

Journal of Organometallic Chemistry, 240 (1982) 239–256
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

THIONOCARBONAT-FIXIERUNG DURCH VIB-METALLCARBONYLE: CHEMIE, SPEKTROSKOPIE UND MOLEKÜLSTRUKTUR *

JÖRG DAUB *, JOACHIM KAPPLER,

*Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)*

KURT H. JOGUN, JOHN J. STEZOWSKI,

*Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring
55, D-7000 Stuttgart (Bundesrepublik Deutschland)*

und HERBERT BINDER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Juni 1982)

Summary

The pentacarbonyl thionocarbonate metal complexes III, IV, and V are synthesized under photochemical conditions from $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, and thionocarbonates I in THF. Reactions of the new complexes are described, and spectroscopic properties (IR, NMR, MS, and ESCA) discussed. The crystal structure of IIIa was determined by single crystal X-ray techniques.

Zusammenfassung

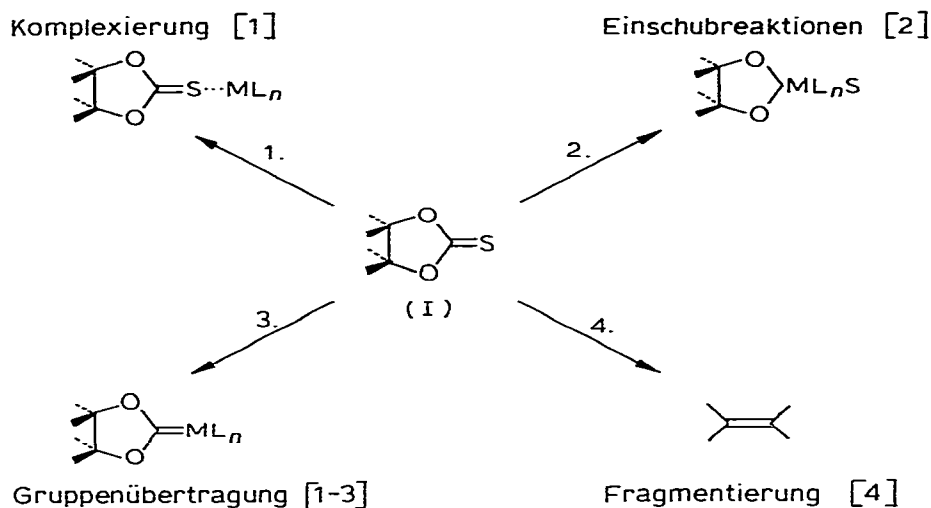
Durch Bestrahlung werden die Pentacarbonyl-Thionocarbonat-Komplexe III, IV and V aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und den entsprechenden Thionocarbonaten I in THF dargestellt. Einige Reaktionen der Komplexe werden untersucht. Die spektroskopischen Eigenschaften (IR, NMR, MS und ESCA) der neuen Verbindungen sind diskutiert. Die Molekülstruktur von IIIa im Festzustand wurde mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Einführung

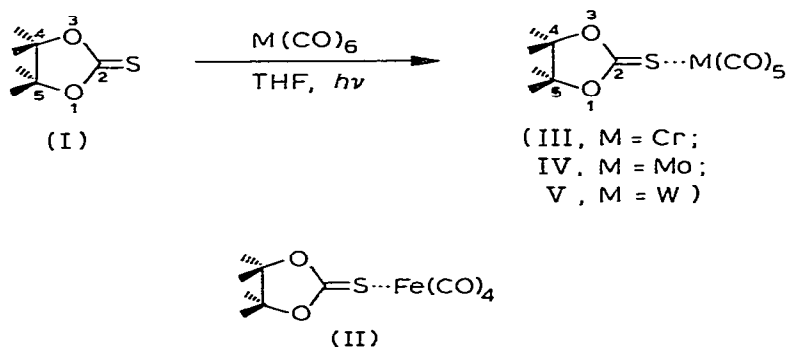
Das Reaktionsverhalten von Thionocarbonaten mit Übergangsmetallverbindungen kann in vier Gruppen unterteilt werden (Schema 1): 1. Komplexierung [1], 2.

* Kurzmiteilung über diese Untersuchungen siehe Ref. 1

SCHEMA 1. Umsetzungen von Thionocarbonaten I mit Übergangsmetallverbindungen.



Einschubreaktion [2], 3. Gruppenübertragung [1-3] und 4. Fragmentierung [4]. Mit Eisencarbonylen konnten Einschub-, Gruppenübertragungs- und Fragmentierungsreaktionen nachgewiesen werden [2-4]. Stabile Eisen-Thionocarbonat-



Carbonyl-Komplexe II wurden bisher nicht isoliert. Im folgenden ist gezeigt, dass $M(CO)_5$ -Komplexe mit $M = Cr, Mo$ und W und I als Liganden stabil sind [1,5,6]. Dabei wurden die Thionocarbonate Ia–Ie mit verschiedenen Funktionalisierungen und Substituenten an C(4) und C(5) ausgewählt.

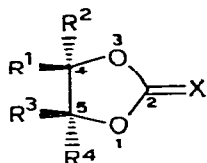
Chemie

Die Darstellung der Verbindungen III–V erfolgte entweder durch direkte Bestrahlung der Metallcarbonyle und der Thionocarbonate I in THF (Methode 1) oder über die primäre photochemische Bildung des $Cr(CO)_5(THF)$ -Komplexes und anschließende thermische Umsetzung (Methode 2) [7]. Die Komplexe wurden durch

TABELLE I

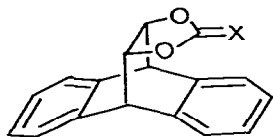
SYNTHESEN DER THIONOCARBONAT-KOMPLEXE III-V (III, X = Cr(CO)₅; IV, X = Mo(CO)₅; V, X = W(CO)₅) AUS I (X = S)

Verbindung	Methoden	Ausbeute (%)
IIIa	1	85
IIIa	2	25
IVa	1	50
Va	1	54
IIIb	2	20
IIIc	1	92
IIId	2	30
IIIe	1	30

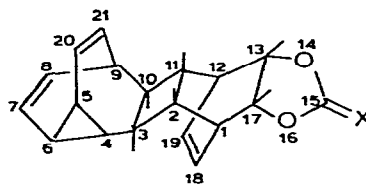


(Ia, R¹ = R² = R³ = R⁴ = Me;

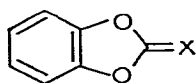
Ib, R¹ = R⁴ = H; R² = R³ =



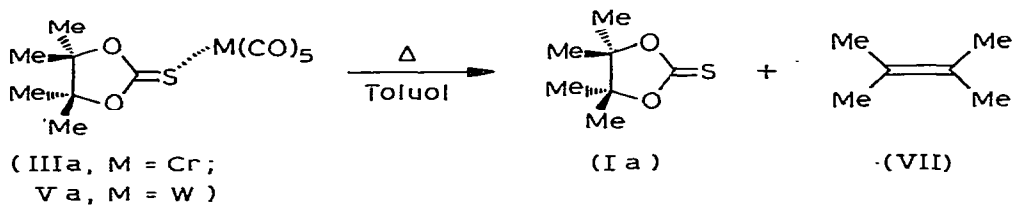
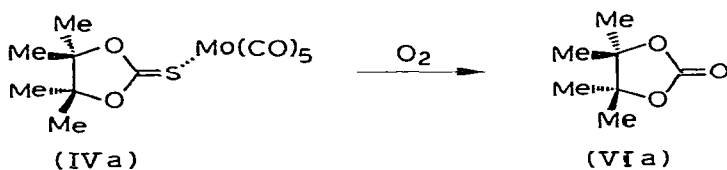
(Ic)

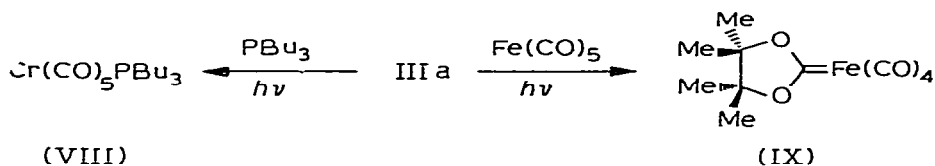


(Id)



(Ie)





Säulenchromatographie gereinigt. Die Darstellung der Thionocarbonate Ia [2,8], Ib [2,9], Ic [2,10], Id [2,11] und Ie [12] erfolgte aus den entsprechenden Diolen. Aufgrund der Photolabilität des Homotropiliden-Strukturteils in Id bzw. IIIId erwies sich Methode 1 für die Darstellung von IIIId als ungeeignet [13]. IIIa und Va sind bei Raumtemperatur stabil gegen Luftsauerstoff, dagegen wird der Molybdän-Komplex IVa rasch zum Carbonat VIa oxidiert. In siedendem Toluol wird der Thionocarbonat-Ligand aus den Komplexen IIIa und Va freigesetzt, dabei wird nur in Spuren 2,3-Dimethylbut-2-en (VII) erhalten. Chrom(0) und Wolfram(0) sind schwächere Desulfurierungsmittel als Eisen(0) [4] und Nickel(0) [14]. Die Thionocarbonat-Komplexe sind photochemisch labil, dies wurde am Beispiel IIIa gezeigt. Bei der Bestrahlung von IIIa in THF und Tributylphosphin bzw. Pentacarbonylisen werden die Substitutionsverbindungen VIII [15] bzw. der Tetracarbonyldioxolanylid-Komplex IX erhalten [1,2].

Struktur

Röntgenstrukturanalyse von IIIa

Tiefgelbe Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abkühlung ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{h}$) einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Toluol erhalten.

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_7\text{S}$, Mol.-Gew. 352.28. Raumgruppe: $P2_1/c$, $Z/4$, a 1204.17(10), b 656.64(4), c 2174.04(14) pm, β 114.320(6)° (bei ca. -150°C) $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9.12 \text{ cm}^{-1}$.

Die Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2–4 zusammengestellt. Tab. 5 und Tab. 6 enthalten ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Molekülstruktur ist als Stereoplot in Fig. 1 gezeigt.

Die Molekülstruktur besteht aus einer nahezu ungestörten Oktaederanordnung um das Chromatom*. Der Thionocarbonat-Ligand ist über den Schwefel an das Chromatom koordiniert, der Winkel $\text{Cr}(1)\text{--S}(1)\text{--C}(1)$ beträgt 111.71° , d.h. die Bindung des Chroms zum Schwefel erfolgt nahezu in Richtung des freien Elektronenpaares am Schwefel. Der gegenüber 90° grössere Valenzwinkel weist auf einen erhöhten s -Charakter des Valenzorbitals am Schwefel hin. Die Bindungslänge $\text{Cr}\text{--S}$ beträgt 243.8 pm. $\text{Cr}\text{--S}$ Bindungslängen vergleichbarer Moleküle sind in Tab. 7 zusammengestellt.

In IIIa ist wie bei strukturell ähnlichen Verbindungen (Tab. 7) ein *trans*-Effekt erkennbar [16]. Die Verkürzung der axialen $\text{Cr}(1)\text{--C}(10)$ -Bindung (184.1 pm) und die Verlängerung der axialen $\text{C}\text{--O}$ -Bindung (116.1 pm) im Vergleich zu den

* Zur Vereinfachung unterscheidet sich hier die Bezifferung der Atome in IIIa von der bei der Nomenklatur verwendeten.

TABELLE 2

LAGEKOORDINATEN ($\times 10^4$) FÜR IIIa STANDARDABWEICHUNGEN STEHEN IN KLAMMERN

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cr	7490(0)	3754(1)	3759(0)
S	7975(1)	2092(1)	2897(0)
O(1)	8096(2)	3095(3)	1768(1)
O(2)	7346(2)	5509(3)	2193(1)
O(3)	6353(3)	-188(4)	3966(2)
O(4)	8646(3)	7799(4)	3648(1)
O(5)	6938(4)	5593(5)	4866(2)
O(6)	5028(3)	5216(6)	2714(2)
O(7)	9970(3)	2452(5)	4816(1)
C(1)	7793(2)	3656(4)	2263(1)
C(2)	7597(3)	4635(5)	1217(1)
C(3)	7552(3)	6528(4)	1632(1)
C(4)	6358(3)	3856(6)	732(2)
C(5)	8484(3)	4777(6)	883(2)
C(6)	6495(3)	7966(5)	1290(2)
C(7)	8764(3)	7648(5)	1966(2)
C(8)	6780(3)	1263(5)	3870(2)
C(9)	8214(3)	6280(5)	3672(1)
C(10)	7150(4)	4890(5)	4436(2)
C(11)	5948(3)	4662(5)	3095(2)
C(12)	9041(3)	2904(5)	4412(1)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^2$). DIE STANDARDABWEICHUNG IST EINE EINHEIT IN DER LETZTEN SIGNIFIKANTEN ZIFFER

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cr	2.3	1.6	1.7	0.1	1.0	0.2
S	2.7	1.8	1.9	0.3	1.1	0.2
O(1)	2.6	2.1	1.8	0.6	1.2	0.2
O(2)	2.5	1.8	1.9	0.4	1.3	0.3
O(3)	4.4	2.8	5.4	-0.4	2.9	0.8
O(4)	4.7	2.6	3.1	1.0	1.0	-0.5
O(5)	10.0	3.4	4.6	0.3	5.3	-0.2
O(6)	2.9	5.8	5.1	-1.4	1.1	-2.0
O(7)	3.4	4.4	2.7	0.7	0.2	0.0
C(1)	2.0	1.8	1.7	0.1	0.9	0.0
C(2)	2.5	2.3	1.7	0.5	1.1	0.3
C(3)	2.4	2.2	2.1	0.2	1.4	0.4
C(4)	2.9	3.7	2.3	0.1	0.5	-0.4
C(5)	3.8	3.6	2.9	0.8	2.4	0.6
C(6)	3.4	2.8	2.9	-1.3	1.8	-1.0
C(7)	3.0	2.6	3.7	-0.4	1.7	-0.4
C(8)	2.8	2.3	2.8	0.2	1.6	0.3
C(9)	3.1	2.4	1.9	-0.2	1.0	0.1
C(10)	4.8	2.3	2.8	0.2	2.4	0.2
C(11)	2.8	2.9	3.2	0.4	1.6	0.7
C(12)	3.2	2.3	1.9	0.0	0.8	-0.1

TABELLE 4

LAGEPARAMETER ($\times 10^4$) UND TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^3$) DER WASSERSTOFF-
ATOME. STANDARDABWEICHUNGEN WIE IN TAB. 2

Atom	x	y	z	U
H(411)	5734(42)	3722(73)	946(23)	3.4
H(421)	5936(41)	4805(75)	315(23)	3.3
H(431)	6389(40)	2502(77)	528(23)	3.3
H(51)	8622(72)	3410(121)	706(40)	5.6
H(52)	8347(52)	5764(91)	596(29)	5.7
H(53)	9497(54)	5129(103)	1261(30)	5.9
H(611)	6428(41)	8374(70)	845(23)	3.0
H(621)	4531(55)	2263(105)	3915(31)	6.9
H(631)	3616(44)	4008(76)	3471(24)	4.1
H(711)	9484(36)	6733(63)	2212(20)	2.0
H(721)	9070(52)	8335(89)	1661(28)	5.4
H(731)	8839(47)	8620(82)	2325(26)	4.7

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm). STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atoms	Bindungslänge (in pm)	Atom	Bindungslänge (in pm)
Cr(1)–S(1)	243.8(1)	C(2)–C(3)	155.1(4)
Cr(1)–C(8)	190.7(4)	C(2)–C(4)	151.8(4)
Cr(1)–C(9)	191.8(4)	C(2)–C(5)	152.0(6)
Cr(1)–C(10)	184.1(4)	C(3)–C(6)	151.2(4)
Cr(1)–C(11)	191.8(3)	C(3)–C(7)	152.5(5)
Cr(1)–C(12)	190.6(3)	C(8)–O(3)	114.2(5)
S(1)–C(1)	165.9(3)	C(9)–O(4)	113.7(5)
C(1)–O(1)	132.4(4)	C(10)–O(5)	116.1(6)
C(1)–O(2)	131.3(4)	C(11)–O(6)	113.6(4)
C(2)–O(1)	149.2(3)	C(12)–O(7)	114.1(4)
C(3)–O(2)	149.8(4)		

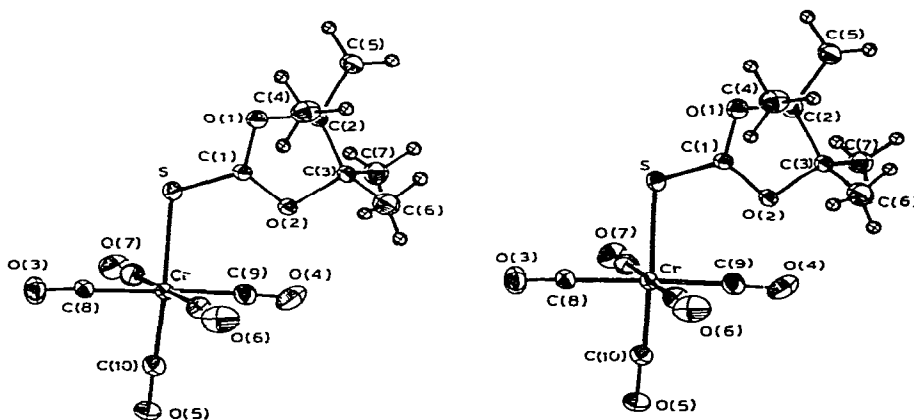


Fig. 1. Stereoskopische Projektionen von IIIa.

TABELLE 6

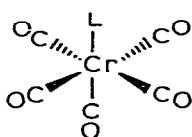
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL, STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atome		Atome	Winkel (°)
S(1)–Cr(1)–C(8)	88.58(12)	S(1)–C(1)–O(2)	125.26(25)
S(1)–Cr(1)–C(9)	92.82(11)	O(1)–C(1)–O(2)	113.61(25)
S(1)–Cr(1)–C(10)	177.07(11)	C(1)–O(1)–C(2)	108.04(23)
S(1)–Cr(1)–C(11)	91.41(13)	C(1)–O(2)–C(3)	108.16(25)
S(1)–Cr(1)–C(12)	88.30(12)	C(3)–C(2)–O(1)	100.07(21)
C(8)–Cr(1)–C(9)	178.43(14)	C(3)–C(2)–C(4)	114.48(28)
C(8)–Cr(1)–C(10)	89.26(17)	C(3)–C(2)–C(5)	115.39(28)
C(8)–Cr(1)–C(11)	90.94(14)	C(4)–C(2)–C(5)	111.81(27)
C(8)–Cr(1)–C(12)	90.42(14)	C(4)–C(2)–C(1)	106.58(26)
C(9)–Cr(1)–C(10)	89.31(16)	C(5)–C(2)–O(1)	107.14(25)
C(9)–Cr(1)–C(11)	89.74(14)	C(2)–C(3)–O(2)	99.95(22)
C(9)–Cr(1)–C(12)	88.91(14)	C(2)–C(3)–C(6)	116.02(22)
C(10)–Cr(1)–C(11)	90.60(17)	C(2)–C(3)–C(7)	114.00(30)
C(10)–Cr(1)–C(12)	89.73(16)	C(6)–C(3)–C(7)	112.32(26)
C(11)–Cr(1)–C(12)	178.60(17)	C(6)–C(3)–O(2)	107.02(29)
Cr(1)–S(1)–C(1)	111.71(11)	C(7)–C(3)–O(2)	105.96(23)
S(1)–C(1)–O(1)	121.13(21)		

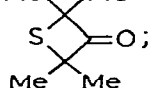
TABELLE 7

(CO)₅CrL-KOMPLEXE MIT SCHWEFELVERBINDUNGEN ALS LIGANDEN

	Bindungslängen (pm)			Cr–S–X (°)
	Cr–S	Cr– <i>cis</i> -(CO)	Cr– <i>trans</i> -(CO)	
IIIa	243.8	191.2	184.1	111.7
X [17]	237.7	189.8	183.5	120.8
XI [18]	251.0	190.0	181.5	112.5
XII [19]	242.4	191.5	185.7	122.1
XIII [20]	233.1	190.9	185.8	

(X, L = S=CMe₂ ;XI, L = S=PMe₃ ;

XII, L =



XIII, O =)

durchschnittlichen Bindungslängen der equatorialen CO-Gruppen ist ein Zeichen dafür, dass der Thionocarbonat-Ligand im Vergleich zur CO-Gruppe ein schwächerer π -Akzeptor und ein stärkerer σ -Donor ist.

Der heterocyclische Fünfring ist nicht planar: Es wird gefunden, dass die Ebene

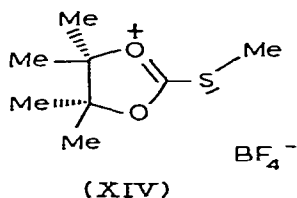
der planaren O(1)C(1)SO(2)-Struktureinheit gegen die Ethanbrücke C(2)C(3) um 20.2° geneigt ist. Ausserdem bildet der Thionocarbonatligand einen Winkel von 85.3° mit der Ebene der equatorialen CO-Gruppen und zeigt zwischen die C(9)O(4)- und C(11)O(6)-Gruppen.

IR- und NMR-Spektroskopie

Spektroskopischen Daten der Komplexe III, IV und V sind aus den Tab. 8–10 zu entnehmen.

Die IR-Spektren weisen vier Banden im CO-Bereich auf, wobei insbesondere die kurzwelligere A_1 -Schwingung nur schwach ist. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung damit, dass in III–V die Symmetrie niedriger als C_{4v} ist [21]. Die Komplexierung der Thionocarbonatliganden an $M(\text{CO})_5$ drückt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung der Protonen im Vergleich zu den freien Liganden aus. Die diamagnetische Verschiebung nimmt mit der Entfernung zum $M(\text{CO})_5$ -Strukturteil ab.

In Tab. 10 sind die chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Ia, IIIa und XIV aufgeführt. In den Schwefelverbindungen Ia, IIIa und XIV ist der δ -Wert von C(2) nahezu unabhängig von dem Substituenten am Schwefel. Bemerkenswert ist dabei die deutliche Tieffeldverschiebung von C(2) in den Thionocarbonatverbindungen Ia und IIIa im Vergleich zu VIa. Dies wird auf die höhere Beteiligung angeregter Zustände über den paramagnetischen Beitrag zu den chemischen Verschiebungen von C=S-Gruppen zurückgeführt [22]. Beim Vergleich von Ia und IIIa mit dem methylierten Thionocarbonat XIV ist die Tieffeldverschiebung von C(4) und C(5) in XIV signifikant, dies ist mit einer relativ hohen Lokalisierung der positiven Ladung an den Sauerstoffen zu erklären. Weitere Informationen aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von IIIa über die Struktur in Lösung sind: 1. Wie bei anderen $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Verbindungen ist die Oktaeder-Stereochemie in III stabil in der NMR-Zeitskala, wobei sich der *trans*-Effekt mit $\delta(\text{trans-CO}) > \delta(\text{cis-CO})$ zeigt [23]. 2. Die Strukturfragmente von IIIa, nämlich $(\text{CO})_5\text{Cr}$ und Thionocarbonat haben lokale



C_{4v} - bzw. C_{2v} -Symmetrie im zeitlichen Mittel. Für die Dynamik der Stereoisomerisierung können sowohl Spaltung der Cr–S-Bindung (Dissoziation/Assoziation) als auch Rotation um die Cr–S-Bindung und Inversion am Schwefel bzw. Drehungen um die Cr–S- und C=S-Bindungen verantwortlich sein (Schema 2). Da, wie im präparativen Teil gezeigt, die Dissoziation erst bei höherer Temperatur beobachtet wurde, ist dieser Reaktionsweg unwahrscheinlich. Für die Stereoisomerisierung in den strukturell verwandten Isothiuronium-Salzen wird die Rotation um die C=S-Bindung als energetisch begünstigter Reaktionsweg angenommen [24]. Für die Bevorzugung dieses Weges auch in den Thionocarbonat-Komplexen III spricht, dass bei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexen des Thionocampfers diastereomere Komplexe nachgewiesen wurden [25]. Aufgrund der Verminderung des C=S-Doppelbindungscharakters in III muss in diesen Komplexen die Rotationsbarriere niedriger sein.

TABELLE 8
IR-SPEKTREN DER THIONOCARBONATKOMPLEXE III, IV UND V

	Aufnahme technik	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}			
		A_1	B_1	E	A_1
IIIa	cyclo- C_6H_{12}	2066 w	1980 w	1940 vs	1919 s
IIIa	KBr	2070 w	1960 s	1945 vs	1855 s
IVa	cyclo- C_6H_{12}	2075 w	1975 m	1943 vs	1898 s
Va	cyclo- C_6H_{12}	2073 w	1892 w	1937 vs	1916 s
IIIb	fl. kap.	2060 w	1975 w	1930 vs	1910 sh
IIIc	C_6H_6	2055 w	1970 s	1920 vs	1895 s
IIId	CCl_4	2060 w	1960 w	1920 vs	1900 s
IIIe	C_6H_6	2060 w	1955 sh	1930 s	1910 sh

TABELLE 9
 $^1\text{H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE UND DER FREIEN LIGANDEN (\delta\text{-WERTE IN ppm})^a$

$\text{M}(\text{CO})_5\text{L-Komplexe}$		Thionocarbonate	
IIIa ^b	0.75 (s)	Ia ^c	1.50 (s)
IVa ^b	0.70 (s)	Ib ^c	1.35 (s, 6H);
Va ^b	0.65 (s)		1.50 (s, 6H);
IIIb ^b	1.10 (s, 6H);		4.10 (m, 6H);
	1.25 (s, 6H);		4.75 (m, 2H)
	3.60 (m, 6H);	Ic ^c	4.70 (m, 2H);
	4.10 (m, 2H)		5.10 (m, 2H);
IIIc ^b	4.10 (m, 4H);		7.30 (m, 8H)
	6.80 (m, 4H);	Id ^{c,d}	1.80 (m, 2H);
	7.00 (m, 4H)		2.20 (m, 4H);
IIId ^{b,d}	1.45 (m, 4H);		3.10 (m, 2H);
	1.75 (m, 2H);		3.70 (m, 4H);
	2.30 (m, 2H);		4.65 (m, 2H);
	3.65 (m, 6H);		5.75 (m, 2H);
	5.75 (m, 4H);		6.30 (m, 2H).
IIIe ^c	6.40 (m)	Ie ^c	7.35 (m)

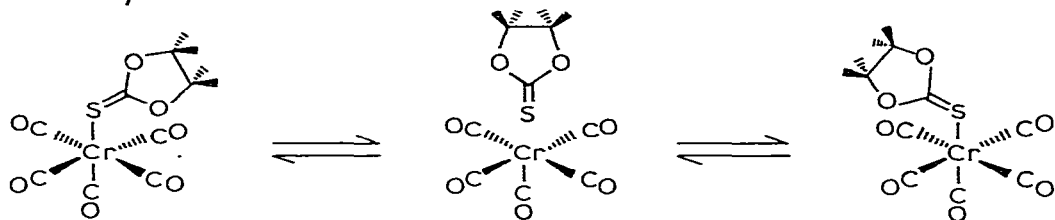
^a s. Singulett; m, Multiplett. ^b in C_6D_6 . ^c in CDCl_3 . ^d Zuordnungen vgl. Ref. 2.

TABELLE 10
 $^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN VON Ia, IIIa, VIa UND XIV}$

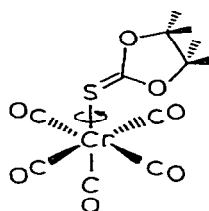
Zuordnung	Ia	IIIa	VIa	XIV
CH_3	22.09	21.06	22.40	22.63
C(4), C(5)	92.47	94.29	87.14	106.25
C(2)	192.15	193.16	154.69	193.51
cis-CO		216.49		
trans-CO		223.15		
S- CH_3				15.70
Lösungs- mittel	CD_3CN	C_6D_6	CD_3CN	CD_3NO_2

SCHEMA 2. Wege der Stereoisomerisierung in III.

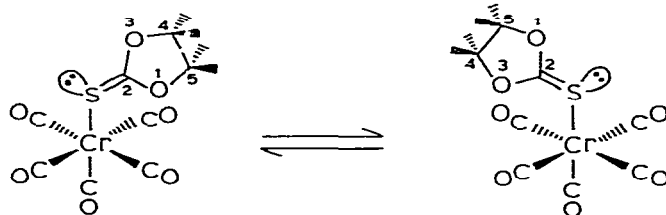
Dissoziation/Assoziation



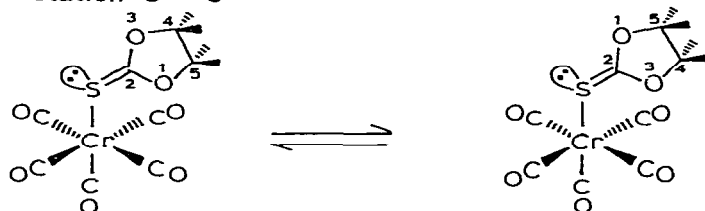
Rotation Cr-S



Inversion



Rotation C=S

*Elektronenspektroskopie für Chemische Analyse (ESCA)*

Die Ergebnisse aus der ESCA-Methode sind in Tab. 11 für die Verbindungen Ia, IIIa und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zusammengestellt. Die Messdaten beziehen sich auf das $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Niveau als Referenz ($\text{Au } 4f_{7/2} = 84.0 \text{ eV}$). In IIIa ist die $\text{Cr } 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ um 0.8 eV geringer. Dies ist wiederum in Übereinstimmung damit, dass der Thionocarbonatligand ein schwächerer π -Akzeptor als die Carbonylgruppe ist. Die Energiedifferenz von 0.8 eV für die $2p$ -Bindungsenergie im Komplex und im freien Liganden Ia weisen darauf hin, dass insgesamt Elektronendichte vom Thionocarbonat-Liganden auf das Chrom übertragen wird. Die Satellitenlinien zum $\text{S } 2p$ - und $\text{Cr } 2p_{3/2}$ -Niveau im Komplex IIIa muss als Zeichen für einen charge-transfer gewertet werden [25,26].

TABELLE 11

ESCA SPEKTREN VON Ia, IIIa UND Cr(CO)₆^a

	S 2p	Satellit S 2p	Cr 2p _{3/2}	Satellit Cr 2p _{3/2} Satellit Cr 2p _{1/2}	C 1s(CO)	Satellit CO	C(2)	C(3), C(4)
Ia	163.2	-	-	-	278.4	-	290.5	285.4
IIIa	164.0	5.7	576.4	~ 6.0 ~ 5.5	287.5	5.4	~ 291.0	285.5
Cr(CO) ₆	-	-	577.2	~ 6.4 ~ 6.4	287.0	5.7	-	-

^a Referenzniveau: Au 4f_{7/2} = 84.0 eV.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung oder Molekularsieben getrocknet und waren mit Stickstoff gesättigt. Die Photoreaktionen wurden in einer Quarzapparatur mit Umlaufpumpe und Aussen- und Innenkühlung durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Z3 Original Hanau Quarzlampen GmbH. Das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel der Firma Macherey, Nagel & Co., Düren (Korngrösse 0.005–0.20 mm) wurde bei 100–120°C im Vakuum getrocknet und sauerstofffrei gemacht. Der als Elutionsmittel verwendete Petrolether hatte den Siedebereich 40–80°C. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Varian Aerograph 1700 mit Stickstoff als Trägergas und FID an einer Apiezon-Säule durchgeführt.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem Massenspektrometer 711 und CH5 der Varian MAT. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman IR 33 und Perkin-Elmer 325 aufgenommen. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren dienten die Spektrometer T60 und A60 der Firma Varian. ¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät HX 90E der Firma Bruker aufgenommen.

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung: Die Kristalle wurden in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschlossen und die Kristalldaten auf einem Syntex P1 Autodiffraktometer, mit Tieftemperatureinsatz (Syntex LT-1) bestimmt. Im Bereich $20 \leq 80^\circ$ wurden 9711 unabhängige Reflexe gemessen (Monochromatisch Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan, Scanbereich 0.60° , Scangeschwindigkeit 2.0–24.0 Grad pro min). Zur Intensitätskontrolle wurden mehrmals die Intensitäten von drei Standardreflexen gemessen. Abweichungen wurden nicht beobachtet. Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ wurden als beobachtet eingestuft. Bei der Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren wurden Lorentz-, Polarisations-, Dispersions- und Absorptionskorrekturen durchgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde durch die Schweratommethode bestimmt und mit Least-Squares-Verfahren [27] verfeinert, wobei die "schweren" Atome anisotrop und die Wasserstoffe isotrop behandelt wurden. Das Gewichtssystem war $w = 1/\sigma'(F)$, mit $\sigma'(F) = (\sigma^2(F) + 0.0125 F + 0.0001 F^2)^{1/2}$. Mit 8268 Reflexen und 240 Variablen konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.054$, $R_w = 0.069$ und $\sigma = 1.55$. Die Strukturdaten sind in den Tab. 2–6 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt den ORTEP plot [28].

ESCA-Spektren: Die Messungen wurden mit dem Röntgen-Photoelektronenspektrometer ES 200 der Firma AEI, Manchester, England, durchgeführt. Die Photoionisierung erfolgte mit einer Röntgenröhre mit Al-Anode (Al- $K_{\alpha 1,2}$ 1486.6 eV), die mit 18 KV/14 mA betrieben wurde. Ia wurde bei -150°C , IIIa und Cr(CO)₆ bei -50°C auf den Probenkopf (aus Elektrolyt-Cu) als dünner Film aufsublimiert. Die Messgenauigkeit der Bindungsenergie-Daten beträgt ± 0.2 eV. Jede Verbindung wurde wenigstens dreimal gemessen.

(CO)₅Cr[SC(OC(CH₃)₂)₂] (IIIa). Nach Methode 1: siehe [1].

Nach Methode 2: 1.1 g (5 mmol) Cr(CO)₆ werden in 500 ml THF gelöst und 10 Stdn. bei 12–15°C bestrahlt. Zu der erhaltenen intensiv gelben Lösung des Penta-

carbonylchrom-THF-Komplexes werden 800 mg (5 mmol) Thionocarbonat Ia addiert, anschliessend wird weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Feststoff, der an Kieselgel chromatographiert wird. Elution mit Benzol/Petrolether (1/1) ergibt 440 mg IIIa, (25% d. Th.). Die erhaltene Verbindung ist in allen spektroskopischen und analytischen Daten identisch mit dem nach Methode 1 dargestellten Komplex IIIa [1]. Spektroskopische Daten siehe Tab. 8–12.

Pentacarbonyl(1,2: 5,6-di-O-isopropyliden-3,4-O-thiocarbonyl-d-mannit-S)chrom(0) (IIIb)

Eine Lösung von 450 mg (2.05 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 450 ml THF wird 12 Stunden bei 10–15°C bestrahlt. Zur intensiv gelben Lösung von Pentacarbonyl-tetrahydrofuran-chrom(0) werden 600 mg (1.97 mmol) Ib gegeben. Anschliessend wird weitere 5 Stunden ohne Bestrahlung gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es verbleibt ein gelb-grünes Öl, das in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert wird. Mit Petrolether/Toluol (1/1) wird als erste Fraktion eine geringe Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eluiert. Die zweite Fraktion ist eine gelbe Lösung von IIIb, die im Vakuum eingengt wird. Das verbleibende Öl kristallisiert teilweise. Ausbeute 290 mg (30% d. Th.) (Gef.: C, 44.87; H, 4.23. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrO}_{11}\text{S}$ ber.: C, 43.55; H, 4.06%). Spektroskopische Daten siehe Tab. 8, 9, 12.

Pentacarbonyl(9,10-dihydro-9,10[4',5']-[1',3']-dioxolanoanthracen-13-thion-S)-chrom(0) (IIIc)

2.2 g (7.9 mmol) Ic und 2.3 g (10.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 500 ml THF gelöst und 10 Stunden bei 12–15°C bestrahlt. Die intensiv gelbe Lösung wird im Vakuum bei Raumtemperatur eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Durch Elution mit Petrolether/Toluol (1/1) erhält man als erste Fraktion überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und als Hauptfraktion eine grüne Lösung von 3.5 g (92% d.Th.) IIIc. (Gef.: C, 56.34; H, 2.74; S, 7.01. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{CrO}_7\text{S}$ ber.: C, 55.94; H, 2.56; S, 6.79%). Spektroskopische Daten siehe Tabellen 8, 9, 12.

Pentacarbonyl(exo,endo,endo,exo-14,16-dioxaheptacyclo-[10.5.2.2^{5,9}.O^{2,11}.O^{3,10}.O^{4,6}.-O^{13,17}]heneicosa-7,18,20-trien-15-thion-S)chrom(0) (IIIId), [IIIId, T¹, T², T³, [29]]

Eine Lösung von 600 mg (2.7 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 500 ml THF wird 6 Stdn. bei 10–15°C bestrahlt. Anschliessend werden 620 mg (2 mmol) Id zugegeben und weitere 12 Stunden bei 10–15°C gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt und der verbleibende grüne Feststoff an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol (1/1) wird zunächst $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und dann 300 mg (30% d.Th.) IIIId eluiert. (Gef.: C, 57.12; H, 3.74; S, 6.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CrO}_7\text{S}$ ber.: C, 57.36; H, 3.61; S, 6.38 %). Spektroskopische Daten siehe Tabellen 8,9,12.

Pentacarbonyl(4,5-benzo-1,3-dioxolan-2-thion-S)chrom(0) (IIIe)

3.0 g (19.8 mmol) Ie und 4.5 g (20.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 400 ml THF gelöst und 16 Stunden bei 10–15°C bestrahlt. Die tiefrote Lösung wird im Vakuum bei Raumtemperatur eingengt. Der verbleibende Feststoff wird an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether wird zunächst $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgetrennt, daran anschlies-

TABELLE 12

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE III, IV UND V

	m/e	$I(\%)$		m/e	$I(\%)$
IIIa	352 (M)	25	IIIId	502 (M)	<1
70 eV	324 ($M - CO$)	1	70 eV	470 ($M - S$)	<1
T_q 50°C	296 ($M - 2CO$)	1	T_q 50°C	414 ($M - S - 2CO$)	<1
	268 ($M - 3CO$)	7		386 ($M - S - 3CO$)	<1
	240 ($M - 4CO$)	35		358 ($M - S - 4CO$)	<1
	212 ($M - 5CO$)	100		330 ($M - S - 5CO$)	2
	168 ($M - 5CO - CO_2$)	3		268 ($M - S - 5CO - CO_2$)	1
	152 ($M - 5CO - COS$)	2		234 ($M - S - 6CO - Cr$)	100
	134 ($M - 5CO - COS - H_2O$)	65	IIIe	344 (M)	37
	180 ($M - 5CO - S$)	8	70 eV	312 ($M - S$)	7
	128 ($M - 5CO - Cr - S$)	3	T_q 70°C	316 ($M - CO$)	5
	160 ($M - 5CO - Cr$)	13		288 ($M - 2CO$)	10
	320 ($M - S$)	2		260 ($M - 3CO$)	25
	292 ($M - S - CO$)	<1		232 ($M - 4CO$)	72
	264 ($M - S - 2CO$)	<1		204 ($M - 5CO$)	100
	236 ($M - S - 3CO$)	<1		176 ($M - 6CO$)	3
	208 ($M - S - 4CO$)	<1		160 ($M - 5CO - CO_2$)	72
	180 ($M - S - 5CO$)	8		76 ($M - 5CO - CO_2 - CrS$)	100
IIIb	496 (M)	2		172 ($M - 5CO - S$)	21
12eV	481 ($M - CH_3$)	1		144 ($M - 5CO - COS$)	7
T_q 40°C	468 ($M - CO$)	<1		152 ($M - 5CO - Cr$)	98
	440 ($M - 2CO$)	<1	IVa	398 (M)	2
	412 ($M - 3CO$)	<1	70 eV	362 ($M - S$)	<1

	384 (<i>M</i> - 4CO)	1	T_q	370 (<i>M</i> - CO)	< 1
	356 (<i>M</i> - 5CO)	3	100°C	342 (<i>M</i> - 2CO)	2
	304 (<i>M</i> - 5CO - Cr)	63		314 (<i>M</i> - 3CO)	2
	289 (<i>M</i> - 5CO - Cr - CH ₃)	42		286 (<i>M</i> - 4CO)	3
	273 (<i>M</i> - 5CO - Cr - S - H)	100		226 (<i>M</i> - 5CO - S)	6
	229 (<i>M</i> - 5CO - CH ₂ - COS)	6		160 (<i>M</i> - 5CO - Mo)	42
				128 (<i>M</i> - 5CO - Mo - S)	8
				84 (<i>M</i> - 5CO - Mo - S - CO ₂)	32
IIIc	472 (<i>M</i>)	< 1			
70 eV	440 (<i>M</i> - S)	1			
T_q 80°C	384 (<i>M</i> - S - 2CO)	< 1	Va	484 (<i>M</i>)	12
	356 (<i>M</i> - S - 3CO)	1	70 eV	456 (<i>M</i> - CO)	3
	328 (<i>M</i> - S - 4CO)	1	T_q 120°C	428 (<i>M</i> - 2CO)	6
	300 (<i>M</i> - S - 5CO)	2		400 (<i>M</i> - 3CO)	7
	272 (<i>M</i> - S - 6CO)	< 1		372 (<i>M</i> - 4CO)	< 1
	256 (<i>M</i> - S - 5CO - CO ₂)	2		344 (<i>M</i> - 5CO)	< 1
	204 (<i>M</i> - S - 5CO - CO ₂ - Cr)	95		300 (<i>M</i> - 5CO - CO ₂)	6
	178 (<i>M</i> - S - 5CO - CO ₂ - Cr - C ₂ H ₂)	100		160 (<i>M</i> - 5CO - W)	25
	280 (<i>M</i> - 5CO - Cr)	13		452 (<i>M</i> - S)	100
	236 (<i>M</i> - 5CO - Cr - CO ₂)	3		424 (<i>M</i> - S - CO)	22
	220 (<i>M</i> - 5CO - Cr - COS)	3		396 (<i>M</i> - S - 2CO)	5
	204 (<i>M</i> - 5CO - Cr - CO ₂ S)	100		368 (<i>M</i> - S - 3CO)	95
				340 (<i>M</i> - S - 4CO)	99
				312 (<i>M</i> - S - 5CO)	90
				268 (<i>M</i> - S - 5CO - CO ₂)	55
				128 (<i>M</i> - S - 5CO - W)	5

send mit Benzol/Petrolether (1/1) 1.9 g (30% d.Th.) IIIe (Gef.: C, 43.94; H, 1.75; S, 9.87. $C_{12}H_4CrO_7S$ ber.: C, 41.87; H 1.17; S 9.32 %). Spektroskopische Daten siehe Tabellen 8, 9 und 12.

Pentacarbonyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-thion-S)-molybdän(0) (IVa)

2.6 g (10 mmol) $Mo(CO)_6$ in 1.6 g (10 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-2-thion (Ia) werden in 500 ml THF gelöst und 12 Stunden bei 10–15°C bestrahlt. Die intensiv gelbe Lösung wird im Vakuum eingeeengt, der verbleibende dunkle Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol (1/1) wird zunächst wenig $Mo(CO)_6$ erhalten, daran anschliessend 700 mg (20% d.Th.) IVa als farblose Kristalle, die sich an der Luft rasch braun färben. Durch weitere Elution mit Toluol können 1.0 g des eingesetzten Ia zurückerhalten werden. IVa (Gef.: C, 36.57; H, 3.60; S, 7.53. $C_{12}H_{12}MoO_7S$ ber.: C, 36.38; H, 3.05; S, 8.09%). Spektroskopische Daten siehe Tab. 8, 9, 12.

Pentacarbonyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-thion-S)-wolfram(0) (Va)

Eine Lösung von 800 mg (5 mmol) Ia und 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ in 400 ml THF wird 6 Stunden bei 10–15°C bestrahlt. Aufarbeitung wie bei IVa beschrieben. Durch Elution mit Toluol werden 1.3 g (54% d. Th.) Va erhalten (Gef.: C, 30.03; H, 2.38; S, 6.65. $C_{12}H_{12}O_7SW$ ber.: C, 29.77; H, 2.49, S, 6.62%). Spektroskopische Daten siehe Tabellen 8, 9, 12.

Oxidation von IIIa

Durch die Lösung von 700 mg (2 mmol) IIIa in 20 ml Toluol wird 12 Stunden lang Luft geleitet. Anschliessend wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. 90% von IIIa werden zurückgewonnen. VIa entsteht in einer Ausbeute von weniger als 1%, VIa, IR-Absorption in CCl_4 : $\nu(CO)$ 1800 cm^{-1} vs.

Oxidation von IVa

800 mg (2 mmol) IVa in 20 ml Toluol werden für 10 Stunden mit Luft begast. Aus dem Reaktionsgemisch werden 280 mg (100% d.Th.) VIa isoliert.

Oxidation von Va

Umsetzung wie bei IIIa. VIa lässt sich nur in Spuren IR spektroskopisch nachweisen.

Thermolyse von IIIa

Eine Lösung von 700 mg (2 mmol) des Thionocarbonat-Komplexes in 50 ml Toluol wird 2 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Dabei sublimiert $Cr(CO)_6$ in den Rückflusskühler und es bildet sich eine sehr geringe Menge eines grünen Niederschlags. Durch eine Kolonne werden nun einige ml Toluol abdestilliert. Die gaschromatographische Untersuchung dieses Destillats zeigte, dass nur Spuren von 2,3-Dimethylbuten-2 (VII) entstanden sind. Die verbleibende Reaktionslösung wird durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule aufgearbeitet. Mit Petrolether/Toluol (1/1) können 100 mg der Ausgangsverbindung IIIa eluiert werden. Mit Toluol werden 270 mg (85%, oder 100% bezogen auf den umgesetzten Komplex IIIId) Ia erhalten. Der Nachweis erfolgte durch IR- und Massenspektroskopie.

Thermolyse von Va

Eine Lösung von 400 mg (0.83 mmol) des Thionocarbonat-Komplexes Va in 50 ml Toluol wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Über eine Kolonne werden einige ml Toluol abdestilliert. In diesem Destillat lassen sich gaschromatographisch nur Spuren von 2,3-Dimethylbuten-(2) (VII) nachweisen. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der restlichen Reaktionslösung wird als erste Fraktion mit Petrolether als Elutionsmittel $W(\text{CO})_6$ nachgewiesen. Mit Petrolether/Toluol (1/1) können 40 mg (10% d.Th.) der eingesetzten Komplexverbindung Va zurückgewonnen werden, mit Toluol werden 110 mg (83% d.Th.) Ia eluiert.

Reaktion von IIIa mit Tributylphosphin

250 mg (0.7 mmol) des Thionocarbonat-Komplexes IIIa und 150 mg (0.75 mmol) frisch destilliertes Tributylphosphin werden in 400 ml THF gelöst und bei 10–15°C 4 Stunden bestrahlt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, dann werden die verbleibenden grünen, öligen Reaktionsprodukte in wenig Toluol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Mit Petrolether als Elutionsmittel werden als erste Fraktion 160 mg (58% d.Th. Pentacarbonyltributylphosphinchrom(0) (VIII) als grünes Öl gewonnen, das nach einigen Tagen kristallisiert. IR (fl. Kap.): (CO 2060 w, 1980 vw, 1935 s, 1870 vs cm^{-1} [15]).

S-Methyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-thion-tetrafluoroborat (XIV)

Zu einer Lösung von 1.0 g (6.25 mmol) Ia in 10 ml wasserfreiem Nitromethan wird bei -20°C eine Lösung von 1.0 g (6.75 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Nitromethan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und daran anschließend mit 100 ml wasserfreiem Ether versetzt. Es kristallisieren 870 mg (53% d.Th.) XIV. (Gef.: C, 36.47; H, 5.68. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}$ ber.: C. 36.65; H 5.77%).

Dank

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.K. dankt den Universitäten Stuttgart und Regensburg für ein Graduiertenstipendium. Für weitere spektroskopische Messungen danken wir Prof. P. Fischer (NMR), Dr. W. Rozdzinki (MS) und der Zentralen Analytik der Universität Regensburg.

Literatur

- 1 J. Daub und J. Kappler, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) C5.
- 2 J. Daub, G. Endress, U. Erhardt, K. H. Jogun, J. Kappler, A. Laumer, R. Pfiz und J.J. Stezowski, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1787.
- 3 J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 423.
- 4 J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4435.
- 5 J. Kappler, Dissertation, Universität Regensburg, 1975.
- 6 Weitere vergleichbare $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe: D. De Filippo, F. Devillanova, C. Preti, E.F. Trogu und P. Viglino, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 23; S.C. Tripathi, S.C. Srivastava und R.D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 457; A.R. Siedle, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 369; E. Lindner und W. Nagel, *Zeitschr. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1116; F. Edelman, J. Klimes und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 224 (1982) C31; D.I. Darensbourg und A. Rokicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 349.
- 7 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.

- 8 C. Copeland und R.V. Stick, *Aust. J. Chem.*, 32 (1979) 637.
- 9 A.H. Haines, *Carbohydr. Res.*, 1 (1965) 214.
- 10 F.N. Jones und S. Andreades, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3011.
- 11 J. Daub und U. Erhardt, *Tetrahedron*, 28 (1972) 181.
- 12 W. Autenrieth und H. Hefner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58 (1925) 2151.
- 13 U. Erhardt und J. Daub, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 83.
- 14 M.F. Semmelhack und R.D. Stauffer, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2667; V. Trautz, Dissertation Universität Stuttgart 1973.
- 15 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Ergänzungswerke zur 8. Auflage. Band 3. S. 56. Chromorganische Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 16 F.R. Hartley, *Chemical Society Rev.*, 2 (1973) 163.
- 17 B.A. Karcher und R.A. Jacobson, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 387.
- 18 E.N. Baker und B.R. Reay, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2205.
- 19 K.H. Jogun und J.J. Stezowski, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 2310.
- 20 A.L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.*, 6 (1977) 835.
- 21 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25; F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 22 H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 43; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 90.
- 23 B.E. Mann, *Adv. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135; L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.* 77 (1974) 1; G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2694.
- 24 H. Kessler und H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 666; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 894.
- 25 O. Johnson, *Chem. Scr.*, 8 (1975) 166; M. Barber, J.A. Connor und I.H. Hillier, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 570; Vgl. auch J.H. Eekhof, H. Hogeveen und R.M. Kellogg, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 361.
- 26 H. Binder und D. Sellmann, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 173.
- 27 J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson und S.R. Hall, *Das X-Ray System: Version 1972*, Univ. of Maryland, Computer Science Center, College Park, Md., Technical Report No. TR-192.
- 28 C.K. Johnson, ORTEP-II, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. Rep. No. ORNL-5138.
- 29 J. Daub, U. Erhardt und V. Trautz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2197.