

# Thioalkylierung der Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindung in Carbin- und Carben-Komplexen von Molybdän und Wolfram<sup>☆</sup>

Fritz R. Kreißl\*, Wolfgang Schütt, Claudia M. Stegmair, Norbert Ullrich, Hans Keller, Josef Ostermeier und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 18. März 1993

**Key Words:** Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Carbyne complexes /  $\eta^2$ -Thiocarbene complexes / Electrophilic attack / Thioalkylation / ( $\eta^3$ -Dithiomethyl)metal dications

## Thiomethylation of the Metal–Carbon Multiple Bond of Carbyne and Carbene Complexes of Molybdenum and Tungsten<sup>\*</sup>

Carbyne complexes of molybdenum and tungsten react with dialkyl(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate in a stepwise addition of the alkylthio cation to the metal–carbon multiple bond yielding dicationic  $\eta^3$ -dithiomethyl complexes.

Übergangsmetallcarbin-<sup>[1–7]</sup> und -carben-Komplexe<sup>[8–11]</sup> werden hinsichtlich ihrer Reaktivität in unterschiedliche Klassen eingeteilt. Während Komplexe vom „Fischer“-Typ durch ein spätes Übergangsmetall-Atom in niedriger Oxidationsstufe und ein elektrophiles Carbin- bzw. Carben-Kohlenstoff-Atom ausgezeichnet sind, besitzen die „Schrockschen“ Verbindungen ein elektronenarmes, frühes Übergangsmetall-Atom in hoher Oxidationsstufe.

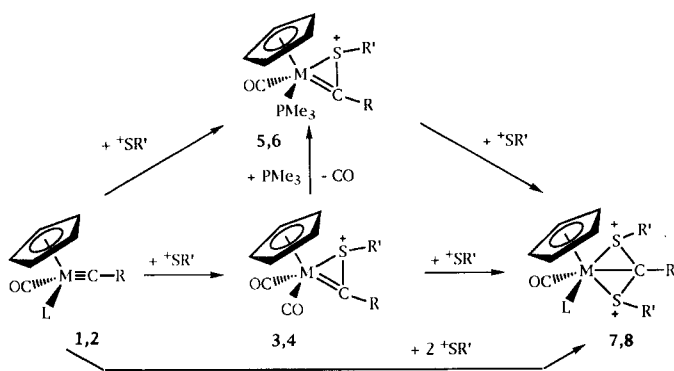
Gemäß ihres bereits von Fenske<sup>[12,13]</sup> und Hofmann<sup>[14]</sup> in theoretischen Arbeiten postulierten und experimentell mehrfach bestätigten nucleophilen Charakters<sup>[15–22]</sup> addieren Cyclopentadienyl-substituierte Übergangsmetallcarbin-Komplexe vom Typ  $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}\equiv\text{CR}$  [**1, 2** ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{L} = \text{CO, PMe}_3$ ;  $\text{R} = \text{Me, Ph, } p\text{-Tolyl}$ )] in übersichtlicher Reaktion zwei Alkylthio-Kationen [ $^+\text{SR}'$  ( $\text{R}' = \text{Me, Et}$ )] unter Um-

wandlung der  $\text{M}\equiv\text{C}$ - in eine  $\text{M}-\text{C}$ -Bindung<sup>[21]</sup>. Die als Zwischenstufe isolierbaren kationischen  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexe<sup>[21–24]</sup>  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}(\text{R})\text{SR}'] [\text{BF}_4]$  [**3–6** ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{L} = \text{CO, PMe}_3$ ;  $\text{R} = \text{Me, Ph, } p\text{-Tolyl}$ ;  $\text{R}' = \text{Me, Et}$ )] zeichnen sich durch eine nucleophile  $\text{M}=\text{C}$ -Bindung aus. Die nachfolgende Umsetzung mit  $[\text{R}'\text{SSR}'_2] [\text{BF}_4]$ <sup>[25]</sup> führt ebenfalls unter  $\text{SR}'^+$ -Addition zum entsprechenden  $\eta^3$ -Dithiomethyl-Komplex **7, 8**. Die Verbindungen **8d** und **8e** sind bisher nur über die  $\eta^2$ -Thiocarben-Zwischenstufe **6d, e**, die durch Carbonyl/Trimethylphosphan-Substitution aus **4d, e** erhältlich sind, in befriedigenden Ausbeuten zugänglich. Die mit der Einführung des Hydrotris(pyrazolyl)borato-Liganden bei  $\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CTol}$  ( $\text{pz} = \text{Pyrazolyl}$ ;  $\text{Tol} = p\text{-Tolyl}$ )<sup>[26,27]</sup> einhergehende Änderung der sterischen und elektronischen Verhältnisse an der  $\text{M}\equiv\text{C}$ -Einheit erlaubt bisher nur die einfache Addition eines Methylthio-Kations unter Ausbildung des entsprechenden  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexes  $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Tol})\text{SMe}] [\text{BF}_4]$ <sup>[28]</sup>. Für den nachfolgenden elektrophilen Angriff eines  $^+\text{SR}'$ -Ions an die Metall–Kohlenstoff-Doppelbindung scheint die Nucleophilie des Carben-Kohlenstoff-Atoms nicht ausreichend.

Diese Ergebnisse stehen mit den von Angelici et al. gefundenen Reaktionseigenschaften von  $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{SMe}] [\text{CF}_3\text{SO}_3]$ <sup>[17,29]</sup> im Einklang.

In den IR-Spektren der  $\eta^3$ -Dithiomethyl-Komplexe **7, 8** äußert sich die schrittweise  $^+\text{SR}'$ -Addition an die Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen in einer signifikanten, vom Typ des jeweiligen Ausgangskomplexes abhängenden Verschiebung nach höheren Wellenzahlen: gegenüber **3–6** um  $80\text{–}100\text{ cm}^{-1}$  und im Vergleich zu **1, 2** um  $130\text{–}150\text{ cm}^{-1}$ .

Die NMR-Spektren der neuen Verbindungen **7, 8** werden nachfolgend am Beispiel der *C*- und *S*-Methyl-substituierten Komplexe diskutiert (Tab. 1, 2). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2\}] [\text{BF}_4]_2$  erscheinen drei Singulets in den relativen Intensitäten 5:6:3, die den Cyclopentadienyl-, *S*-Methyl- und Methyl-Protonen zugeord-



M	Mo	W	Anion: $\text{BF}_4^-$					
	1,3,5,7	2,4,6,8						
	a	b	c	d	e	f	g	h
R	Me	Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph
R'	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Et
L	CO	CO	CO	PMe <sub>3</sub>	PMe <sub>3</sub>	PMe <sub>3</sub>	CO	CO

net werden. Die mit dem Einbau eines Trimethylphosphan-Liganden verbundene Erniedrigung der Molekülsymmetrie führt bei  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{M}\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2\}][\text{BF}_4]_2$  zur magnetischen Nichtäquivalenz beider SME-Gruppen, was sich im Auftreten zweier Methylthio-Signale äußert.

Im Falle einer frisch bereiteten NMR-Probe von **8d** treten anfangs die Signalsätze zweier Isomere (**8d/8d'**  $\approx$  1:1) auf, wobei sich **8d'** unter den Meßbedingungen (20 °C) innerhalb von 3 d in **8d** umlagert. Bei diesen Isomeren spaltet das Signal der zum  $\text{PMe}_3$ -Liganden *trans*-ständigen SME-Gruppe mit  $^4J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})=1.0$  Hz in ein Dublett auf. Diese Umwandlung vom kinetisch zum thermodynamisch begünstigten Produkt (**8d'**  $\rightarrow$  **8d**) könnte auf einer pyramidalen Inversion am dreibindigen Schwefel-Atom<sup>[30]</sup> beruhen.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **7**, **8** (Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$

	$\text{C}_6\text{H}_4/5$	$\text{C}_5\text{H}_5$	SCH <sub>3</sub>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>7a</b>	-	6.65 (5, s)	3.03 (6, s)	-	3.20 (3, s)
<b>7b*</b>	7.76 (5, m)	6.64 (5, s)	2.49 (6, s)	-	-
<b>7c</b>	7.68 (4, m)	6.79 (5, s)	2.67 (6, s)	-	2.52 (3, s)
<b>7d</b>	-	6.26 (5, d, 1.5 <sup>[b]</sup> )	3.01 (3, s)/ 2.83 (3, s)	1.75 (9, d, 10.3 <sup>[a]</sup> )	2.33 (3, s)
<b>7e</b>	7.76 (5, m)	6.39 (5, d, 1.5 <sup>[b]</sup> )	2.73 (3, s)/ 2.62 (3, s)	1.46 (9, d, 10.8 <sup>[a]</sup> )	-
<b>7f</b>	7.61 (4, m)	6.38 (5, d, 2.0 <sup>[b]</sup> )	2.71 (3, s)/ 2.61 (3, s)	1.46 (9, d, 10.7 <sup>[a]</sup> )	2.47 (3, s)
<b>8a</b>	-	6.66 (5, s)	3.08 (6, s)	-	3.39 (3, s)
<b>8b*</b>	7.90 (5, m)	6.99 (5, s)	2.84 (6, s)	-	-
<b>8c**</b>	7.93 (4, m)	6.67 (5, s)	2.61 (6, s)	-	2.52 (3, s)
<b>8d</b>	-	6.25 (5, d, 1.5 <sup>[b]</sup> )	3.17 (3, d, 1.0 <sup>[c]</sup> )/ 2.46 (3, s)	1.86 (9, d, 10.3 <sup>[a]</sup> )	2.92 (3, s)
<b>8d'</b>	-	6.23 (5, d, 2.0 <sup>[b]</sup> )	3.15 (3, d, 1.0 <sup>[c]</sup> )/ 2.75 (3, s)	1.96 (9, d, 10.3 <sup>[a]</sup> )	2.96 (3, s)
<b>8e</b>	7.73 (5, m)	6.36 (5, d, 1.5 <sup>[b]</sup> )	2.80 (3, s)/ 2.74 (3, s)	1.59 (9, d, 10.7 <sup>[a]</sup> )	-
<b>8f*</b>	7.48 (4, m)	6.21 (5, d, 1.5 <sup>[b]</sup> )	2.58 (3, d, 3.4 <sup>[c]</sup> )/ 2.44 (3, s)	1.44 (9, d, 10.8 <sup>[a]</sup> )	2.19 (3, s)
<b>8g*</b>	-	6.49 (5, s)	-	-	1.54 (6, t, 7.3 <sup>[b]</sup> )
<b>8h</b>	7.88 (5, m)	6.78 (5, s)	-	-	1.36 (6, t, 7.3 <sup>[b]</sup> )

Zusätzliche Signale: **8g**:  $\delta(\text{CH}_2) = 3.17$  (4, dq, 7.3<sup>[b]</sup>, 2.0<sup>[a]</sup>); **8h**:  $\delta(\text{CH}_2) = 3.24$  (2, dq, 7.3<sup>[b]</sup>, 13.2<sup>[a]</sup>), 2.74 (2, dq, 7.3<sup>[b]</sup>, 13.2<sup>[a]</sup>). — <sup>[a]</sup>  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ . — <sup>[b]</sup>  $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ . — <sup>[c]</sup>  $^4J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ . — \* In  $\text{CD}_3\text{CN}$ . — \*\* In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Überführung des sp-hybridisierten Carbin- bzw. des Carben-Kohlenstoff-Atoms in ein vierbindiges Alkyl-Kohlenstoff-Atom bewirkt in den  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine charakteristische Verschiebung der zugehörigen Signale nach höheren Feldstärken. Die zusätzliche Abschirmung beträgt gegenüber den Ausgangs-Carbin-Komplexen<sup>[31–35]</sup> ca. 200 ppm und im Vergleich zu den als Zwischenprodukte isolierbaren  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexen **3–6** ca. 130–150 ppm. Für die Signale der Carbonyl-Liganden zeigt sich eine ähnliche, wenn auch geringfügiger ausgeprägte Verschiebungsrichtung. Bei den Trimethylphosphan-substituierten Verbindungen  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{M}\{\eta^3\text{-C}(\text{R})(\text{SMe})_2\}][\text{BF}_4]_2$  [**7d–f**, **8d–f**] spalten die Signale des ursprünglichen Carbin- sowie des Carbonyl-Kohlenstoff-Atoms infolge einer  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C})$ -

$^{13}\text{C}$ -Kopplung mit 5–7 Hz in ein Dublett auf. Von beiden SME-Substituenten zeigt der zum Trimethylphosphan-Liganden *trans*-ständige mit  $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C}) = 5\text{–}6$  Hz ebenfalls eine Dublettaufspaltung.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **7**, **8** (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$

	CO	$\text{C}_6\text{H}_4/5$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_q$	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>7a</b>	207.8	-	101.4	101.4	24.2	17.3	-
<b>7b*</b>	206.9	136.0/134.5 131.9/125.2	101.8	97.5	25.4	-	-
<b>7c</b>	207.5	146.5/136.1 132.8/122.3	101.9	109.5	25.2	21.6	-
<b>7d</b>	221.6 (d, 16.6 <sup>[b]</sup> )	-	98.8	91.2 (d, 8.3 <sup>[b]</sup> )	24.5/17.7 (d, 6.4 <sup>[c]</sup> )	21.1 (d, 1.8 <sup>[c]</sup> )	18.1 (d, 33.1 <sup>[a]</sup> )
<b>7e</b>	221.7 (d, 15.4 <sup>[b]</sup> )	134.3/133.4 131.6/131.2	99.4	95.0 (d, 8.8 <sup>[b]</sup> )	26.5/17.5 (d, 6.6 <sup>[c]</sup> )	-	17.7 (d, 33.0 <sup>[a]</sup> )
<b>7f</b>	221.9 (d, 15.6 <sup>[b]</sup> )	144.7/134.2 131.8/128.5	99.3	95.3 (d, 8.3 <sup>[b]</sup> )	26.4/17.5 (d, 6.4 <sup>[c]</sup> )	21.4	17.7 (d, 34.0 <sup>[a]</sup> )
<b>8a</b>	194.1	-	97.9	95.1	25.0	16.2	-
<b>8b</b>	193.5 (154.0 <sup>[d]</sup> )	137.1/134.9 132.4/125.1	98.2	103.9	25.9	-	-
<b>8c</b>	193.7	146.7/137.0 133.0/121.8	98.2	-	25.9	21.6	-
<b>8d</b>	210.9 (d, 10.1 <sup>[b]</sup> )	-	95.0	85.9 (d, 8.3 <sup>[b]</sup> )	26.0/15.9 (d, 5.5 <sup>[c]</sup> )	19.6	17.9 (d, 36.8 <sup>[a]</sup> )
<b>8e</b>	211.3 (d, 9.2 <sup>[b]</sup> )	134.7/133.2 131.3/131.0	95.6	90.4 (d, 8.3 <sup>[b]</sup> )	28.0/15.9 (d, 5.5 <sup>[c]</sup> )	-	17.7 (d, 36.8 <sup>[a]</sup> )
<b>8f*</b>	210.9 (d, 9.5 <sup>[b]</sup> )	143.7/134.5 131.4/127.8 (d, 2.2 <sup>[c]</sup> )	95.3	89.9 (d, 8.8 <sup>[b]</sup> )	27.9/16.0 (d, 5.9 <sup>[c]</sup> )	21.3	17.6 (d, 36.7 <sup>[a]</sup> )
<b>8g</b>	193.7	-	97.7	94.6	-	16.2/ 15.4	-
<b>8h</b>	193.2	137.2/135.3 132.5/124.8	98.1	103.7	-	15.6	-

Zusätzliche Signale: **8g**:  $\delta(\text{CH}_2) = 39.7$ ; **8h**:  $\delta(\text{CH}_2) = 41.3$ . — <sup>[a]</sup>  $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C})$ . — <sup>[b]</sup>  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C})$ . — <sup>[c]</sup>  $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C})$ . — <sup>[d]</sup>  $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{13}\text{C})$ . — \* In  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

In den  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren findet man für die  $\text{PMe}_3$ -substituierten Vertreter **7d–f**, **8d–f** jeweils ein Singulett bei  $\delta \approx -4$  (**7d–f**) bzw.  $-34$  (**8d–f**), welches im Falle der Wolfram-Komplexe von Satelliten [ $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}) \approx 260$  Hz] begleitet wird.

Die massenspektrometrische Untersuchung der dikationischen  $\eta^3$ -Dithiomethyl-Verbindungen **7b–e** und **8a–c** liefert mittels der Felddesorptionstechnik jeweils das Signal des entsprechenden Dikations [ $\text{K}^{2+}$ ].

Der spektroskopisch und elementaranalytisch abgeleitete Molekülaufbau der neuen bicyclischen Komplexe wird durch eine Tieftemperatur-Einkristallröntgenstrukturanalyse von **8b** bestätigt. Die wichtigsten Abstände und Winkel sowie die Geometrie der Struktur selbst werden in Abb. 1 wiedergegeben. Die Abstände vom Zentralmetall-Atom zum Cyclopentadienyl- und den beiden Carbonyl-Liganden sind vergleichbar mit Werten ähnlicher metallorganischer Wolfram-Verbindungen. Innerhalb der beiden Thiawolframacyclopropan-Ringe liegen für  $\text{W–S}(1)$  [247.5(1) pm],  $\text{S}(1)\text{–C}(3)$  [177.1(3) pm],  $\text{W–C}(3)$  [215.8(3) pm] sowie  $\text{W–S}(2)$  [246.2(1) pm],  $\text{S}(2)\text{–C}(3)$  [180.8(3) pm] Einfachbindungsabstände vor. Sie gleichen den im bicyclischen  $(\text{CO})_2\text{IW}\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2\}$  [211.7(14) pm]<sup>[36]</sup>, im cyclischen  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{WCH}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$  [224.8(9) pm]<sup>[37]</sup> sowie den in  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WPh}$  (232 pm)<sup>[38]</sup> gefundenen Werten. Gegenüber kationischen  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexen<sup>[23]</sup> mit

einer Wolfram–Kohlenstoff-Doppelbindung [195.3(6) pm] ist die W–C(3)-Bindung deutlich verlängert.

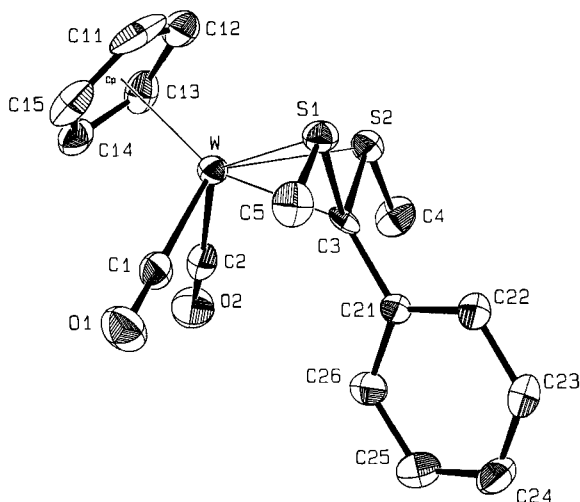
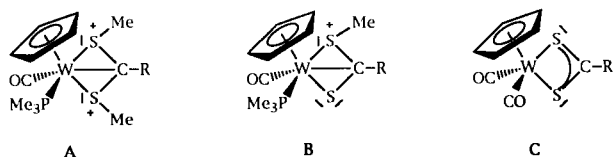


Abb. 1. Struktur des Kations von **8b** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoff-Atome, die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W–C1 205.5(4), W–C2 203.2(4), W–S1 247.5(1), W–S2 246.2(1), W–C3 215.8(3), S1–C3 177.1(3), S2–C3 180.8(3), S1–C5 181.1(3), S2–C4 180.5(4), C3–C21 149.3(4), W–C11 bis W–C15 232.7(4) bis 227.5(3), W–Cp<sup>a</sup> 196.3; W–S1–C3 58.3(1), S2–W–C2 88.6(1), W–S2–C3 58.3(1), S2–C3–C21 124.5(2), W–C3–C21 141.7(2), C1–W–C2 84.4(1), S1–W–S2 67.10(3), C1–W–C3 86.0(1), S1–W–C1 85.82(1), C2–W–C3 93.4(1), S1–C3–S2 99.4(2), C3–S1–C5 105.4(2), S1–C3–C21 122.8(2), C3–S2–C4 105.3(2); <sup>a</sup> Cp bezeichnet den Schwerpunkt im C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden

Ausgehend von den Titelverbindungen **A** führt die formale schrittweise Abstraktion beider Schwefel-gebundener Methyl-Substituenten in Form eines Methyl-Kations über einen monokationischen  $\eta^3$ -Dithiomethyl-Komplex<sup>[39]</sup> [Cp(CO)(PMe<sub>3</sub>)W{ $\eta^3$ -C(Me)(SMe)(S)}] [BF<sub>4</sub>] (**B**) zur neutralen Dithiocarboxylato-Verbindung<sup>[40–42]</sup> (Cp(CO)<sub>2</sub>W(S<sub>2</sub>CMe) (**C**). Hiermit verbunden ist die Zunahme des Abstands zwischen dem Zentralmetall-Atom und dem Ring-Kohlenstoff-Atom. Während bei **A** (W–C = 215.8 pm) und **B** (W–C = 215.1 pm) jeweils eine Wolfram–Kohlenstoff-Bindung vorliegt, findet bei **C** (W–C  $\approx$  300 pm) keine Wolfram–Kohlenstoff-Wechselwirkung mehr statt.



Im bicyclischen System bilden die Ebenen beider Wolfram–Schwefel–Kohlenstoff-Dreiringe mit 76.9° einen im Vergleich zu [Cp(CO)(PMe<sub>3</sub>)W{ $\eta^3$ -C(Me)(CO)(PMe<sub>2</sub>)}] [Cl]<sup>[43]</sup> (118.8°) und (CO)<sub>3</sub>W{ $\eta^3$ -C(Me)(SMe)<sub>2</sub>}<sup>[36]</sup> (111.7°) deutlich kleineren Interplanarwinkel. Diese starke Faltung führt zu einer Annäherung beider Ring-Schwefel-Atome bis auf 273 pm. Dieser Abstand schließt einerseits eine schwache

Schwefel–Schwefel-Wechselwirkung nicht aus, spricht andererseits nach einem Vergleich mit Cp(CO)<sub>2</sub>W(S<sub>2</sub>CMe)<sup>[42]</sup> (S–S = 276 pm) sowie Cp(CO)<sub>2</sub>MoS<sub>2</sub><sup>[44]</sup> (S–S = 202 pm) gegen eine Schwefel–Schwefel-Bindung.

Wir danken Herrn *M. Barth* und Frau *R. Dumitrescu* für die elementaranalytischen bzw. massenspektrometrischen Untersuchungen sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) N<sub>2</sub> durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden sorgfältig getrocknet und anschließend unter N<sub>2</sub> über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. – IR (Lösungsfilm unter Verwendung von CaF<sub>2</sub>-Küvetten): Perkin-Elmer FT 1600. – NMR: JEOL-JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung (Meßfrequenzen: <sup>1</sup>H-NMR: 270.27 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 67.94 MHz; <sup>31</sup>P-NMR: 109.37 MHz); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ -Werte relativ zum Restsignal des Lösungsmittels (CD<sub>2</sub>HNO<sub>2</sub>:  $\delta$  = 4.33; CDHCl<sub>2</sub>:  $\delta$  = 5.32; CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN:  $\delta$  = 1.93); <sup>13</sup>C-NMR: Lösungsmittel als interner Standard (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>:  $\delta$  = 62.8; CD<sub>3</sub>CN:  $\delta$  = 1.3); <sup>31</sup>P-NMR: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – MS: Finnigan MAT90, Molmassen bezogen auf <sup>98</sup>Mo und <sup>184</sup>W; K = Kation, A = Anion. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München.

1. *Carbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylcarbin(trimethylphosphan)wolfram (**2e**): 3.00 g (7.61 mmol) Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylcarbinwolfram werden bei –45 °C in 200 ml Pentan aufgenommen und unter Rühren mit 0.57 g (7.50 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Anschließend rührt man 24 h bei 20 °C, dekantiert die überstehende rote Lösung und extrahiert den Rückstand mehrmals mit 10 ml Pentan. Nachfolgendes Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum ergeben ein rotes Öl; Ausb. 0.24 g (7%). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1894 cm<sup>-1</sup> vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.21 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.54 (d, *J* = 1.5 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 1.70 (d, *J* = 9.3 Hz, 9H, PCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 286.1 (d, *J* = 11.0 Hz, W=C), 245.8 (d, *J* = 5.5 Hz, CO), 154.8 (d, *J* = 1.8 Hz)/129.2/128.3 (d, *J* = 2.8 Hz)/126.6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 91.0 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 26.0 (d, *J* = 34.0 Hz, PCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = –13.3 [*J*(<sup>183</sup>W–<sup>31</sup>P) = 438.0 Hz]. – C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>OPW: ber. 442.1, gef. 442 (FI-MS).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der  $\eta^3$ -Dithiomethyl-Dikation-Verbindungen 7, 8:* Eine Lösung des  $\eta^2$ -Thiocarben- (**3, 4**) bzw. Carbin-Komplexes (**1, 2**) in Dichlormethan wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluorborat in Acetonitril versetzt, wobei sich langsam ein gelber Feststoff abscheidet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Rohprodukt mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum liefert ein gelbes Pulver.

2. [ $\eta^3$ -1,1-Bis(methylthio)ethyl]dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-molybdän-bistetrafluorborat (**7a**): Aus 0.55 g (1.46 mmol) **3a** in 30 ml Dichlormethan mit 0.29 g (1.46 mmol) [Me<sub>2</sub>SSMe] [BF<sub>4</sub>] in 4 ml Acetonitril. Nach 1 h wird aufgearbeitet; Ausb. 0.74 g (99%) gelbes Pulver. Alternative Darstellung: 0.48 g (1.98 mmol) **1a** in 30 ml Dichlormethan mit 0.78 g (3.96 mmol) [Me<sub>2</sub>SSMe] [BF<sub>4</sub>] in 3 ml Acetonitril bei –40 °C; Ausb. 0.99 g (98%) gelbes Pulver. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2114 cm<sup>-1</sup> vs, 2086 vs. – C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (511.9):

ber. C 25.81, H 2.76, Mo 18.74, S 12.53; gef. C 25.70, H 2.90, Mo 18.74, S 12.65.

3.  $[\eta^3\text{-}\alpha,\alpha\text{-Bis(methylthio)benzyl}]\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-molybdän-bistetrafluoroborat (7b)}$ : Analog werden 0.66 g (1.50 mmol) **3b** in 30 ml Dichlormethan mit 0.29 g (1.50 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 0.84 g (98%) gelbes Pulver. Alternativ: 0.75 g (2.45 mmol) **1b** in 30 ml Dichlormethan mit 0.96 g (4.90 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril bei  $-40^\circ\text{C}$ ; Reaktionsdauer: 2 h; Ausb. 1.38 g (98%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2116\text{ cm}^{-1}$  vs, 2088 vs. — MS (FD):  $m/z = 489$   $[(\text{K} + \text{A})^+]$ , 201  $[\text{K}^{2+}]$ . —  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{MoO}_2\text{S}_2$  (574.0): ber. C 33.48, H 2.81, Mo 16.71, S 11.17; gef. C 33.37, H 2.99, Mo 16.66, S 11.31. — Molmasse 201  $[\text{K}^{2+}]$  (MS).

4.  $\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\eta^3\text{-4-methyl-}\alpha,\alpha\text{-bis(methylthio)benzyl}]\text{molybdän-bistetrafluoroborat (7c)}$ : Umsetzung von 0.60 g (1.33 mmol) **3c** in 30 ml Dichlormethan mit 0.26 g (1.33 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 0.77 g (98%) gelbes Pulver. Alternative Reaktion: 0.80 g (2.50 mmol) **1c** in 30 ml Dichlormethan mit 0.98 g (5.00 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril bei  $-40^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1.41 g (96%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2115\text{ cm}^{-1}$  vs, 2087 vs. — MS (FD):  $m/z = 503$   $[(\text{K} + \text{A})^+]$ , 208  $[\text{K}^{2+}]$ . —  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_8\text{MoO}_2\text{S}_2$  (588.0): ber. C 34.72, H 3.08, Mo 16.32, S 10.91; gef. C 34.24, H 3.19, Mo 16.22, S 10.75. — Molmasse 416  $[\text{K}^+]$  (MS).

5.  $[\eta^3\text{-1,1-Bis(methylthio)ethyl}]\text{carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}(trimethylphosphan)\text{molybdän-bistetrafluoroborat (7d)}$ : Umsetzung von 0.76 g (1.78 mmol) **3d** in 30 ml Dichlormethan mit 0.35 g (1.78 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 0.96 g (96%) gelbes Pulver. Alternativ: 0.93 g (3.18 mmol) **1d** in 30 ml Dichlormethan und 1.25 g (6.36 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 1.73 g (97%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2042\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -0.50$ . —  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{F}_8\text{MoOPS}_2$  (560.0): ber. C 27.88, H 4.14, S 11.45; gef. C 27.88, H 4.17, S 11.76. — Molmasse 388  $[\text{K}^+]$  (MS).

6.  $[\eta^3\text{-}\alpha,\alpha\text{-Bis(methylthio)benzyl}]\text{carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}(trimethylphosphan)\text{molybdän-bistetrafluoroborat (7e)}$ : Entsprechend werden 0.39 g (2.00 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril mit 0.98 g (2.00 mmol) **3e** in 30 ml Dichlormethan zur Reaktion gebracht; Ausb. 1.21 g (97%) gelbes Pulver. Wahlweise: 0.56 g (1.58 mmol) **1e** in 30 ml Dichlormethan und 0.62 g (3.16 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 0.95 g (97%) gelbes Pulver als Dichlormethan-Addukt (**7e** · 0.3  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2042\text{ cm}^{-1}$  vs. — MS (FD):  $m/z = 225$   $[\text{K}^{2+}]$ . —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -3.44$ . —  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{F}_8\text{MoOPS}_2$  (622.1): ber. C 33.94, H 3.98, Cl 3.28, Mo 14.81, S 9.90; gef. C 33.91, H 3.98, Cl 3.26, Mo 15.22, S 10.36. — Molmasse 450  $[\text{K}^+]$  (MS).

7.  $\text{Carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\eta^3\text{-4-methyl-}\alpha,\alpha\text{-bis(methylthio)benzyl}]\text{(trimethylphosphan)molybdän-bistetrafluoroborat (7f)}$ : Reaktion von 0.99 g (1.98 mmol) **3f** in 30 ml Dichlormethan mit 0.39 g (1.98 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 1.22 g (97%) gelbes Pulver. Abweichend: 0.67 g (1.82 mmol) **1f** in 30 ml Dichlormethan und 0.71 g (3.64 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 3 ml Acetonitril; Ausb. 1.11 g (96%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2042\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -5.52$ . —  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_8\text{MoOPS}_2$  (636.1): ber. C 35.88, H 4.28, Mo 15.08, S 10.08; gef. C 35.53, H 4.13, Mo 15.02, S 9.94.

8.  $[\eta^3\text{-1,1-Bis(methylthio)ethyl}]\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-wolfram-bistetrafluoroborat (8a)}$ : Umsetzung von 0.52 g (1.57 mmol) **2a** in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.61 g (3.14 mmol)

$[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$ . Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt rasch nach Dunkelrot und dann innerhalb von 2 h nach Hellgelb um. Der ölige Rückstand wird mehrmals mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen; Ausb. 1.03 g (97%) gelbes Kristallpulver. Wechselweise: 0.35 g (0.75 mmol) **4a** mit 0.15 g (0.77 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.43 g (96%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2108\text{ cm}^{-1}$  vs, 2071 vs. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  (599.8): ber. C 22.03, H 2.35, F 25.34, S 10.69, W 30.65; gef. C 22.12, H 2.28, F 25.13, S 10.47, W 30.96.

9.  $[\eta^3\text{-}\alpha,\alpha\text{-Bis(methylthio)benzyl}]\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-wolfram-bistetrafluoroborat (8b)}$ : Entsprechend werden 0.26 g (0.66 mmol) **1b** in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.26 g (1.32 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  umgesetzt. Nach 2 h wird aufgearbeitet; Ausb. 0.41 g (94%) gelbes Pulver. Alternative: 0.24 g (0.45 mmol) **4b** mit 0.09 g (0.46 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.28 g (93%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2094\text{ cm}^{-1}$  vs, 2055 vs. — MS (FD):  $m/z = 244$   $[\text{K}^{2+}]$ . —  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  (661.9): ber. C 29.04, H 2.44, W 27.78; gef. C 29.00, H 2.37, W 27.54. — Molmasse 488  $[\text{K}^+]$  (MS).

10.  $\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\eta^3\text{-4-methyl-}\alpha,\alpha\text{-bis(methylthio)benzyl}]\text{wolfram-bistetrafluoroborat (8c)}$ : Wie oben ausgeführt werden 0.66 g (1.61 mmol) **1c** in 15 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.63 g (3.23 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 2 ml Acetonitril umgesetzt; Ausb. 1.05 g (97%) gelbes Pulver. Wahlweise: 0.34 g (0.63 mmol) **4c** mit 0.12 g (0.61 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.40 g (94%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2105\text{ cm}^{-1}$  vs, 2065 vs. — MS (FD):  $m/z = 251$   $[\text{K}^{2+}]$ . —  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  (675.9): ber. C 30.21, H 2.68, F 22.49, S 9.49, W 27.20; gef. C 30.21, H 2.76, F 22.87, S 9.60, W 26.75. — Molmasse 502  $[\text{K}^+]$  (MS).

11.  $[\eta^3\text{-1,1-Bis(methylthio)ethyl}]\text{carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}(trimethylphosphan)\text{wolfram-bistetrafluoroborat (8d)}$ : Umsetzung von 1.21 g (2.36 mmol) **4d** mit 0.46 g (2.36 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 2 ml Acetonitril; Reaktionszeit: 4 h Ausb. 1.28 g (90%) hellgelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2024\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): **8d**:  $\delta = -33.1$  [ $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}) = 262.8\text{ Hz}$ ]; **8d'**:  $\delta = -34.4$  [ $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}) = 274.1\text{ Hz}$ ]; nach 6 h bei Raumtemperatur nur das Singulett für **8d**. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{F}_8\text{OPS}_2\text{W}$  (647.9): ber. C 24.10, H 3.58; gef. C 23.77, H 3.71.

12.  $[\eta^3\text{-}\alpha,\alpha\text{-Bis(methylthio)benzyl}]\text{carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}(trimethylphosphan)\text{wolfram-bistetrafluoroborat (8e)}$ : Umsetzung von 1.19 g (2.07 mmol) **4e** mit 0.41 g (2.07 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 2 ml Acetonitril; Ausb. 1.32 g (90%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2026\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -35.3$  [ $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}) = 261.4\text{ Hz}$ ]. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{F}_8\text{OPS}_2\text{W}$  (709.9): ber. C 30.45, H 3.55, P 4.36, W 25.90; gef. C 30.15, H 3.64, P 4.30, W 25.88.

13.  $\text{Carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\eta^3\text{-4-methyl-}\alpha,\alpha\text{-bis(methylthio)benzyl}]\text{(trimethylphosphan)wolfram-bistetrafluoroborat (8f)}$ : 0.22 g (0.48 mmol) **2f** werden in 10 ml Dichlormethan bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.18 g (0.92 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 1 ml Acetonitril umgesetzt; Ausb. 0.33 g (95%) gelbe Kristalle. Wahlweise: 0.30 g (0.51 mmol) **4f** mit 0.10 g (0.51 mmol)  $[\text{Me}_2\text{SSMe}][\text{BF}_4]$  in 10 ml Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.35 g (95%) gelbes Pulver. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2025\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -34.4$  [ $^1J(^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}) = 262.8\text{ Hz}$ ]. —  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_8\text{OPS}_2\text{W}$  (724.0): ber. C 31.52, H 3.76, S 8.86, W 25.39; gef. C 31.21, H 3.70, S 9.19, W 25.06.

14.  $[\eta^3\text{-1,1-Bis(ethylthio)ethyl}]\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-wolfram-bistetrafluoroborat (8g)}$ : Analog werden 0.40 g (1.20 mmol)

**2a** in 10 ml Acetonitril bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.54 g (2.41 mmol) [EtMeSSEt][BF<sub>4</sub>] umgesetzt; Ausb. 0.70 g (93%) hellgelbes Pulver. 2. Variante: 0.15 g (0.31 mmol) **4g** und 0.07 g (0.31 mmol) [EtMeSSEt][BF<sub>4</sub>] in 10 ml Acetonitril bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 0.17 g (87%) gelbe Kristalle. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 2108\text{ cm}^{-1}$  vs, 2071 vs. – MS (FD):  $m/z = 227$  [K<sup>2+</sup>]. – C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W (627.9): ber. C 24.87, H 2.89, S 10.21, W 29.28; gef. C 24.88, H 3.08, S 10.78, W 28.60.

15. [ $\eta^3$ - $\alpha,\alpha$ -Bis(ethylthio)benzyl]dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-wolfram-bistetrafluorborat (**8h**): Wie oben werden 0.11 g (0.28 mmol) **2b** in 5 ml Acetonitril bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.13 g (0.58 mmol) [EtMeSSEt][BF<sub>4</sub>] umgesetzt; Ausb. 0.17 g (88%) hellgelbes Pulver. Abweichend: 0.21 g (0.39 mmol) **4h** mit 0.09 g (0.40 mmol) [EtMeSSEt][BF<sub>4</sub>] in 10 ml Acetonitril bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 0.24 g (90%) hellgelbes Pulver. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 2108\text{ cm}^{-1}$  vs, 2072 vs. – MS (FD):  $m/z = 258$  [K<sup>2+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W (689.9): ber. C 31.34, H 2.92, S 9.29, W 26.65; gef. C 31.26, H 2.86, S 10.05, W 26.35. – Molmasse 516 [K<sup>+</sup>] (MS).

Tab. 3. Kristallographische Daten und Meßparameter für **8b**

Empirische Formel: [C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2.25</sub>; Molmasse: 853.0; Kristallfarbe und -form: zitronengelbe Prismen; Kristallformat: 0.64 · 0.56 · 0.38 mm; Temperatur: 193 ± 3 K; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P 2<sub>1</sub>/c (Int. Tab. Nr.: 14);  $a = 1643.2(13)$ ,  $b = 1156.2(4)$ ,  $c = 1510.9(11)$  pm;  $\beta = 92.13(4)^{\circ}$ ;  $Z = 4$ ;  $V = 2869 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 1.975$  g cm<sup>-3</sup>;  $\lambda = 0.71073$  pm; [Mo-(K<sub>α</sub>)-Strahlung]; Meßmodus:  $\omega$ -Scan; Scanbreite:  $(2.00 + 0.25 \tan \Theta)^{\circ}$ ; Untergrund: ±25% vor und nach jedem Reflex; Meßzeit: max. 90 s;  $\Theta_{\text{max}}/\text{Oktanten } 1^{\circ} < \Theta < 25^{\circ} \pm h, +k, -l$ ; gemessene Reflexe: 5523; unabhängige Reflexe (NO): 4684; Reflexe in der Verfeinerung: 4684 ( $b > 0$ ); Parameter (NV): 346; Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -Scans;  $\mu$  ( $T_{\text{max}}/\text{min}$ ) = 47.5 cm<sup>-1</sup> (1.000/0.886);  $R/R_w$  [a] = 0.041/0.030; GOF/p [b] = 3.143/0.00;  $w = 1/\sigma^2$  ( $F_0$ ); shift/error: <0.001;  $\Delta\rho = +0.97/-1.28$  eÅ<sup>-3</sup>.

$$^{[a]} R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}; R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]}{\sum w|F_o|^2}^{1/2}. \quad ^{[b]} \text{GOF} = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}}{}$$

Röntgenstrukturanalyse von **8b**<sup>[45]</sup>: Zur Röntgenstruktur geeignete Kristalle wurden aus Dichlormethan/Diethylether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gezüchtet. Auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen sind die Gitterkonstanten verfeinert. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte unter Kühlung auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphit-Monochromator) bei variabler Scan-Breite, wobei davon zusätzlich  $\pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung herangezogen wurde. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik. Alle Wasserstoff-Atomlagen an den Kohlenstoff-Atomen (mit Ausnahme von C8) sind in idealer Geometrie berechnet ( $d_{\text{C-H}} = 95$  pm; pro Kohlenstoff-Atom ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor;  $B_{\text{H}} = 1.3 \cdot B_{\text{C}}$ ) und die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. In den Kristall eingebaut ist auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen Dichlormethan. Eine allgemeine Position ist zu 100% besetzt, eine weitere nur zu 75%. Um das Symmetriezentrum bei (0.5, 0.5, 0) ist ein drittes Lösungsmittel-Molekül auf zwei Plätzen mit unterschiedlicher Besetzung (25% und 75%) fehlgeordnet. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt<sup>[46,47]</sup>. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-IV<sup>[48]</sup> mit den Programmen ORTEP II<sup>[49]</sup>, SCHAKAL<sup>[50]</sup> und SDP<sup>[51]</sup>. Als Rechner stand eine Micro-VAX-3100-Anlage zur

Verfügung. Weitere Einzelheiten zur Meßung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 3 aufgeführt.

- \* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618–620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 564–565.
- [2] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935.
- [3] P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 965–966.
- [4] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342–348.
- [5] H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51–111.
- [6] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [7] F. R. Kreißl (Hrsg.), *Transition Metal Carbyne Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1993**.
- [8] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- [9] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [10] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [11] U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1989**.
- [12] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4677–4685.
- [13] R. F. Fenske in *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, Texas A & M University Press, College Station, **1983**, S. 305.
- [14] P. Hofmann in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 113.
- [15] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 493–495.
- [16] S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4599–4600.
- [17] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1984**, *3*, 1124–1126.
- [18] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6570–6571.
- [19] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C45–C47.
- [20] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 23–32.
- [21] F. R. Kreißl, H. Keller, *Angew. Chem.* **1986**, *89*, 924–925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 904–905.
- [22] W. Schütt, N. Ullrich, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, C5–C8.
- [23] N. Ullrich, C. M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 921–925.
- [24] F. R. Kreißl, C. M. Stegmair, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2747–2748.
- [25] H. Meerwein, K. F. Zenner, R. Gipp, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1965**, *688*, 67–77.
- [26] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, A. N. de M. Jelfs, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1623–1625.
- [27] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 187–197.
- [28] J. Ostermeier, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* **1986**, *5*, 2481–2488.
- [30] E. W. Abel, K. J. Orrell, S. R. Bhargava, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 1–118.
- [31] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C27–C30.
- [32] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3397–3404.
- [33] W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3376–3389.
- [34] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C27–C30.
- [35] C. M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 251–259.
- [36] W. A. Schenk, D. Rube, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 305–319.
- [37] F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 289–290.

- <sup>[38]</sup> V. A. Semion, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, *9*, 1046.
- <sup>[39]</sup> W. Schütt, O. Orama, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>[40]</sup> D. S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, I. D. Williams, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1984**, 1343–1347.
- <sup>[41]</sup> F. R. Kreißl, N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C30–C32.
- <sup>[42]</sup> N. Ullrich, Dissertation, Technische Universität München, **1991**.
- <sup>[43]</sup> F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, K. Ackermann, *Organometallics* **1984**, *3*, 777–782.
- <sup>[44]</sup> S. C. O'Neal, W. T. Pennington, W. Kolls, *Organometallics* **1989**, *8*, 2281–2282.
- <sup>[45]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57157, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[46]</sup> D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- <sup>[47]</sup> D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, England, **1974**.
- <sup>[48]</sup> W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, *STRUX-IV, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, TU München und Universität Marburg, **1985/87**.
- <sup>[49]</sup> C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.
- <sup>[50]</sup> A. L. Spek, „The “EUCLID” Package“, in *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon Press, Oxford, **1982**, S. 528.
- <sup>[51]</sup> B. A. Frenz, *ENRAF-NONIUS, SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 4.0, Enraf-Nonius, Delft, Holland, **1988**.

[89/93]