)	1735, 1631	3.33 (s) 3.27 (s)	40.41 (s) 40.37 (s)	205.9 (s)	
$\text{Cr}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_2(\text{NO})_2$ (5a)	1820, 1703	2.76 (s)	43.5 (s)	261.3 (s)	
$\text{Cr}(\text{S}_2\text{CSCCH}_3)_2(\text{NO})_2$ (6a)	1821, 1704	2.70 (s)	18.2 (s)	245.2 (s)	
$\text{Cr}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2(\text{NO})_2$ (7a)	1823, 1704	4.17 (s)	58.5 (s)	227.4 (s)	
$\text{Cr}[\text{OScCN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (8a)	1829, 1700	3.09 (s) 2.98 (s)	36.8 (s) 35.0 (s)	186.6 (s)	
$\text{Mo}[\text{OScCN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (8b)	1773, 1661	3.14 (s) 3.00 (s)	37.1 (s) 35.5 (s)	187.2 (s)	
$\text{Cr}(\text{OScCH}_3)_2(\text{NO})_2$ (9a)	1844, 1718	2.49 (s)	36.3 (s)	233.7 (s)	
$\text{Cr}[\text{OSeCN}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{NO})_2$ (10a)	1824, 1697	3.08 (s) 3.00 (s)	38.0 (s) 34.9 (s)	180.6 (s)	

a) In CH_2Cl_2 -Lösung. – b) In CDCl_3 (bezogen auf $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$). – c) In CDCl_3 (bezogen auf $\delta(\text{CDCl}_3) = 77$). – d) In CDCl_3 (bezogen auf $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{ext.}} = 0$).

sind bei den Komplexen mit Monothio- bzw. Monoseleno-Chelatliganden jeweils drei Isomere **A**, **B** und **C** denkbar. Offenbar wird aber nur jeweils eines dieser möglichen Isomeren gebildet, denn die NO-Banden in den IR-Spektren von **8a**, **8b**, **9a** und **10a** lassen keinerlei Aufspaltung erkennen.



Die $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen hängen vom Zentralmetall und von der Art der Chelatliganden ab: Sie liegen bei den Chrom-Verbindungen deutlich höher als bei den homologen Molybdän-Verbindungen, und bei diesen wiederum höher als bei den entsprechenden Wolfram-Verbindungen (Abb. 1). Das steht in Einklang mit der Zunahme der π -Donor-Kapazität des Metalls – und damit der Stärke der Metall \rightarrow NO-Rückbindung – beim Übergang vom leichteren zu den schwereren Homologen innerhalb einer Übergangsmetall-Gruppe¹⁵⁾.

Abbildung 1 zeigt, daß die Abnahme der $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen in der Reihe Cr – Mo – W stetig ist und daß Molybdän in seinen Donoreigenschaften dem Wolfram näher steht als dem Chrom.

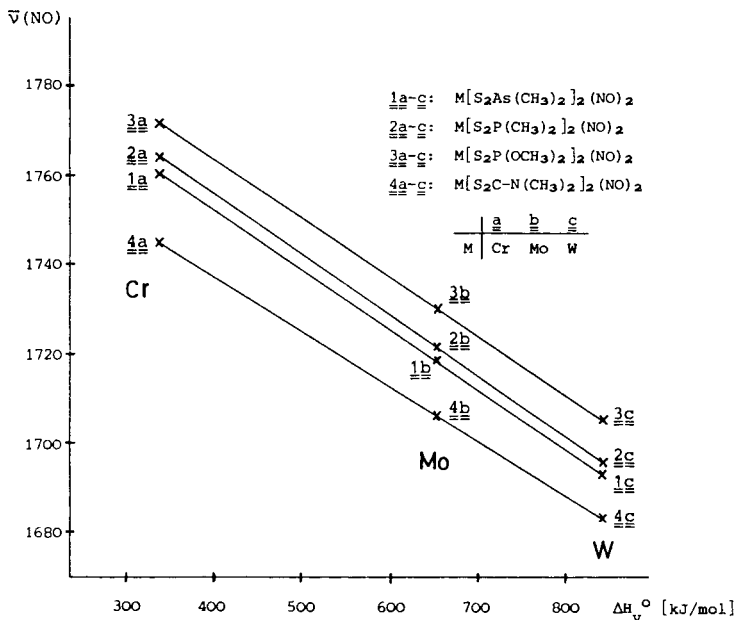
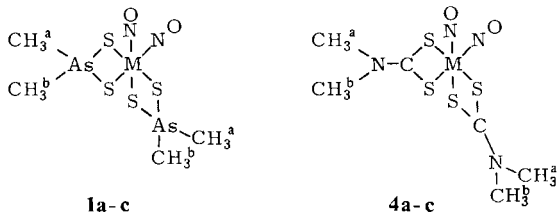


Abb. 1. NO-Valenzfrequenzen von cis-Dinitrosylmetall-Komplexen $\text{M}(\text{chelate})_2(\text{NO})_2$ in Abhängigkeit von der Verdampfungsenthalpie des Metalls (M = Cr, Mo, W). ($\bar{\nu}(\text{NO})$ = Mittelwert der beiden beobachteten Frequenzen, vgl. Tab. 1; ΔH_v° : Cr 337, Mo 651, W 843 kJ/mol²⁵⁾)

Bei den Dinitrosylchrom-Komplexen **1a**–**10a** spiegeln die $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen das Donor-Akzeptor-Vermögen der jeweiligen Chelatliganden wider. Erwartungsgemäß führt der Ersatz eines Ligand-Schwefelatoms durch ein „hartes“ Sauerstoffatom zu einem Anstieg der NO-Valenzfrequenzen (**4a** → **8a**, **5a** → **9a**), während der Einbau eines „weichen“ Atoms aus einer höheren Periode in den Liganden eine deutliche Absenkung bewirkt (**2a** → **1a**, **8a** → **10a**).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 1) der Komplexe **1a**–**7a**, **1b**–**4b** und **1c**–**4c** stehen mit der anhand der IR-Spektren getroffenen Strukturzuordnung in Einklang.



Wie in den bereits früher beschriebenen ^1H -NMR-Spektren der *N,N*-Dimethyldithiocarbamato-Komplexe **4b** und **c**^{10,16} sind auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1a**–**4a**, **1b**–**3b** und **1c**–**3c** jeweils zwei Signale für die magnetisch nicht-äquivalenten Methylgruppen CH_3^a und CH_3^b zu beobachten. Bei den *O,O*-Dimethyldithiophosphato-Komplexen **3a**–**c** werden die ^{13}C -Signale der Methylgruppen durch long-range- ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen zu Multipletts aufgespalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8a**, **b** und **10a** zeigen ebenfalls jeweils zwei Methylsignale, jene von **9a** je ein Methylsignal. Danach kann das Vorliegen der Isomeren **C** ausgeschlossen werden, da für diese jeweils vier (**8a**, **b**, **10a**) bzw. zwei (**9a**) chemisch nicht-äquivalente Methylgruppen zu erwarten wären. Zwischen den Isomeren **A** und **B** kann anhand der Spektren nicht unterschieden werden.

Ein einheitlicher Trend in den chemischen Verschiebungen der Methyl-Protonen oder Methyl-Kohlenstoffatome in der Reihe Cr – Mo – W läßt sich nicht erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Ligand-Zentralatome ($^{31}\text{P}\text{S}_2$ in **2** und **3**, $^{13}\text{CS}_2$ in **4**) liegen dagegen bei den Molybdän- und Wolfram-Verbindungen bei deutlich niedrigerem Feld als bei den entsprechenden Chrom-Verbindungen. Das steht in Einklang mit einer ^{13}C -NMR-Untersuchung an Dithiocarbamato-Komplexen¹⁷), nach der die ^{13}C -Resonanz der $\text{R}_2\text{N}-^{13}\text{CS}_2$ -Gruppe bei Verbindungen der schwereren Metalle generell bei tieferem Feld auftritt als bei denen der leichteren Homologen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer, Modell 297. – NMR: Jeol-FX 90Q. – MS: Varian CH7 (70 eV).

Sämtliche Komplexe wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas in N_2 -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln dargestellt und untersucht. Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Salze der Liganden waren entweder käuflich oder wurden nach Literaturvorschriften (s. Tab. 2) dargestellt.

Darstellung der Komplexe $M(\text{chelat})_2(\text{NO})_2$

Allgemeine Vorschrift: In einem 200-ml-Schlenkrohr wurde das polymere Ausgangsprodukt $[\text{MX}_2(\text{NO})_2]_n$ ($M = \text{Cr}, X = \text{Cl}^{6)}$; $M = \text{Mo}, \text{W}, X = \text{Br}^9$) – ausgehend von jeweils 1.0 mmol $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ – frisch dargestellt, in 10 ml Aceton¹⁸⁾ gelöst und mit 2 mmol des Ligandsalzes 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wurde über eine 5 cm hohe Schicht von Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.2 mm) filtriert. Es

Tab. 2. Darstellung und analytische Daten der Komplexe $M(\text{chelat})_2(\text{NO})_2$

Komplex	Zur Synthese verwendetes Salz des Liganden	Zur Kristallisation verwendetes Lösungsmittel	Farbe Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	Elementaranalyse				
					Ausbeute (%) ^{a)}	C	H	N	Cr
<u>1a</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁹⁾	CH_3OH 42	dunkelrot 168 - 170	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}_2\text{CrN}_2\text{O}_2\text{S}_4$ 450.2	Ber. Gef.	10.67 10.70	2.69 2.75	6.22 6.18	
<u>1b</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 56	goldbraun 215 (Zers.)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}_2\text{MoN}_2\text{O}_2\text{S}_4$ 494.2	Ber. Gef.	9.72 9.86	2.45 2.52	5.67 5.72	
<u>1c</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 43	gelbgrün 200	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}_2\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_4$ 582.1	Ber. Gef.	8.25 8.43	2.08 2.13	4.81 4.78	
<u>2a</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁰⁾	CH_3OH 52	dunkelrot 138 - 140	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ 362.3	Ber. Gef.	13.26 13.37	3.34 3.43	7.73 7.68	
<u>2b</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 47	dunkelgrün 157	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ 406.3	Ber. Gef.	11.82 12.11	2.98 3.02	6.89 6.84	
<u>2c</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 40	dunkelgrün 154	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{W}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ 494.2	Ber. Gef.	9.72 9.64	2.45 2.44	5.67 5.66	
<u>3a</u>	$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]$	CH_3OH 52	braun 91	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$ 426.3	Ber. Gef.	11.27 11.53	2.84 2.95	6.57 6.37	12.20
<u>3b</u>	$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]$	CH_3OH 37	dunkelgrün 106	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{MoN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$ 470.3	Ber. Gef.	10.22 10.36	2.57 2.61	5.96 5.91	12.10
<u>3c</u>	$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]$	CH_3OH 36	hellgrün 121	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{W}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$ 558.2	Ber. Gef.	8.61 8.64	2.17 2.21	5.02 5.05	
<u>4a</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 62	purpurrot 215 (Zers.)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_2\text{S}_4$ 352.4	Ber. Gef.	20.45 20.55	3.43 3.47	15.90 15.89	
<u>4b</u> ¹⁰⁾	$\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 63	goldbraun > 280 ¹⁰⁾	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{MoN}_4\text{O}_2\text{S}_4$ 396.4					
<u>4c</u> ¹⁰⁾	$\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH 25	gelbbraun > 300 ¹⁰⁾	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{W}_4\text{O}_2\text{S}_4$ 484.3					
<u>5a</u>	$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{CCH}_3]$ ²¹⁾	Pentan 61	rot	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_2\text{S}_4$ 294.3					
<u>6a</u>	$\text{K}[\text{S}_2\text{CSCCH}_3]$ ²²⁾	Pentan 50	dunkelbraun 75 - 80	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_2\text{S}_6$ 358.5					
<u>7a</u>	$\text{Na}[\text{S}_2\text{COCH}_3]$ ²²⁾	Pentan 43	dunkelbraun 68	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CrN}_3\text{O}_4\text{S}_4$ 326.3	Ber. Gef.	14.72 15.49	1.85 2.05	8.58 8.40	15.93 15.73
<u>8a</u>	$\text{K}[\text{OSCN}(\text{CH}_3)_2]$ ²³⁾	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 34	braun 135	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ 320.3	Ber. Gef.	22.50 22.42	3.77 3.96	17.49 16.79	
<u>8b</u>	$\text{K}[\text{OSCN}(\text{CH}_3)_2]$	CH_3OH 30	grün 184	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ 364.3	Ber. Gef.	19.78 19.48	3.32 3.22	15.38 15.37	
<u>9a</u>	$\text{K}[\text{OSCCCH}_3]$		braun 40	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CrN}_3\text{O}_4\text{S}_2$ 262.2	Ber. Gef.	18.32 18.45	2.31 2.35	10.68 10.19	19.83 19.82
<u>10a</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{OSCN}(\text{CH}_3)_2]$ ²⁴⁾	Pentan 27	braun 130-140 (Zers.)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ 414.1	Ber. Gef.	17.40 18.03	2.92 2.98	13.53 13.34	

a) Bezogen auf $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$. – b) **5a** konnte nur als rotes Öl isoliert werden. – c) **9a** wurde durch Sublimation bei 55 °C im Hochvakuum gereinigt.

wurde solange mit CH_2Cl_2 nachgewaschen, bis das Solvens fast farblos abliet. Das Eluat wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Methanol oder Pentan umkristallisiert. Die im einzelnen verwendeten Ausgangsverbindungen, Reinigungsverfahren und weitere Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

- 1) D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **26**, 301 (1979).
- 2) R. P. Burns, F. P. McCullough und C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **23**, 211 (1980).
- 3) B. F. G. Johnson und J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **7**, 277 (1966).
- 4) N. G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **6**, 47 (1972).
- 5) M. Herberhold und L. Haumaier, *J. Organomet. Chem.* **160**, 101 (1978).
- 6) M. Herberhold und L. Haumaier, *Chem. Ber.* **115**, 1399 (1982).
- 7) F. A. Cotton und B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* **3**, 1609 (1964).
- 8) B. F. G. Johnson und K. H. Al-Obaidi, *Inorg. Synth.* **12**, 264 (1970).
- 9) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 475.
- 10) B. F. G. Johnson, K. H. Al-Obaidi und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1668.
- 11) L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* **70**, 729 (1940) [Chem. Abstr. **35**, 6202^b (1941)].
- 12) R. L. Carlin, F. Canziani und W. K. Bratton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 898 (1964).
- 13) S. Clamp, N. G. Connelly, G. E. Taylor und T. S. Louttit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2162.
- 14) N. G. Connelly und L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 880.
- 15) Vgl. H. W. Chen, W. L. Jolly, S.-F. Xiang und P. Legzdins, *Inorg. Chem.* **20**, 1779 (1981).
- 16) R. Davis, M. N. S. Hill, C. E. Holloway, B. F. G. Johnson und K. H. Al-Obaidi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 994.
- 17) H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers und J. G. M. van der Linden, *Inorg. Chem.* **18**, 3251 (1979).
- 18) **10a** wurde in Tetrahydrofuran-Lösung dargestellt.
- 19) W. Kuchen, M. Förster, H. Hertel und B. Höhn, *Chem. Ber.* **105**, 3310 (1972).
- 20) R. G. Cavell, W. Byers und E. D. Day, *Inorg. Chem.* **10**, 2710 (1971).
- 21) A. Hantzsch und W. Bucerius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 793 (1926).
- 22) M. Ragg, *Chem.-Ztg.* **34**, 82 (1910).
- 23) S. Kallenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 316 (1923).
- 24) N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda und T. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6344 (1971).
- 25) Vgl. R. C. Weast (Herausgeber), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Aufl., S. D67, CRC Press, West Palm Beach 1978.

[376/82]