

Synthese, Reaktivität und Struktur von Kupfer-, Silber- und Gold-Komplexen des Typs $(C_5Me_5CS_2)M(PR_3)_n$ mit einzähnig und zweizähnig gebundenem Dithiocarboxylat-Ligand

Heiko Otto und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 14. Juli 1986

Die Reaktionen von $(\eta^5-C_5Me_5)Cu(PR_3)$ (**1a–c**) und $(\eta^1-C_5Me_5)Au(PR_3)$ (**2a, c**) mit CS_2 führen zu einer Insertion des Schwefelkohlenstoffs in die C_5Me_5 -Metall-Bindung und zur Bildung der Dithiocarboxylat-Komplexe $(C_5Me_5CS_2)M(PR_3)_n$ (**3a–c**, **4a, c**). Die Silberverbindung $(C_5Me_5CS_2)Ag(PPh_3)_2$ (**5**) ist direkt aus $[AgCl(PPh_3)]_4$, C_5Me_5Li und überschüssigem CS_2 erhältlich. Die Synthese von **3–5** und $(C_5Me_5CS_2)Cu(PMe_3)_3$ (**6**) gelingt praktisch quantitativ auch durch Umsetzung von in situ aus C_5Me_5Li und CS_2 gebildetem $C_5Me_5CS_2Li$ und $MCl(PR_3)_n$. Bei Verwendung von Methyljodid an Stelle von $MCl(PR_3)_n$ entsteht der Ester $C_5Me_5CS_2Me$ (**7**). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von $(C_5Me_5CS_2)Cu(PPh_3)_2$ (**3a**) und $(C_5Me_5CS_2)Au(PiPr_3)$ (**4c**) bestätigen, daß der Dithiocarboxylat-Ligand über *beide* Schwefelatome am Kupfer, jedoch nur über *ein* Schwefelatome am Gold koordiniert ist. Verbindung **6** unterliegt in Lösung einem raschen PMe_3 -Ligandenaustausch, der NMR-spektroskopisch untersucht worden ist. Das Vorzeichen der PH-Kopplung von **6** wurde bestimmt.

Synthesis, Reactivity, and Structure of Copper, Silver, and Gold Complexes of the Type $(C_5Me_5CS_2)M(PR_3)_n$ Containing a Mono- or Bidentate Dithiocarboxylato Ligand

The reactions of $(\eta^5-C_5Me_5)Cu(PR_3)$ (**1a–c**) and $(\eta^1-C_5Me_5)Au(PR_3)$ (**2a, c**) with CS_2 lead to insertion of carbon disulfide into the C_5Me_5 -M bond and to the formation of the dithiocarboxylato complexes $(C_5Me_5CS_2)M(PR_3)_n$ (**3a–c**, **4a, c**). The silver compound $(C_5Me_5CS_2)Ag(PPh_3)_2$ (**5**) is directly obtained from $[AgCl(PPh_3)]_4$, C_5Me_5Li , and excess CS_2 . The synthesis of **3–5** and $(C_5Me_5CS_2)Cu(PMe_3)_3$ (**6**) can also be achieved almost quantitatively from $C_5Me_5CS_2Li$, formed in situ from C_5Me_5Li and CS_2 , and $MCl(PR_3)_n$. By use of methyl iodide instead of $MCl(PR_3)_n$, the ester $C_5Me_5CS_2Me$ (**7**) is obtained. The results of the X-ray structural analyses of $(C_5Me_5CS_2)Cu(PPh_3)_2$ (**3a**) and $(C_5Me_5CS_2)Au(PiPr_3)$ (**4c**) confirm that the dithiocarboxylato ligand is coordinated via *both* sulfur atoms to copper but only via *one* sulfur atom to gold. In solution, compound **6** undergoes a fast PMe_3 ligand exchange which has been studied by NMR spectroscopy. The sign of $J(PH)$ of **6** has been determined.

Cyclopentadienyl(phosphan)verbindungen des Kupfers und Golds haben seit ihrer erstmaligen Darstellung vor 30 bzw. 20 Jahren¹⁾ immer wieder das Interesse der Metallorganiker gefunden. Ein vorrangig interessierendes Problem war dabei dasjenige der Ring-Metall-Bindung, das durch Kristallstrukturanalysen im Fall von $C_5H_5Cu(PPh_3)_2$ ²⁾ und $C_5H_5Cu(PET_3)_2$ ³⁾ im Sinn einer pentahapto-Koordination (π -Bindung) und im Fall von $C_5H_5Au(PiPr_3)_2$ ⁴⁾ im Sinn einer monohapto-Koordination (σ -Bindung) gelöst wurde.

Wir hatten im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Metall-Basizität⁵⁾ erstmals *Pentamethylcyclopentadienyl*-Komplexe $C_5Me_5M(PR_3)$ ($M = Cu, Au$) synthetisiert und ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen, insbesondere 1-Alkinen (mit acider C–H-Bindung), studiert⁶⁾. Dabei hatten wir gefunden, daß sich das Verhalten der Kupfer- und Gold-Verbindungen $C_5Me_5M(PR_3)$ grundsätzlich von denjenigen der phosphan-reicheren Halbsandwichkomplexe $C_5Me_5M(PR_3)_2$ ($M = Co$ ⁶⁾, Rh ⁷⁾) unterscheidet und vor allem eine Ablösung des Fünfrings vom zentralen Cu- und Au-Atom viel leichter als im Fall der Cobalt- und Rhodium-Derivate möglich ist. Die sich danach aufdrängende Frage war, ob diese Diskrepanz auch bei Reaktionen mit *Heteroallenen*, wie z. B. CS_2 , auftritt, die als Elektrophile mit Fünfring-Komplexen wie $C_5H_5M(PMe_3)L$ ^{8,9)} oder $C_5Me_5Rh(PMe_3)L$ ⁷⁾ unter Verdrängung eines Neutralliganden zu Verbindungen des Typs $C_5R_5M(\eta^2-CS_2)PMe_3$ ($R' = H, Me$) reagieren.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß unabhängig davon, ob in dem Ausgangskomplex $C_5Me_5M(PR_3)$ der Cyclopentadienylring *pentahapto* ($M = Cu$) oder *monohapto* ($M = Au$) gebunden ist, die Umsetzung mit CS_2 zu einer *Insertion* des Heteroallens in die Metall-Ring-Bindung führt. Es wird weder eine Verdrängung des Phosphans durch CS_2 [wie im Fall von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$] noch eine Insertion des Heteroallens in die $M-PR_3$ -Bindung [wie im Fall von *trans*- $[Pd(COCH_3)I(PMe_3)_2]$ ¹⁰⁾] beobachtet.

Darstellung der Komplexe $(C_5Me_5CS_2)M(PR_3)_n$

Einwirkung von CS_2 auf die Cyclopentadienyl-Verbindungen $C_5H_5M(PR_3)$ ($M = Cu, Au$; $R = Me, iPr, Ph$) in unterschiedlichen Lösungsmitteln hat stets Zersetzung zur Folge. Im Gegensatz dazu werden bei Verwendung der entsprechenden *Pentamethylcyclopentadienyl*-Derivate **1a–c** und **2a, c** als Ausgangssubstanzen die in Gl. (1) angegebenen Dithiocarboxylat-Komplexe **3a–c** und **4a, c** gebildet. Es findet also eine Einschubung des Schwefelkohlenstoffs in die Fünfring-Metall-Bindung statt. Außerdem erfolgt bei der Bildung der Trimethyl- und Triphenylphosphan-Verbindungen **3a, b** und **4a** eine Phosphan-Übertragung, so daß bei der Aufarbeitung der betreffenden Reaktionsansätze neben **3a, b** und **4a** auch größere Mengen metallhaltiger Zersetzungsprodukte entstehen. Die Ausbeute an **3a, b** und **4a** läßt sich jedoch dadurch wesentlich steigern (von 20–30%

Tab. 1. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in **3a** (A und B sind die beiden unterschiedlichen Moleküle in der Elementarzelle)

	<u>A</u>	<u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
Cu-S1	240(1)	241.4(9)	C3-C4	132(5)	123(7)
Cu-S2	238.1(9)	242(1)	C4-C5	139(5)	159(7)
Cu-P1	225.4(9)	225.9(9)	C5-C6	134(5)	117(6)
Cu-P2	220.0(9)	223.2(9)	P1-C12	183(3)	186(3)
C1-S1	168(3)	170(3)	P1-C18	179(3)	182(3)
C1-S2	168(3)	168(3)	P1-C24	184(3)	183(3)
C1-C2	161(4)	163(5)	P2-C30	185(3)	181(3)
C2-C3	156(5)	151(5)	P2-C36	182(3)	177(3)
C2-C6	146(5)	156(6)	P2-C42	182(2)	181(3)
P1-Cu-P2	126.4(3)	125.8(3)	Cu-P1-C12	116(1)	116(1)
S1-Cu-S2	75.2(3)	74.0(3)	Cu-P1-C18	119(1)	116.6(9)
P1-Cu-S1	110.3(3)	105.3(3)	Cu-P1-C24	111.9(9)	111.9(9)
P1-Cu-S2	105.3(3)	112.4(3)	Cu-P2-C30	117.0(9)	118(1)
P2-Cu-S1	110.3(3)	116.7(3)	Cu-P2-C36	119.2(8)	118.5(9)
P2-Cu-S2	117.8(3)	111.1(3)	Cu-P2-C42	111.5(9)	110.9(8)
S1-C1-S2	118(2)	121(2)	C12-P1-C18	101(1)	102(1)
S1-C1-C2	120(2)	122(2)	C12-P1-C24	103(1)	109(1)
S2-C1-C2	122(2)	117(2)	C18-P1-C24	105(1)	107(1)
C1-C2-C3	111(2)	99(3)	C30-P2-C36	101(1)	101(1)
C1-C2-C6	101(3)	110(3)	C30-P2-C42	102(1)	101(1)
C1-C2-C7	109(3)	109(3)	C36-P2-C42	104(1)	106(1)

Tab. 2. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in **4c**

Au-S1	231.7(3)	P-C12	186(1)	P-Au-S1	174.3(1)	C1-C2-C7	111.1(9)
Au-S2	327.3(3)	P-C15	183(1)	P-Au-S2	125.3(1)	Au-P-C12	111.0(4)
Au-P	225.1(3)	P-C18	185(1)	Au-S1-C1	105.0(3)	Au-P-C15	113.0(5)
C1-S1	172(1)	C2-C3	150(2)	S1-C1-S2	120.7(6)	Au-P-C18	111.8(4)
C1-S2	165(1)	C3-C4	132(2)	C2-C1-S1	115.6(7)	C12-P-C15	109.1(6)
C1-C2	150(1)	C4-C5	146(2)	C2-C1-S2	123.6(7)	C12-P-C18	105.3(6)
S1-S2	292.9(4)	C5-C6	132(2)	C1-C2-C3	108.2(8)	C15-P-C18	106.3(7)
		C6-C2	150(2)	C1-C2-C6	112.6(9)		

1000 cm^{-1} (d. h. im Bereich der C=S- und asymmetrischen SCS-Valenzschwingung) den Spektren von **3b** und (*o*-MeC₆H₄CS₂)Cu(PPh₃)₂¹¹) sehr ähnlich sind, vermuten wir, daß der Dithiocarboxylat-Ligand in **3c** zweizählig, in **4c** jedoch nur einzählig gebunden ist. Das Metall würde dadurch in dem Kupferkomplex eine 16-Elektronen-Konfiguration <was für Cu(I) häufig ist, wie z. B. auch in [Cu-Cl(PiPr₃)₂> und in dem Goldkomplex eine 14-Elektronen-Konfiguration erreichen. Im letzteren Fall sollte es linear koordiniert sein, wie es z. B. für die vergleichbare Verbindung (Et₂NCS₂)Au(PPh₃) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt ist¹².

Die Bestimmung der Kristallstruktur von **3a** gestaltete sich etwas schwierig, da zwei Moleküle (A und B) mit je 52 Nicht-Wasserstoffatomen in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Da es nicht sinnvoll erschien, mehr als die

Tab. 3. Atomparameter für **3a**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:

$$T = \exp[-1/4(h^2a^*2B_{11} + k^2b^*2B_{22} + l^2c^*2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]; B_{ij} [10^3 \cdot pm^2]$$

Molekül A				
Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Cu	0.9274(3)	-0.0122(2)	0.1839(2)	4.8(2)
S1	0.9314(7)	-0.0996(5)	0.2546(4)	6.8(6)
S2	1.0102(6)	-0.1236(4)	0.1230(4)	5.6(5)
P1	1.0541(6)	0.0941(5)	0.2207(4)	4.7(5)
P2	0.7654(6)	-0.0070(4)	0.1492(4)	4.6(5)
Molekül B				
Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Cu	0.4210(3)	0.4705(2)	0.6847(2)	4.9(2)
S1	0.4920(7)	0.3572(5)	0.6118(4)	6.1(5)
S2	0.4151(7)	0.3667(5)	0.7416(4)	6.6(5)
P1	0.5568(6)	0.5691(5)	0.7252(4)	4.9(5)
P2	0.2621(6)	0.4897(4)	0.6534(4)	4.4(5)
Molekül A				
Atom	x/a	y/b	z/c	B
C1	0.988(2)	-0.156(2)	0.190(1)	6.3(7)
C2	1.026(2)	-0.242(2)	0.190(2)	6.9(9)
C3	1.123(3)	-0.258(2)	0.149(2)	7.8(9)
C4	1.072(3)	-0.317(2)	0.098(2)	9(1)
C5	0.970(3)	-0.337(2)	0.110(2)	10(1)
C6	0.931(3)	-0.298(2)	0.166(2)	11(1)
C7	1.050(3)	-0.241(2)	0.261(2)	14(1)
C8	1.222(3)	-0.203(2)	0.171(2)	12(1)
C9	1.141(3)	-0.352(3)	0.039(2)	17(2)
C10	0.906(4)	-0.418(3)	0.051(3)	25(2)
C11	0.839(3)	-0.303(2)	0.203(2)	14(1)
C12	1.181(2)	0.068(2)	0.241(1)	5.4(7)
C13	1.269(2)	0.088(2)	0.210(2)	7.9(9)
C14	1.365(3)	0.064(2)	0.227(2)	9(1)
C15	1.362(2)	0.019(2)	0.273(2)	8.5(9)
C16	1.271(3)	0.004(2)	0.306(2)	10(1)
C17	1.180(2)	0.031(2)	0.293(2)	8.9(9)
C18	1.040(2)	0.174(2)	0.295(1)	5.2(7)
C19	0.938(2)	0.177(2)	0.317(1)	5.5(7)
C20	0.924(2)	0.242(2)	0.375(2)	7.6(9)
C21	1.008(2)	0.304(2)	0.409(1)	6.4(8)
C22	1.100(2)	0.302(2)	0.389(2)	8.2(9)
C23	1.119(2)	0.235(2)	0.330(1)	6.3(7)
C24	1.080(2)	0.146(1)	0.156(1)	5.3(7)
C25	1.086(2)	0.227(1)	0.166(1)	5.1(7)
C26	1.097(2)	0.259(2)	0.113(1)	5.7(7)
C27	1.102(2)	0.208(2)	0.049(1)	7.3(8)
C28	1.099(2)	0.129(2)	0.038(1)	6.4(8)
C29	1.089(2)	0.096(2)	0.088(1)	5.9(7)
C30	0.676(2)	-0.104(1)	0.126(1)	4.1(7)
C31	0.716(2)	-0.170(2)	0.101(1)	6.4(8)
C32	0.645(3)	-0.247(2)	0.082(2)	11(1)
C33	0.547(2)	-0.245(2)	0.084(2)	8.1(9)
C34	0.503(2)	-0.175(2)	0.115(1)	7.3(8)
C35	0.570(2)	-0.106(2)	0.132(1)	6.1(7)
C36	0.741(2)	0.029(1)	0.076(1)	4.0(6)
C37	0.812(2)	0.086(2)	0.067(1)	6.2(7)
C38	0.801(2)	0.116(2)	0.012(1)	7.2(8)
C39	0.719(2)	0.084(2)	-0.032(2)	7.7(9)
C40	0.647(3)	0.025(2)	-0.020(2)	11(1)
C41	0.660(2)	-0.003(2)	0.031(1)	7.3(8)
C42	0.701(2)	0.058(1)	0.215(1)	4.4(6)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Molekül A				
Atom	x/a	y/b	z/c	B
C43	0.697(2)	0.039(1)	0.274(1)	5.6(7)
C44	0.659(2)	0.089(2)	0.330(2)	7.3(8)
C45	0.633(2)	0.160(2)	0.323(1)	6.5(8)
C46	0.638(2)	0.183(2)	0.269(1)	6.1(7)
C47	0.669(2)	0.129(2)	0.215(1)	6.5(8)

Molekül B

Atom	x/a	y/b	z/c	B
0.464(2)	0.312(2)	0.672(2)	7.8(9)	
0.490(3)	0.220(2)	0.663(2)	10(1)	
0.389(3)	0.173(2)	0.626(2)	10(1)	
0.421(4)	0.144(3)	0.571(3)	17(2)	
0.541(3)	0.169(2)	0.567(2)	11(1)	
0.584(3)	0.203(3)	0.620(2)	14(2)	
0.495(3)	0.205(2)	0.737(2)	14(1)	
0.294(3)	0.174(2)	0.661(2)	13(1)	
0.332(3)	0.078(2)	0.502(2)	22(1)	
0.535(5)	0.119(4)	0.498(3)	38(3)	
0.667(5)	0.246(3)	0.645(3)	27(2)	
0.539(2)	0.651(1)	0.802(1)	4.7(7)	
0.446(2)	0.663(2)	0.823(1)	6.1(7)	
0.426(2)	0.725(2)	0.879(1)	6.2(8)	
0.507(2)	0.777(2)	0.914(2)	7.1(8)	
0.607(2)	0.774(2)	0.897(2)	8.0(9)	
0.623(2)	0.701(2)	0.842(2)	8.2(8)	
0.678(2)	0.536(2)	0.748(1)	6.0(8)	
0.770(2)	0.565(2)	0.724(2)	7.1(9)	
0.865(2)	0.538(2)	0.745(2)	8.6(9)	
0.856(3)	0.482(2)	0.781(2)	10(1)	
0.770(3)	0.457(2)	0.796(2)	12(1)	
0.676(3)	0.485(2)	0.783(2)	9(1)	
0.588(2)	0.626(1)	0.666(1)	4.8(7)	
0.594(2)	0.706(1)	0.676(1)	5.3(7)	
0.604(2)	0.739(2)	0.624(1)	5.8(7)	
0.617(2)	0.695(2)	0.560(1)	5.5(7)	
0.612(2)	0.615(2)	0.546(1)	6.9(8)	
0.590(2)	0.576(2)	0.596(1)	6.4(8)	
0.164(2)	0.401(2)	0.627(1)	5.6(7)	
0.059(2)	0.403(2)	0.638(1)	6.6(8)	
-0.013(2)	0.341(2)	0.614(1)	7.2(8)	
0.017(2)	0.273(2)	0.579(1)	6.8(8)	
0.112(3)	0.259(2)	0.564(2)	9(1)	
0.190(2)	0.328(2)	0.588(1)	6.8(8)	
0.246(2)	0.532(1)	0.586(1)	4.4(6)	
0.320(2)	0.590(2)	0.580(1)	6.0(7)	
0.321(2)	0.625(2)	0.529(1)	6.8(8)	
0.242(2)	0.602(2)	0.477(1)	6.4(8)	
0.160(2)	0.542(2)	0.484(2)	8.5(9)	
0.167(2)	0.511(2)	0.537(1)	5.5(7)	
0.205(2)	0.554(1)	0.723(1)	3.6(6)	
0.203(2)	0.530(1)	0.779(1)	5.5(7)	
0.165(2)	0.582(2)	0.836(1)	6.5(8)	
0.141(2)	0.659(2)	0.836(2)	7.2(9)	
0.147(2)	0.684(2)	0.783(1)	7.1(8)	
0.178(2)	0.629(2)	0.724(1)	6.5(7)	

Tab. 4. Atomparameter für 4c
(Definition des anisotropen Temperaturfaktors siehe Tab. 3)

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Au	0.04525(3)	0.68971(5)	0.65063(3)	5.031(22)
P	-0.09965(17)	0.71785(31)	0.59074(17)	4.81(14)
S1	0.19035(17)	0.65399(33)	0.72334(16)	5.30(14)
S2	0.20615(21)	0.78422(47)	0.57589(19)	7.78(19)
C1	0.25288(60)	0.72769(110)	0.66658(53)	4.38(48)
C2	0.34979(62)	0.74218(124)	0.70627(61)	4.73(52)
C3	0.36476(65)	0.88749(132)	0.74961(75)	5.35(61)
C4	0.39733(68)	0.86277(144)	0.82549(75)	5.75(65)
C5	0.40951(69)	0.70237(154)	0.83828(67)	5.73(62)
C6	0.38160(62)	0.63052(129)	0.77060(75)	5.27(59)
C7	0.40279(70)	0.74007(144)	0.64718(69)	6.98(65)
C8	0.34677(82)	1.03002(139)	0.70895(80)	8.00(79)
C9	0.42220(90)	0.97402(193)	0.88733(75)	10.12(98)
C10	0.44764(87)	0.63804(193)	0.91861(86)	9.98(93)
C11	0.38190(84)	0.47297(137)	0.75435(76)	7.52(76)
C12	-0.16800(69)	0.60347(155)	0.64002(72)	6.89(70)
C13	-0.14503(91)	0.64691(210)	0.72466(76)	11.42(106)
C14	-0.14606(104)	0.43922(175)	0.62881(84)	10.48(102)
C15	-0.13610(88)	0.91192(146)	0.58690(120)	11.45(105)
C16	-0.07738(90)	1.01903(154)	0.61849(108)	10.20(98)
C17	-0.23539(77)	0.93665(151)	0.57797(67)	7.33(72)
C18	-0.12846(87)	0.65157(159)	0.48784(71)	7.45(77)
C19	-0.22571(95)	0.65277(158)	0.44570(74)	8.27(83)
C20	-0.07555(108)	0.71420(220)	0.44330(78)	11.44(113)

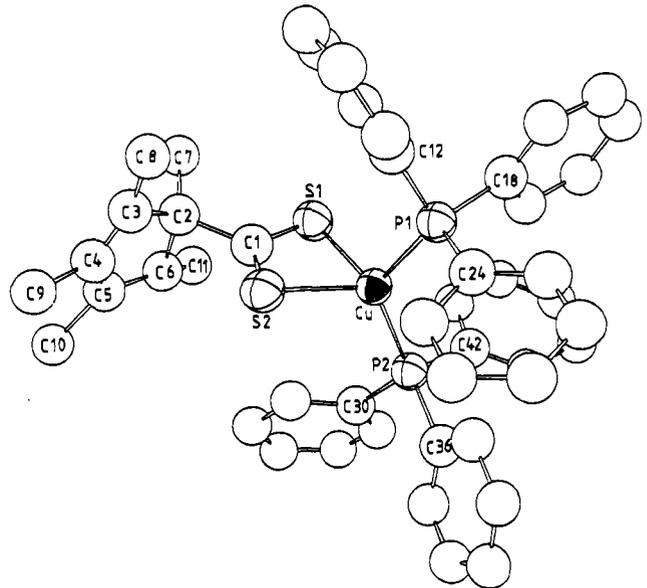


Abb. 1. Struktur der Verbindung 3a (Molekül A der asymmetrischen Einheit)

gemessenen 6977 Reflexe zu sammeln (die Kristalle waren sehr dünn und das Programmpaket Syntex XTL verarbeitet nicht mehr Reflexe), konnten die Kohlenstoffatome nur isotrop verfeinert werden.

Abb. 1 zeigt exemplarisch das ORTEP-Diagramm von A. In beiden Molekülen A und B findet man nahezu völlig übereinstimmende P_2CuS_2 -Fragmente, wobei das Metallatom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Die Cu–P- und Cu–S-Abstände sind jeweils gleich lang (siehe Tab. 1), so daß eine ideal zweizählige Koordination des durch Insertion von CS_2 in die $(\eta^4-C_5Me_5)-Cu$ -Bindung gebildeten Dithiocarboxylat-Liganden vorliegt. Die Ebenen durch die Atome S, Cu, S und P, Cu, P stehen annähernd senkrecht

aufeinander, der Interplanarwinkel beträgt für A 84.8° und für B 84.4° . Die beiden Moleküle unterscheiden sich nicht in den Bindungsabständen und -winkeln, sondern ausschließlich in der Stellung der Phenylgruppen und des Fünfrings zueinander. Ähnliche Verhältnisse liegen in der Elementarzelle von $[(dpmb)Pt(\mu-Se)Pt(CS)PPh_3]$ vor¹³⁾.

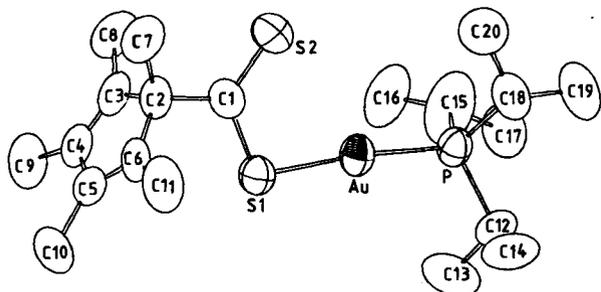


Abb. 2. Struktur der Verbindung 4c

Die Molekülstruktur von 4c ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das Metallatom ist nahezu linear koordiniert [Winkel $S1-Au-P$ $174.3(1)^\circ$] und die Gold-Schwefel-Abstände sind deutlich voneinander verschieden (siehe Tab. 2). Der Dithiocarboxylat-Ligand ist einzähnig gebunden, wie es aufgrund des Vergleiches mit den Strukturen von $C_5H_5Au(PiPr_3)_4$ ⁴⁾ und $(Et_2NCS_2)Au(PPh_3)_2$ ¹²⁾ auch erwartet wurde. Die Bindungslänge $Au-S1$ stimmt sehr gut mit den in $[Au(S_2CMe)_4]$ ¹⁴⁾ und $[Au(S_2CC_6H_4-o-Me)]_6$ ¹⁵⁾ gefundenen Abstandswerten überein.

In den beiden Verbindungen 3a und 4c hat der Fünfring des Dithiocarboxylat-Liganden keinen Kontakt zum Metallatom. Die Kohlenstoffatome C2–C6 liegen in einer Ebene, und das Atom C2 ist – wie der Winkel C1–C2–C7 anzeigt – sp^3 -hybridisiert. In beiden Molekülen schwingen die Methylgruppen des C_5Me_5 -Rings stark, was sich teilweise in etwas anomalen Abständen und Winkeln (vor allem bei 3a) bemerkbar macht.

NMR-Spektren

Die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 3–6 sind in Tab. 5 zusammengestellt. Für die Methylprotonen der Ring- CH_3 -Gruppen beobachtet man – mit Ausnahme der Triphenylphosphankupfer- und -silber-Komplexe 3a und 5 – drei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1, von denen dasjenige bei höchstem Feld der Methylgruppe an C1 entspricht. Erstaunlich ist, daß in den Spektren von 3b und 6 für die PMe_3 -Protonen ein Dublett und kein virtuelles Triplet bzw. Quartett erscheint, wie es für ein starres Molekül mit 2 bzw. 3 Trimethylphosphan-Liganden und tetraedrisch koordiniertem Kupferatom zu erwarten wäre. Eine ähnliche Beobachtung haben Schmidbaur und Mitarbeiter bei Verbindungen des Typs $MCl(PMe_3)_n$ ($M = Cu, Au; n = 1-4$) gemacht¹⁶⁾.

Zur Erklärung der Dublett-Aufspaltung des PMe_3 -Signals nehmen wir an, daß durch in Lösung stattfindende rasche Austauschprozesse alle Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den Phosphanliganden aufgehoben werden. Damit

stimmt überein, daß bei Zugabe von PMe_3 zu einer Lösung von 6 die PH-Kopplung zunächst abnimmt, bis bei einem Verhältnis $Cu:PMe_3 = 1:7.5$ ein scharfes Singulett auftritt. Bei weiterer PMe_3 -Zugabe beobachtet man ab einem Verhältnis $Cu:PMe_3 = 1:9.5$ wiederum ein Dublett, dessen Kopplungskonstante mit zunehmender Menge an PMe_3 annähernd den Wert von freiem Trimethylphosphan [$J(PH) = +2.6$ Hz] erreicht.

Tab. 5. 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 3–6 (1H in C_6H_6 , TMS int.; ^{31}P in C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.; δ -Werte, J [Hz])

Verbindung	1H $\delta(C_5Me_5)$	1H $\delta(C_5Me_5)$	$\delta(PR_3)$	$J(PH)$	^{31}P $\delta(PR_3)$
3a	2.00(s) [12H],	1.72(s) [3H]	7.43(m)		39.7(s,br)
3b	2.20(s) [6H],	2.00(s) [6H],	1.00(d)	5.4	
	1.90(s) [3H]				
3c	2.03(s) [6H],	1.83(s) [6H],	1.55(m)		23.06(s,br)
	1.63(s) [3H]		1.18(dd) ^{a)}	14.0	
4a	2.10(s) [6H],	1.85(s) [6H],	7.48(m)		
	1.66(s) [3H]				
4c	2.13(s) [6H],	1.83(s) [6H],	1.50(m)		64.62(s)
	1.70(s) [3H]		0.90(dd) ^{a)}	15.8	
5 ^{b)}	1.80(s) [12H],	1.41(s) [3H]	7.32(m)		
6	2.20(s) [6H],	2.00(s) [6H],	1.00(d)	3.8	
	1.90(s) [3H]				

a) $J(HH) = 6.8$ Hz. – b) In CH_2Cl_2 .

Tab. 6. Änderung der chemischen Verschiebung (δ -Werte) und der PH-Kopplungskonstante $J(PH)_{beob}$ [Hz] des PMe_3 -Signals von 6 in Abhängigkeit von zugegebener Menge PMe_3 (Definition von n und x siehe Text)

n	x	δ	$J(PH)_{beob}$	$J(PH)_{ber}$ ^{a)}	$n \cdot J(PH)_{beob}$
3	0	1.0	(-)3.8	-	-11.4
3.7	0.7	1.0	(-)2.8	-2.7	-10.4
4	1	1.0	(-)2.2	-2.3	-8.8
5	2	0.98	(-)1.4	-1.32	-7.0
5.8	2.8	0.98	(-)1.0	-0.8	-5.8
6.6	3.6	0.97	(-)0.6	-0.4	-3.96
6.8	3.8	0.96	(-)0.4	-0.28	-2.72
7.5	4.5	0.96	0	-0.01	0
8.4	5.4	0.96	0	0.3	0
9.5	6.5	0.95	0.4	0.54	3.8
11	8	0.95	0.6	0.82	6.6
13	10	0.95	0.9	1.1	11.7
15	12	0.95	1.1	1.3	16.5
20	17	0.94	1.5	1.62	30
25	22	0.93	1.7	1.82	42.5
34	31	0.93	2.1	2.02	71.4

a) Berechnet mit $J(PH)_K = -3.8$ Hz und $J(PH)_P = +2.6$ Hz (siehe Gleichung im Text).

Die Schlußfolgerung aus diesen Ergebnissen ist, daß die PH-Kopplungskonstante des Signals der PMe_3 -Protonen von 6 ein negatives Vorzeichen besitzt. Eine sehr ähnliche Situation liegt im Fall der Verbindungen $MCl(PMe_3)_n$ ¹⁶⁾ und

trans-[RhCl(CO)(PMe₂Ph)₂] vor^{17,18}). Die von Deeming und Shaw¹⁷) aufgestellte Beziehung

$$n \cdot J(\text{PH})_{\text{beob}} = 3 \cdot J(\text{PH})_{\text{K}} + x \cdot J(\text{PH})_{\text{P}}$$

[$J(\text{PH})_{\text{beob}}$ = beobachtete PH-Kopplungskonstante; $J(\text{PH})_{\text{K}}$ = PH-Kopplungskonstante des Komplexes; $J(\text{PH})_{\text{P}}$ = PH-Kopplungskonstante von freiem Phosphan; n = Gesamtanzahl von gebundenem und freiem PMe₃; x = Molzahl von freiem PMe₃] gilt auch für den Ligandenaustausch von **6** und führt beim Auftragen von $J(\text{PH})_{\text{beob}}$ gegen n zu einer Kurve, die sich mit steigendem n asymptotisch dem Wert $J(\text{PH})_{\text{P}}$ nähert. Trägt man $n \cdot J(\text{PH})_{\text{beob}}$ gegen x auf (für entsprechende Werte siehe Tab. 6), so erhält man eine Gerade, deren Steigung 2.5 (theoretisch 2.6) beträgt. Die chemische Verschiebung des PMe₃-Signals von **6** nimmt bei Zugabe von PMe₃ ebenfalls ab und erreicht für $x = 31$ nahezu den Wert des freien Phosphans.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. W. Buchner sind wir für wichtige Hinweise und für einige NMR-Messungen, Frau Dr. G. Lange für Massenspektren sowie Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden. Ein besonderer Dank gilt der Firma DEGUSSA AG für mehrere wertvolle Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1a–c**, **2a, c**⁴, [AgCl(PPh₃)₄]¹⁹, CuCl(PPh₃)₂²⁰, CuCl(PMe₃)₂¹⁶, CuCl(PMe₃)₃¹⁶, [CuCl(PiPr₃)₂]⁴, AuCl(PPh₃)₂²¹, AuCl(PiPr₃)⁴ und C₃Me₃Li²²) erfolgte nach Literaturangaben. Molgewichte wurden osmometrisch in Benzol ermittelt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen (C₅Me₃CS₂)M(PR₃)_n (M = Cu, Au) aus 1a–c bzw. 2a, c: Eine Lösung von **1a–c** bzw. **2a, c** (für Mengenangabe siehe Tab. 7) in 5 ml Benzol wird bei ca. 5°C mit 1 ml CS₂ versetzt. Nach 3 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt, und der verbleibende Rückstand wird mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Er wird in ca. 2–3 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Auf dem Trennmittel verbleibt eine dunkelbraune Zone, die auch mit stärker polaren Solventien nicht entfernt werden kann. Das Eluat wird im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt, mit Pentan versetzt und 24 h bei 0°C aufbewahrt. Es bildet sich ein roter, feinkristalliner Niederschlag, der durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird; Ausb. und Schmp. siehe Tab. 7.

Bei Durchführung der Reaktion von **1a, b** und **2a** mit CS₂ in Gegenwart einer äquimolaren Menge PR₃ unter sonst gleichen Bedingungen werden wesentlich bessere Ausbeuten an **3a, b** und **4a** erzielt. Für genaue Angaben siehe Tab. 7.

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹,S²]bis(triphenylphosphan)kupfer (**3a**)

C₄₇H₄₅CuP₂S₂ (799.5) Ber. C 70.61 H 5.67 Cu 7.95 S 8.02
Gef. C 70.59 H 5.90 Cu 7.83 S 7.94
(Molmasse gef. 744)

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹,S²]bis(trimethylphosphan)kupfer (**3b**): IR (KBr): ν(SCS)_{asym} = 997 cm⁻¹; ν(SCS)_{sym} = 706 cm⁻¹.

C₁₇H₃₃CuP₂S₂ (427.1) Ber. C 47.81 H 7.89 Cu 14.88 S 15.01
Gef. C 46.97 H 7.42 Cu 14.25 S 15.30

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹,S²](triisopropylphosphan)kupfer (**3c**): IR (KBr): ν(SCS)_{asym} = 1006 cm⁻¹.

C₂₀H₃₆CuPS₂ (435.2) Ber. C 55.20 H 8.34 Cu 14.60 S 14.74
Gef. C 55.14 H 8.45 Cu 14.45 S 14.67
(Molmasse gef. 410)

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹]bis(triphenylphosphan)gold (**4a**)

C₄₇H₄₅AuP₂S₂ (932.9) Ber. C 60.51 H 4.86
Gef. C 60.61 H 4.75
(Molmasse gef. 890)

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹](triisopropylphosphan)gold (**4c**)

C₂₀H₃₆AuPS₂ (568.6) Ber. C 42.25 H 6.38 Au 34.64 S 11.28
Gef. C 42.03 H 6.20 Au 34.45 S 11.15

Tab. 7. Angaben zur Darstellung von **3a–c** und **4a, c** aus **1a–c** und **2a, c**

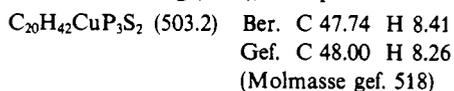
Edukt(e)	Menge [mmol]	Produkt	Ausbeute [mmol] (%)	Schmp. [°C]
1a	1.68	3a	0.47 28	199
1a + PPh ₃	0.55	3a	0.36 66	
1b	0.23	3b	0.064 28	134
1b + PMe ₃	1.12	3b	0.63 56	
1c	0.17	3c	0.029 17	85
2a	0.14	4a	0.025 18	150
2a + PPh ₃	0.35	4a	0.17 49	
2c	0.17	4c	0.052 31	100

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹,S²]bis(triphenylphosphan)silber (**5**): Eine auf –78°C gekühlte Suspension von 1.0 g (0.62 mmol) [AgCl(PPh₃)₄] in 15 ml Toluol wird mit 370 mg (2.60 mmol) C₅Me₃Li versetzt und 5 min gerührt. Nach Filtration bei –78°C resultiert eine lichtempfindliche, farblose Lösung, zu der 1 ml CS₂ zugegeben wird. Es tritt ein Farbumschlag nach Rot ein, und es setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wird in 45 min auf Raumtemp. erwärmt und die Lösung filtriert. Sie wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der rote, etwas ölige Rückstand in wenig Aceton gelöst. Nach Zugabe von Pentan fällt ein roter Feststoff aus, der von der überstehenden Lösung durch Dekantieren getrennt, mit Pentan mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet wird; Ausb. 380 mg (18%). Führt man die Reaktion in Gegenwart von 1.0 g (3.82 mmol) PPh₃ unter sonst gleichen Bedingungen durch, so beträgt die Ausbeute an **5** 1.36 g (65%).

C₄₇H₄₅AgP₂S₂ (843.8) Ber. C 66.90 H 5.38 Ag 12.78 S 7.60
Gef. C 67.25 H 5.53 Ag 12.76 S 7.55
(Molmasse gef. 890)

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarboxylato-S¹]tris(trimethylphosphan)kupfer (**6**): Eine Lösung von 35 mg (0.082 mmol) **3b** in 1 ml Benzol wird mit 0.3 ml (3.04 mmol) PMe₃ versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Be-

standteile werden im Hochvakuum entfernt und zu dem Rückstand 5 ml Pentan gegeben. Es bildet sich ein hellroter feinkristalliner Niederschlag, der durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt und mit Pentan mehrmals gewaschen wird. Nach Trocknen im Hochvakuum wird der Feststoff aus Benzol/Pentan umkristallisiert; Ausb. 18 mg (44%), Schmp. 205°C.



Darstellung der Verbindungen 3–6 aus Chloro(phosphan)metall-Komplexen: Festes C_5Me_5Li wird in 3 ml eines 1:1-Gemisches von THF und CS_2 gelöst und die Lösung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der dunkelgrüne, ölige Rückstand mit 5 ml Benzol versetzt, und zu der Lösung wird danach die Chloro(phosphan)metall-Verbindung $MCl(PR_3)_n$ hinzugegeben. Nach 3 h Rühren bei 25°C wird die tiefrote Lösung filtriert, auf ca. 1 ml eingengt und über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum fast bis zur Trockne gebracht und die Kristallisation durch Zugabe von Pentan vervollständigt. Der ausfallende feinkristalline Niederschlag wird durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit wenig Pentan gewaschen und aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Für Angaben über eingesetzte Mengen und erreichte Ausbeute siehe Tab. 8.

Tab. 8. Angaben zur Darstellung der Verbindungen 3–6 aus $MCl(PR_3)_n$

Edukt	Menge [mmol]	C_5Me_5Li [mmol]	Produkt	Ausbeute [mmol]	(%)
$CuCl(PPh_3)_2$	0.55	1.90	3a	0.46	84
$CuCl(PMe_3)_2$	0.24	0.93	3b	0.20	83
$[CuCl(PiPr_3)]_2$	0.33	1.20	3c	0.46	70
$AuCl(PPh_3)_2$	0.75	1.98	4a	0.39	52
$AuCl(PiPr_3)$	0.79	1.83	4c	0.51	65
$[AgCl(PPh_3)]_4$	0.95	3.20	5	0.87	92
$CuCl(PMe_3)_3$	0.62	1.69	6	0.49	79

[1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-dithiocarbonsäuremethylester (7): a) Eine Lösung von 300 mg (0.38 mmol) **3a** in 5 ml Benzol wird mit 50 μ l (0.49 mmol) Methyljodid versetzt und 7 Tage bei Raumtemp. gerührt. Es scheidet sich sehr langsam ein farbloser Niederschlag ab, der laut Elementaranalyse aus einem Gemisch von $CuI(PPh_3)_n$ ($n = 1$ oder 2) und $[PPh_3Me]I$ besteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Es verbleibt ein rotes Öl, das in wenig Pentan gelöst wird. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 2 ml eingengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Während mehrerer Tage bilden sich große rote Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden; Ausb. 65 mg (77%). Statt **3a** können auch **3b**, **3c**, **4a**, **4c** oder **5** eingesetzt werden; Ausb. an 7 ca. 70–80%.

b) 150 mg (1.06 mmol) C_5Me_5Li werden in 3 ml eines 1:1-Gemisches von THF und CS_2 gelöst, und die Lösung wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der ölige Rückstand zuerst mit 5 ml Benzol und dann mit 150 μ l (1.47 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 2 h Rühren wird die tiefrote Lösung filtriert und im Vakuum eingengt. Die Aufarbeitung des erhaltenen roten Öls erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 230 mg (96%). — 1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 2.23$ (s), SCH_3 ; $\delta = 1.79$ (s), 4 CH_3 von C_5Me_5 ; $\delta = 1.63$ (s), ein CH_3 von C_5Me_5 . —

IR (KBr): $\nu(C=S) = 1161 \text{ cm}^{-1}$. — MS (70 eV): m/z (I_r) = 226 (57%; M^+), 211 (6; $M^+ - CH_3$), 135 (100; $C_5Me_5^+$).



Röntgenstrukturanalyse von 3a²³: Aus Benzol wurden dünne, hellrote Blättchen erhalten, von denen ein Exemplar mit den Abmessungen $0.4 \times 0.5 \times 0.04 \text{ mm}$ vermessen wurde. Zelldaten: Triklin, $a = 1306.5(4)$, $b = 1727.2(6)$, $c = 2088.4(7) \text{ pm}$, $\alpha = 106.89(3)$, $\beta = 93.07(3)$, $\gamma = 96.28(3)^\circ$, $V = 4464.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), $\rho(\text{ber.}) = \rho(\text{exp.}) = 1.19 \text{ g/cm}^3$. Auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden 6977 symmetriunabhängige Reflexe ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator, ω -Scan) im Bereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 37.6^\circ$ gemessen und davon 4169 als beobachtet klassifiziert [$I_o > 2.96\sigma(I_o)$]. Die Meßdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen unterworfen sowie nach der ψ -scan Methode bezüglich der Absorption korrigiert ($\mu = 7.0 \text{ cm}^{-1}$). Die Positionen der Metallatome wurden mit direkten Methoden (MULTAN 80) bestimmt, die verbleibenden Nicht-Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit C–H-Abständen von 95 pm und isotropen B-Werten von $6 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Cu-, P- und S-Atome mit anisotropen und der C-Atom mit isotropen Temperaturfaktoren nach der „Block-Diagonal-Least-Squares“-Methode (Atomformfaktoren für ungeladene Atome laut International Tables) konvergierte gegen $R_1 = 0.138$ und $R_2 = 0.169$ ($1/w = (\sigma F)^2 + (0.003 \cdot F_o)^2$) für 4699 Strukturvariablen ($F_o \geq 5.92\sigma(F_o)$) mit 467 zu verfeinernden Variablen (GOF = 7.8718). Die Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug 1.0 e/\AA^3 . Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 3 angegeben.

Röntgenstrukturanalyse von 4c²³: Aus Pentan wurden durch längeres Stehenlassen bei $-20^\circ C$ rote, quaderförmige Kristalle erhalten, von denen ein Exemplar mit den Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$ vermessen wurde. Zelldaten: Monoklin, $a = 1574.3(3)$, $b = 898.3(2)$, $c = 1767.5(5) \text{ pm}$, $\beta = 105.86(2)^\circ$, $V = 2404.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $\rho(\text{ber.}) = \rho(\text{exp.}) = 1.57 \text{ g/cm}^3$. Auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden 4462 symmetriunabhängige Reflexe ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator, ω -Scan) im Bereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 51^\circ$ gemessen und davon 2952 als beobachtet klassifiziert ($I_o > 2.96\sigma(I_o)$). Die Meßdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen unterworfen sowie nach der ψ -scan-Methode bezüglich der Absorption korrigiert ($\mu = 65.1 \text{ cm}^{-1}$). Die Position des Goldatoms wurde mittels einer Patterson-Synthese bestimmt; die übrigen Atomlagen wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Nichtauffindbare Wasserstoffatome wurden mit C–H-Abständen von 95 pm und isotropen B-Werten von $6 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren für ungeladene Atome laut International Tables) konvergierte gegen $R_1 = 0.060$ und $R_2 = 0.053$ ($1/w = (\sigma F)^2 + (0.004 \cdot F_o)^2$) für 3619 Strukturvariablen ($F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$) mit 217 zu verfeinernden Variablen (GOF = 2.7296). Die Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug 0.5 e/\AA^3 . Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 4 angegeben.

CAS-Registry-Nummern

1a: 86024-09-1 / **1b:** 89989-42-4 / **1c:** 89989-41-3 / **2a:** 89989-61-7 / **2c:** 89989-58-2 / **3a:** 105945-05-9 / **3b:** 105945-06-0 / **3c:** 105945-01-1 / **4a:** 105945-08-2 / **4c:** 105945-09-3 / **5:** 105945-10-6 / **6:** 105945-11-7 / **7:** 105945-13-9 / CS_2 : 75-15-0 / C_5Me_5H : 41539-

64-4 / $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)]_4$: 54937-08-5 / $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$: 25577-10-0 / $\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_2$: 105945-12-8 / $[\text{CuCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]_2$: 89989-54-8 / $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2$: 14586-70-0 / $\text{AuClP}(i\text{-Pr})_3$: 33659-45-9 / $\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3$: 40696-72-8 / MeI : 74-88-4 / $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$: 51905-34-1 / $\text{C}_5\text{Me}_5\text{CS}_2\text{H}$: 105945-14-0

- ¹⁾ M = Cu: G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2** (1956) 32; M = Au: R. Hüttel, U. Raffay, H. Reinheimer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 862.
²⁾ F. A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2353.
³⁾ L. T. J. Delbaere, D. W. McBride, R. B. Ferguson, *Acta Cryst., Teil B*, **26** (1970) 515.
⁴⁾ H. Werner, H. Otto, Tri Ngo-Khac, Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 123.
⁵⁾ H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
⁶⁾ H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Dölfel, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 179.
⁷⁾ B. Klingert, H. Werner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1450.
⁸⁾ H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 291.
⁹⁾ H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 283.
¹⁰⁾ H. Werner, W. Bertleff, *Chem. Ber.* **113** (1980) 267.

- ¹¹⁾ A. Miyashita, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 187.
¹²⁾ J. G. Wiynhoven, W. P. J. H. Bosma, P. T. Beurskens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2** (1972) 7.
¹³⁾ M. Ebner, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 518.
¹⁴⁾ B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 366.
¹⁵⁾ J. A. Schnerman, F. R. Fronczek, J. Selbin, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 336.
¹⁶⁾ M = Cu: H. Schmidbaur, J. Adlkofer, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3382; M = Au: H. Schmidbaur, R. Franke, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2985.
¹⁷⁾ A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 597.
¹⁸⁾ J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **9** (1969) 2625.
¹⁹⁾ F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, (1965) 201.
²⁰⁾ G. Costa, G. Pellizer, F. Rubessa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26** (1964) 961.
²¹⁾ C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 547.
²²⁾ J. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6229.
²³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52022, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[145/86]