

DIE KOORDINATIONSCHEMIE C=S-FUNKTIONELLER VERBINDUNGEN

VI *. REAKTIONEN AN η^1 -, η^2 - UND η^3 -DITHIOESTER-KOMPLEXEN

WOLFDIETER A. SCHENK*, DORIS RÜB und CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

The η^1 -dithioester complexes $W(CO)_4(L)(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($L = CO, P-i-Pr_3$) add PMe_3 giving the betaines $W(CO)_4(L)(SC(Me)(SMe)PMe_3)$. The uncoordinated dithioesters yield similar adducts $\bar{S}C(R)(SMe)PMe_3$ ($R = Me, Ph$) which can be alkylated to the phosphonium salts $[RC(SMe)_2PMe_3]I$. Correspondingly, reaction with *mer*- $W(CO)_3(dmpe)(\eta^2-S=C(Me)SMe)$ produces inter alia a metal-coordinated thioacylphosphonium ion. Coordinatively unsaturated metal fragments add to η^3 -dithioester complexes with formation of the binuclear compounds $(CO)_3(i-Pr_3P)W(\mu, \eta^3-S=C(Me)SMe)W(CO)_5$ and $(CO)_3(Ph_3P)Cr(\mu, \eta^3-S=C(Me)SMe)Cr(CO)_3(dppe)$, respectively. With methyl iodide the η^2 -dithioester complexes yield the cations *mer*- $[W(CO)_3(dppe)(\eta^2-MeSC(R)SMe)]^+$ ($R = Me, Ph$), whereas the η^3 derivatives give the neutral compounds $WI(CO)_3(PR_3)(\eta^2-MeSC(Me)SMe)$ ($R = i-Pr, Cy, Ph$). The η^3 -dithiocarbenium complex $WI(CO)_3(\eta^3-C(Me)(SMe)_2)$ which is formed as a side product for $R = Ph$ was characterized by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Die η^1 -Dithioester-Komplexe $W(CO)_4(L)(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($L = CO, P-i-Pr_3$) addieren PMe_3 unter Bildung der Betaine $W(CO)_4(L)(SC(Me)(SMe)PMe_3)$. Analog reagieren die freien Dithioester zu den Addukten $\bar{S}C(R)(SMe)PMe_3$ ($R = Me, Ph$), die von Methyljodid zu den Phosphoniumsalzen $[RC(SMe)_2PMe_3]I$ alkyliert werden. Eine entsprechende Umsetzung mit *mer*- $W(CO)_3(dmpe)(\eta^2-S=C(Me)SMe)$ führt u. a. zum Aufbau eines metallgebundenen Thioacylphosphoniumions. Koordinativ ungesättigte Metallfragmente werden an η^3 -Dithioester-Komplexe unter Bildung der zweikernigen Verbindungen $(CO)_3(i-Pr_3P)W(\mu, \eta^3-S=C(Me)SMe)W(CO)_5$ bzw. $(CO)_3(Ph_3P)Cr(\mu, \eta^3-S=C(Me)SMe)Cr(CO)_3(dppe)$ angelagert. Methyljodid alkyliert die η^2 -Dithioester-Komplexe zu den Kationen *mer*- $[W(CO)_3(dppe)(\eta^2-$

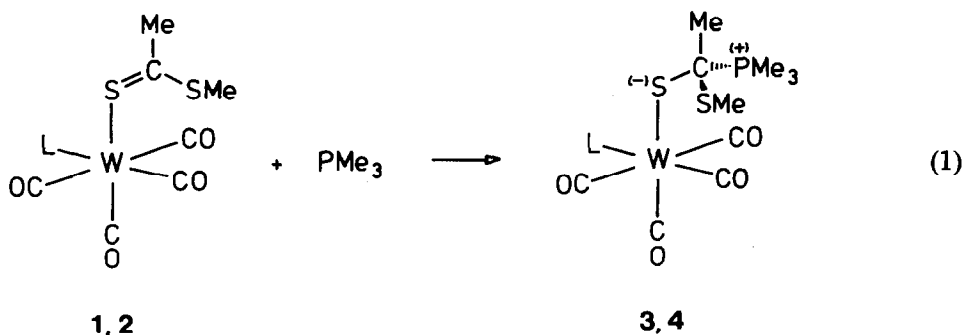
* Für Mitteilung V siehe Ref. 1.

$\text{MeSC}(\text{R})\text{SMe}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), aus den η^3 -Derivaten entstehen dagegen die Neutralverbindungen $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-MeSC}(\text{Me})\text{SMe})$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, \text{Cy}, \text{Ph}$). Der η^3 -Dithiocarbenium-Komplex $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2)$, der bei $\text{R} = \text{Ph}$ als Nebenprodukt entsteht, wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Im Zusammenhang unserer Arbeiten über die Koordinationschemie von Dithioestern [1–3] stellten wir uns die Frage, in wie weit die unterschiedlichen Bindungsweisen – $\eta^1\text{-}(\text{S})$, $\eta^2\text{-}(\text{CS})$ oder $\eta^3\text{-}(\text{SCS})$ – die Reaktivität des koordinierten Dithioesters beeinflussen würden. Im folgenden berichten wir über die Einwirkung nukleophiler und elektrophiler Reagenzien auf Komplexe von Methylthioacetat und Methylthiobenzoat. Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits in vorläufiger Form mitgeteilt [3].

Nukleophile Addition von PMe_3

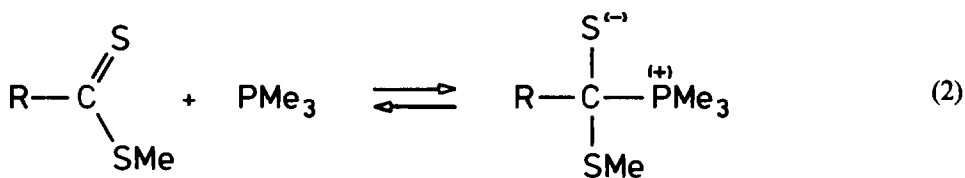
Die elektronärmeren η^1 -Dithioester-Komplexe **1** und **2** reagieren mit Trimethylphosphin überraschend glatt unter Addition am Kohlenstoff (Gl. 1). Die Ad-



$\text{L} = \text{CO}: \mathbf{1, 3}, \text{Pi-Pr}_3: \mathbf{2, 4}$

dukte **3** und **4** fallen in fast quantitativer Ausbeute als gelbe kristalline Feststoffe an. Die sehr niedrigen CO – Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 1), die schon im Bereich anionischer Komplexe [4,5] liegen, belegen die hohe Donorfähigkeit des am Metallzentrum aufgebauten Betainliganden. Beweiskräftig für die Konstitution von **3** und **4** sind vor allem die ^{31}P -NMR-Spektren: Sie zeigen die PMe_3 -Resonanz im für Phosphoniumsalze typischen Tieffeldbereich um 35 bis 40 ppm, eine P–P-Kopplung wurde bei **4** nicht gefunden, die W–P-Kopplung bei **3** ist mit 10 Hz ausserordentlich klein. Diese Daten belegen eindeutig, dass das Trimethylphosphin in der Ligandensphäre angegriffen hat und nicht am Metall. In Lösung stehen die Addukte im Gleichgewicht mit ihren Komponenten, dabei erweist sich das elektronisch und sterisch weniger belastete **3** als deutlich stabiler.

Eine analoge Adduktbildung lässt sich auch für die unkoordinierten Dithioester beobachten (Gl. 2). Während die Bildung von **6** nur spektroskopisch nachgewiesen



5,6

R = Me: 5, Ph: 6

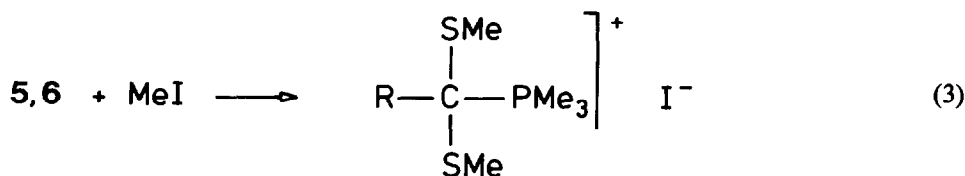
werden konnte (Tab. 1), liess sich **5** problemlos in Form farbloser Nadeln isolieren. Lösungen von **5** in den üblichen Solventien sind wegen der Reversibilität von Reaktion (2) stets durch freien Dithioester gelb gefärbt, in gesättigter CD_2Cl_2 -Lösung ist **5** laut $^1\text{H-NMR}$ zu etwa 30% in die Komponenten dissoziiert. Nach längerer Zeit entstehen noch eine Reihe weiterer Produkte, von denen bisher nur Me_3PS einwandfrei (^1H -, $^{31}\text{P-NMR}$) identifiziert werden konnte.

Bei der Addition von PMe_3 an die Dithioester entsteht am Schwefel ein neues stark nukleophiles Zentrum. Dementsprechend lassen sich **5** und **6** mit Methyljodid alkylieren (Gl. 3), wobei erwartungsgemäss neben **8** auch grössere Mengen $[\text{Me}_4\text{P}]\text{I}$ gebildet werden. **8** konnte daher nur in verunreinigter Form isoliert werden, das

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER PMe_3 -ADDUKTE

Verb. Nr.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Lösungsmittel	$^{31}\text{P-NMR}$			Lösungsmittel
			δ (ppm)	$J(\text{W-P})$	$J(\text{P-P})$	
3	2057w, 1923vs, 1879m	CH_3OH	38.5	10		CD_3OD
4	1997m, 1874s, 1860sh, 1813m	CH_2Cl_2	34.8 35.3	217		CD_2Cl_2
5 ^a	973s ($\nu(\text{CS})$)	Nujol	35.9			CD_2Cl_2
6 ^b			26.6			CD_3OD
7 ^c			46.0			CD_3OD
8			44.7			CD_3OD
10	1930s, 1835s	THF	-41.3(t) 8.1(d)	216 216	25 25	CD_2Cl_2
11b ^d	2032m, 1969m, 1907vs	CH_2Cl_2	12.9(d) ^e 21.3(dd) 42.2(d)	176 188	19 19; 7 7	CD_2Cl_2

^a $^1\text{H-NMR}$: CCH_3 1.89 (d, 17 Hz), SCH_3 2.34 (d, 1 Hz), PCH_3 1.85 (d, 12 Hz). ^b $^1\text{H-NMR}$: C_6H_5 7.5(m), SCH_3 2.00(s), PCH_3 1.95 (d, 14 Hz). ^c $^1\text{H-NMR}$: CCH_3 2.05 (d, 17 Hz), SCH_3 2.50(s), PCH_3 2.28 (d, 14 Hz). ^d $^{13}\text{C-NMR}$: CO 213.7 (s,br), 201.9(s), 195.0(s), C=S 39.3 (d, 55 Hz), $\text{CH}_3(\text{CS})$ 32.6 (d, 16 Hz), $\text{CH}_2(\text{dmpe})$ 31.3 (dd, 32 Hz, 14 Hz), 27.5 (dd, 31 Hz, 11 Hz), $\text{CH}_3(\text{dmpe})$ 17.8 (d, 32 Hz), 17.5 (d, 32 Hz), 17.3 (d, 32 Hz), 16.6 (d, 33 Hz), $\text{CH}_3(\text{PMe}_3)$ 11.6 (d, 56 Hz). ^e PF_6^- : -144.5 (sept, 710 Hz).

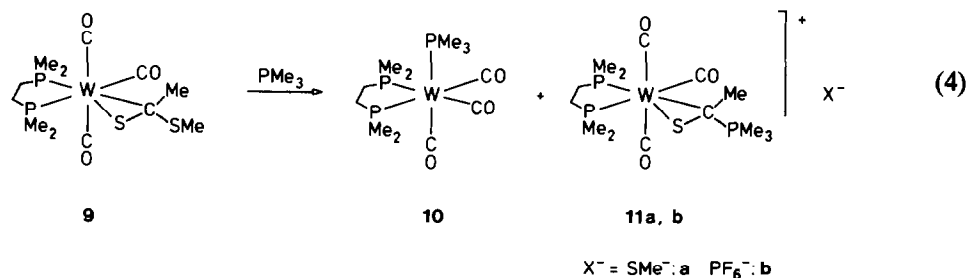


7, 8

R = Me: 7, Ph: 8

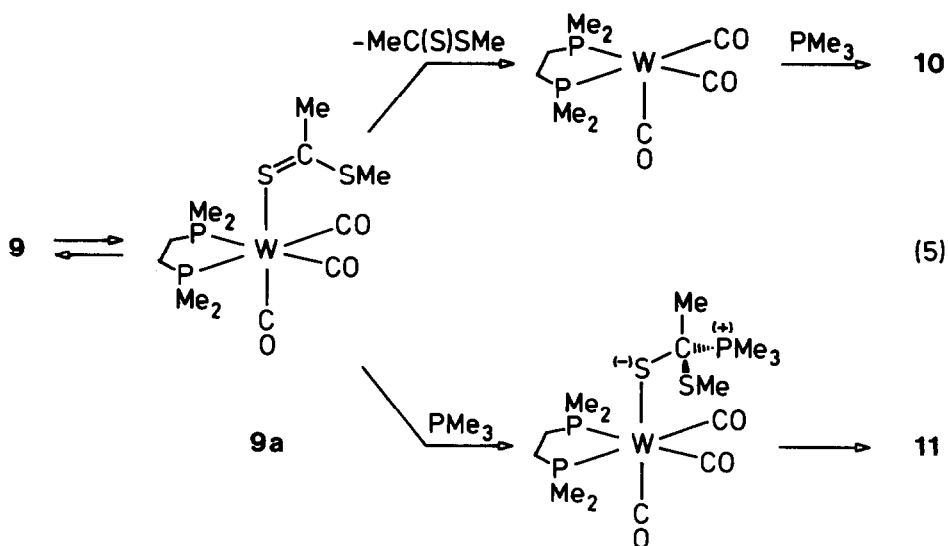
Phosphoniumsalz **7** ist eine farblose, luftstabile, in polaren organischen Solventien gut lösliche Verbindung. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **7** ähneln denen des Betains **5**, im $^{31}\text{P-NMR}$ macht sich die Alkylierung am Schwefel in einer zusätzlichen Tieffeldverschiebung bemerkbar (Tab. 1).

Vom noch elektronenreicheren η^2 -Dithioesterderivat **9** haben wir eine ähnlich glatte Addition nicht mehr erwartet. Tatsächlich verlief dessen Reaktion mit PMe_3 auch ausserordentlich langsam. Nach sechs Tagen unter Lichtausschluss entstanden im wesentlichen zwei Verbindungen (Gl. 4), von denen eine unschwer als das



Substitutionsprodukt **10** zu identifizieren war. Die zweite Komponente **11** erwies sich als ionisch, sie konnte nach Anionenaustausch als Hexafluorophosphat isoliert werden. Im $^{31}\text{P-NMR}$ findet man neben dem Septett des PF_6^- -Anions drei weitere Signalgruppen (Tab. 1). Zwei davon sind den beiden nichtäquivalenten Kernen des Chelatphosphins zuzuordnen, die sowohl untereinander als auch mit dem ^{183}W -Isotop koppeln, einer der Phosphorkerne koppelt zusätzlich mit der PMe_3 -Gruppe, deren Resonanz wieder stark tieffeldverschoben bei 42.2 ppm auftritt. Beweiskräftig für die in Gl. 4 gezeigte Thioacylphosphoniumsalz-Struktur ist letztlich das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: Die starke Hochfeldverschiebung des Acyl-Kohlenstoffs weist auf die side-on-Koordination der $\text{C}=\text{S}$ -Funktion hin, die grosse Phosphorkopplung belegt die unmittelbare Verknüpfung mit der PMe_3 -Gruppe.

Thioacylphosphine oder -phosphoniumsalze sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die Bildung von **11** erfolgte offensichtlich durch nukleophile Substitution der SMe^- -Gruppe am Komplex. Dabei greift PMe_3 wahrscheinlich nicht an der meridionalen Verbindung **9**, sondern am facialen η^1 -Isomer **9a** an, mit dem **9** im Gleichgewicht steht (Gl. 5). Dissoziation des Schwefelliganden führt zur Bildung des



Ligandenaustauschproduktes **10**, während der zu Gl. 1 analoge Angriff von PMe_3 am Kohlenstoff die Substitution der SMe -Gruppe einleitet.

Addition von Elektrophilen

Die Anlagerung weiterer Metallfragmente an η^2 -koordinierte $\text{C}=\text{S}$ -Gruppen wurde in der Vergangenheit schon an zahlreichen Beispielen belegt [6–8]. Auch die η^3 -koordinierten Dithioester sind dieser Reaktion ohne weiteres zugänglich, wie die Bildung der zweikernigen Verbindungen **13** und **15** exemplarisch zeigt (Gl. 6, 7).

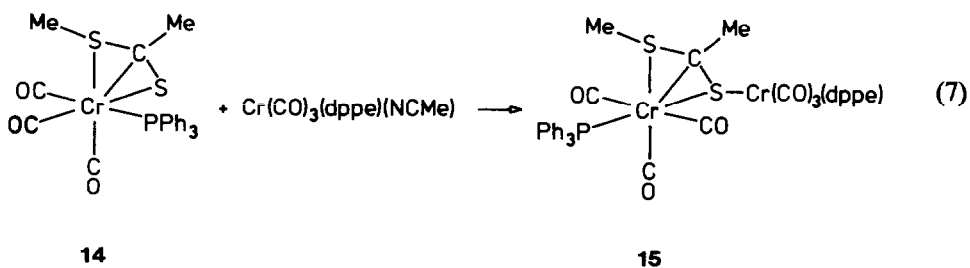
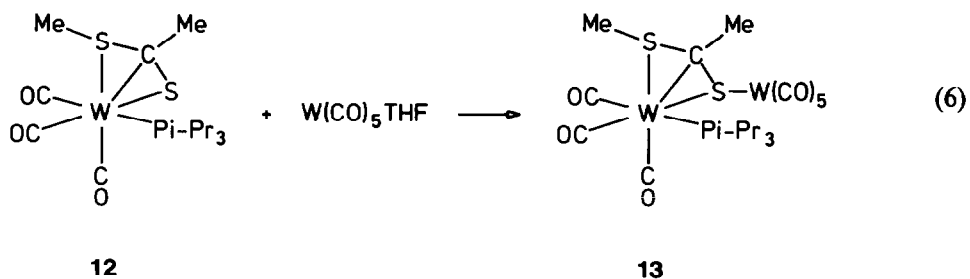


TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ZWEIKERNKOMPLEXE

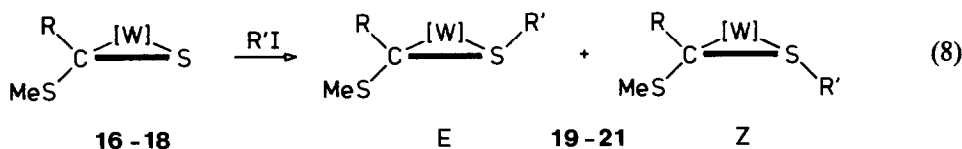
Verb. Nr.	$\nu(\text{CO})$ (THF) (cm^{-1})	^{31}P -NMR (C_6D_6) δ (ppm)	
13 ^a	1998s, 1894vs ^b 2065w, 1936vs ^c	29.1 ^f	
15	2002w, 1940sh, 1890s ^d 1928s, 1838s ^e	73.1 ^g 77.4 ^g	74.9 ^h 78.9 ^h

^a ^{13}C -NMR: $\text{CO}(\text{W}(\text{CO})_3\text{-Teil})$ 220.6 (d, 9 Hz), 220.4 (d, 10 Hz), $\text{CO}(\text{W}(\text{CO})_5\text{-Teil})$ 199.7(s), 198.3 (s), $J(\text{W-C})$ 128 Hz $\text{C}=\text{S}$ 84.0(s), CCH_3 25.2(s), SCH_3 24.0(s), $\text{CH}(i\text{-Pr}_3\text{P})$ 26.5 (d, 18 Hz), $\text{CH}_3(i\text{-Pr}_3\text{P})$ 20.4(s). ^b $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3\text{-Teil})$. ^c $\text{W}(\text{CO})_5\text{-Teil}$. ^d $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{-Teil}$. ^e $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{-Teil}$. ^f $J(\text{W-P})$ 188 Hz. ^g Hauptisomer. ^h Nebenisomer.

Den spektroskopischen Daten (Tab. 2) zufolge hat die Addition einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe an **12** keine wesentlichen Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse im η^3 -Komplextteil. In den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich daher die Resonanzen des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Restes unschwer ausmachen, die ihrerseits wiederum völlig im erwarteten Bereich liegen [9]. Die Metallierung von **12** verläuft, anders als die Alkylierung der η^2 -Dithioesterkomplexe (siehe unten), stereoselektiv. Wie die Röntgenstrukturanalyse [1] zeigt, schirmt der sperrige *i*- Pr_3P -Ligand die *endo*-Position des η^3 -SCS-Systems weitgehend ab, so dass ein Angriff der grossen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit nur in *exo*-Stellung erfolgen kann.

Im Unterschied dazu ist die Bildung von **15** mit einer Gerüstumlagerung im η^3 -Komplextteil verbunden, die sich im Infrarotspektrum deutlich zu erkennen gibt (Tab. 2). Das ^{31}P -NMR weist **15** weiterhin als 4/1-Gemisch zweier Isomere aus, die sich wahrscheinlich in der Stellung der $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})$ -Gruppe am allylartigen η^3 -Liganden unterscheiden. Diese, verglichen mit Reaktion 6, geringere Stereoselektivität legt nahe, dass **14** nicht direkt von dem sterisch stark abgeschirmten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})$ -Fragment angegriffen wird, sondern erst nach Umlagerung in das *mer*-Isomer, in dem *exo*- und *endo*-Position des SCS-Systems etwa gleich gut zugänglich sind.

Auch die Alkylierung der η^2 -gebundenen $\text{C}=\text{S}$ -Funktion ist mit zahlreichen Beispielen belegt [10–13]. Bei der Umsetzung des Dithioameisensäureester-Derivats **16** mit verschiedenen Alkylhalogeniden hatten wir die Bildung von *E*- und *Z*-isomeren Dithiocarbenium-Komplexen gefunden (Gl. 8), wobei mit zunehmender



$[\text{W}] = \text{mer-W}(\text{CO})_3(\text{dppe})$, $\text{R}' = \text{Me}$

$\text{R} = \text{H}$: **16, 19**, Me : **17, 20**, Ph : **18, 21**

Raumerfüllung der eintretenden Gruppe R' der *E*-Anteil angestiegen war [2]. Die analogen Verbindungen **17** und **18** reagieren ebenfalls bereitwillig mit Methylidid.

TABELLE 3
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DITHIOCARBENIUMION-KOMPLEXE

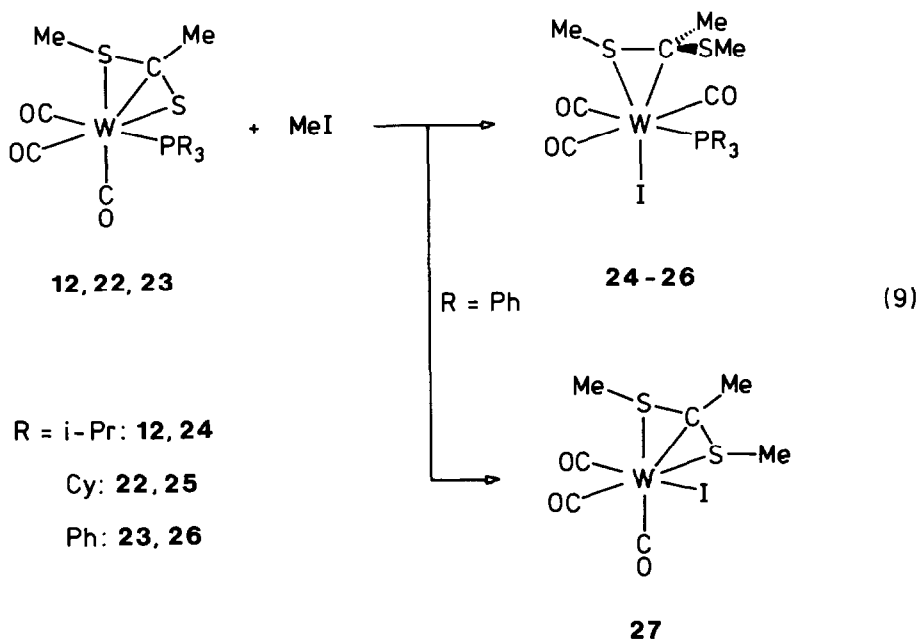
Verb. Nr.	$\nu(\text{CO})$ (THF) (cm^{-1})	^{31}P -NMR (CD_2Cl_2)			^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) $\delta(\text{WC})$ (ppm)
		δ (ppm)	$J(\text{W-P})$	$J(\text{P-P})$ (Hz)	
<i>E</i> -19 ^a	2043m, 1985m, 1920s	35.0 34.6	211 188	15	50.8 ^b
<i>Z</i> -19 ^a	2043m, 1985m, 1920s	35.5 34.6	194 207	16	
<i>E</i> -20	2031m, 1974m, 1916s	35.0 34.3		15	55.6 ^c
<i>Z</i> -20	2031m, 1974m, 1916s	35.3 33.4		16	58.8 ^c
<i>Z</i> -21	2033m, 1976m, 1924s	34.8 34.3	195 185	17	64.0 ^d
24	2010w, 1927m, 1892s	22.3	198		56.2 ^e
25	2010w, 1927m, 1889s	13.2	200		
26	2017w, 1941m, 1905s	7.9	208		
27	2021m, 1941s, 1907m				73.9 ^f

^a Lit. 2. ^b $^1J(\text{C-H})$ 182 Hz; weitere Signale: CO 207.5 (s,br), 199.4(s), 196.2(s), C_6H_5 124–138(m), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{dppe})$ 28.0–35.5(m), SCH_3 27.8 (q, $^1J(\text{C-H})$ 140 Hz), 27.6 (q, $^1J(\text{C-H})$ 140 Hz). ^c Zuordnung zu *E*- bzw. *Z*-Isomer nur unter Vorbehalt möglich; $^2J(\text{P}_{\text{trans}}-\text{C})$ 6 Hz. ^d $^2J(\text{P}_{\text{trans}}-\text{C})$ 6 Hz; weitere Signale: CO 211.9 (dd, 21 Hz, 8 Hz), 200.0(s), 195.6(s), C_6H_5 126–133(m), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{dppe})$ 27.0–30.0(m), SCH_3 21.9(s), 21.2(s). ^e Weitere Signale: CO 213.4 (d, 14 Hz), 204.4(s), 200.3(s), CCH_3 27.4(s), SCH_3 24.7(s), 23.5(s), $\text{CH}(\text{i-Pr}_3\text{P})$ 28.3 (d, 20 Hz), $\text{CH}_3(\text{i-Pr}_3\text{P})$ 19.6(s), 19.4(s). ^f Weitere Signale: CO 217.1(s), 215.2(s), 214.4(s), CCH_3 24.8(s), SCH_3 23.1(s), 15.2(s). ^1H -NMR (C_6H_6) CCH_3 1.91(s), SCH_3 1.51(s), 0.94(s).

Aus 17 erhält man *E*- und *Z*-20 etwa zu gleichen Anteilen, während aus 18 laut ^{13}C - und ^{31}P -NMR isomerenreines *Z*-21 entsteht. (Es muss an dieser Stelle betont werden, dass eine direkte Zuordnung der NMR-Spektren zu *E*- bzw. *Z*-Isomer nicht möglich ist. Wir halten es jedoch für ausgeschlossen, dass mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten an der $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung gerade das sterisch stärker belastete Isomer bevorzugt gebildet werden sollte). Bei der Reaktion von 17, das als *fac*- η^1 /*mer*- η^2 -Isomergemisch eingesetzt wurde, zeigte sich weiterhin, dass zunächst nur das η^2 -Isomer abreagiert. Die Geschwindigkeit der weiteren Umsetzung wird dann von der langsamen Einstellung des *fac*-*mer*-Gleichgewichts bestimmt.

In ihren spektroskopischen Eigenschaften (Tab. 3) schliessen sich 20 und 21 eng an 19 bzw. ihre Vorläufer 16–18 an. Die meridionale Geometrie der $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})$ -Einheit geht zweifelsfrei aus den IR- und ^{31}P -NMR-Spektren hervor. Im ^{13}C -NMR findet sich die Resonanz des zentralen Kohlenstoffatoms wieder im Bereich um 60 ppm, also gegenüber dem freien Dithiocarbeniumion [14] um ca. 185 ppm zu hohem Feld verschoben. Der Metallrest wirkt hier ähnlich stark abschirmend wie bei den η^2 -Dithioester-Derivaten [1].

Nach erfolgreicher Metallierung der η^3 -Komplexe (Gl. 6, 7) rechneten wir auch bei dieser Verbindungsgruppe mit einer glatt verlaufenden Alkylierungsreaktion. Tatsächlich erhielten wir bei Umsetzungen mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ auch spektroskopische Hinweise auf die erwünschte Reaktion, es gelang uns jedoch nicht, die sehr zersetzlichen Produkte in reiner Form zu isolieren. Mit Methyljodid setzten sich **12**, **22** und **23** dagegen bereitwillig zu Verbindungen der erwarteten Bruttozusammensetzung um (Gl. 9), diese erwiesen sich jedoch überraschend als Nichtelektrolyte.



Die meridionale Anordnung der CO-Gruppen geht aus den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren hervor (Tab. 3). Letzteres belegt auch für das i-Pr₃P-Derivat **24** die in Gl. 9 gezeigte Konstitution: Von den drei CO-Gruppen steht eine *trans* zum Phosphor ($^2J(\text{P}-\text{C})$ 14 Hz), der Dithiocarbenium-Ligand ist η^2 -gebunden (δ 56.2 ppm), die Chiralität der Verbindung führt zu diastereotopen Methylgruppen im Phosphinliganden. Damit sind **24–26** den kationischen Komplexen **19–21** eng verwandt. Ihre Bildung wird vermutlich mit der erwarteten und zu Reaktion 6 analogen Alkylierung des η^3 -Liganden eingeleitet. Am kationischen Primärprodukt greift dann jedoch das nukleophile I^- -Ion an und verdrängt eine der beiden SMe-Gruppen aus der Koordinationssphäre des Metalls. Das Auftreten des Nebenprodukts **27** bei der Alkylierung des Ph₃P-Derivats **23** belegt diese Vorstellung. Dieser Phosphinligand wird aus dem kationischen Zwischenprodukt offenbar ähnlich leicht verdrängt wie eine SMe-Gruppe. Die gezielte Synthese von **27** gelang schliesslich in einer Eintopfreaktion in Gegenwart eines Überschusses an Iodidion (Gl. 10). Die For-



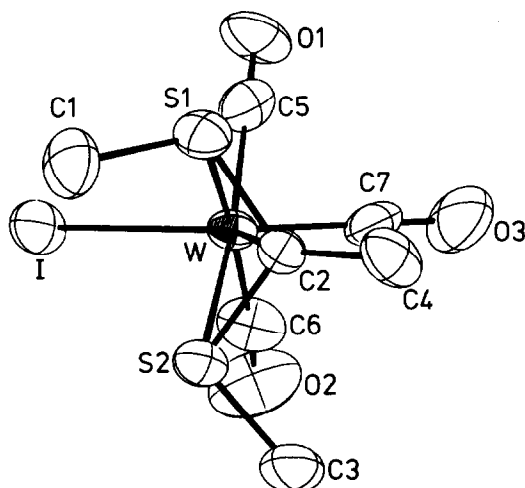


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{WI}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2)$ (27).

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (in 10^4 pm^2) VON $\text{WI}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2)$ (27)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Molekül A</i>				
W	0.8793(0)	0.8383(0)	0.1894(0)	0.0386(4)
I	1.0022(2)	1.1292(2)	0.0988(1)	0.0690(7)
S(1)	0.5799(6)	1.0080(5)	0.2763(3)	0.048(2)
S(2)	0.6206(6)	0.9180(5)	0.0358(3)	0.045(2)
O(1)	1.102(3)	0.811(2)	0.424(1)	0.08(3)
O(2)	1.171(3)	0.634(3)	0.024(2)	0.08(1)
O(3)	0.919(5)	0.457(3)	0.312(3)	0.10(2)
C(1)	0.474(3)	1.223(2)	0.194(2)	0.06(1)
C(2)	0.598(2)	0.841(2)	0.189(1)	0.05(1)
C(3)	0.630(4)	0.732(3)	-0.034(2)	0.06(1)
C(4)	0.488(3)	0.713(3)	0.228(2)	0.07(1)
C(5)	1.026(3)	0.824(2)	0.337(1)	0.05(1)
C(6)	1.071(3)	0.715(3)	0.084(1)	0.07(1)
C(7)	0.910(4)	0.599(3)	0.261(3)	0.06(1)
<i>Molekül B</i>				
W	0.8456(1)	0.3451(1)	0.6882(0)	0.0360(3)
I	0.6533(2)	0.6943(2)	0.5890(1)	0.0506(5)
S(1)	1.0829(6)	0.4224(5)	0.8002(3)	0.046(2)
S(2)	1.1334(6)	0.3307(5)	0.5621(3)	0.045(2)
O(1)	0.548(2)	0.391(2)	0.892(1)	0.065(7)
O(2)	0.633(4)	0.251(4)	0.490(2)	0.12(2)
O(3)	0.874(4)	-0.041(2)	0.806(2)	0.09(1)
C(1)	1.155(3)	0.602(3)	0.718(2)	0.07(1)
C(2)	1.143(2)	0.246(2)	0.717(1)	0.040(6)
C(3)	1.195(4)	0.130(2)	0.498(2)	0.06(1)
C(4)	1.279(3)	0.078(2)	0.775(1)	0.05(1)
C(5)	0.656(3)	0.376(2)	0.815(1)	0.05(1)
C(6)	0.711(4)	0.275(3)	0.566(2)	0.07(1)
C(7)	0.871(3)	0.102(2)	0.759(2)	0.05(1)

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE IN $W(CO)_3(\eta^3-C(Me)(SMe)_2)$ (27) (in pm, Standardabweichungen in Klammern)

	Molekül A	Molekül B	Mittelwert
W-I	281.1(1)	281.6(1)	281.3
W-S(1)	251.8(4)	252.7(4)	252.3
W-S(2)	253.3(4)	253.0(3)	253.2
W-C(2)	211.7(14)	215.8(15)	214
W-C(5)	201.7(13)	197.6(17)	200
W-C(6)	197.4(18)	201.4(16)	199
W-C(7)	191.5(21)	195.4(16)	193
C(5)-O(1)	114.2(19)	116.6(20)	115
C(6)-O(2)	113.0(25)	114.2(25)	114
C(7)-O(3)	118.0(34)	118.2(25)	118
S(1)-C(1)	179.3(16)	181.2(16)	180
S(1)-C(2)	178.2(14)	178.6(12)	178
C(2)-C(4)	151.7(20)	149.2(17)	150
S(2)-C(2)	176.6(12)	177.1(13)	177
S(2)-C(3)	180.5(19)	182.3(19)	181

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL IN $W(CO)_3(\eta^3-C(Me)(SMe)_2)$ (27) (in Grad, Standardabweichungen in Klammern)

	Molekül A	Molekül B	Mittelwert
I-W-C(7)	154.9(7)	155.7(6)	155.3
I-W-C(5)	84.8(4)	85.5(4)	85.2
I-W-C(6)	84.3(6)	86.3(6)	85.3
I-W-S(1)	96.5(1)	95.2(1)	95.9
I-W-S(2)	94.2(1)	95.0(1)	94.6
I-W-C(2)	124.1(4)	124.2(4)	124.2
C(5)-W-C(6)	103.1(7)	100.2(8)	101.6
C(5)-W-C(7)	80.1(7)	78.4(7)	79.3
C(6)-W-C(7)	79.8(11)	78.9(9)	79.3
S(1)-W-C(7)	104.0(9)	104.1(6)	104.1
S(2)-W-C(7)	106.0(6)	105.1(5)	105.6
C(2)-W-C(7)	80.9(8)	80.1(7)	80.5
S(1)-W-C(5)	92.2(5)	95.1(4)	93.7
S(1)-W-C(6)	164.8(5)	164.7(6)	164.8
S(2)-W-C(5)	162.9(5)	165.4(4)	164.2
S(2)-W-C(6)	93.8(5)	94.4(6)	94.1
S(1)-W-S(2)	71.0(1)	70.3(1)	70.7
C(1)-S(1)-C(2)	111.7(8)	108.6(8)	110.2
C(1)-S(1)-W	114.3(7)	112.8(6)	113.5
S(1)-C(2)-S(2)	111.4(8)	109.8(7)	110.6
C(2)-S(2)-C(3)	103.4(8)	101.4(7)	102.4
W-S(2)-C(3)	110.7(7)	108.5(8)	109.6
W-C(2)-C(4)	137.2(12)	136.2(12)	136.7
W-C(5)-O(1)	176.0(13)	178.3(15)	177
W-C(6)-O(2)	173.2(18)	172.9(23)	173
W-C(7)-O(3)	174.6(26)	174.9(17)	175

mulierung von **27** als η^3 -Dithiocarbeniumion-Komplex stützt sich vor allem auf das ^{13}C -NMR-Spektrum, das die Resonanz des zentralen Kohlenstoffatoms wieder tieffeldverschoben bei 73.9 ppm zeigt (Tab. 3). Die beiden SMe-Gruppen und alle drei CO-Liganden erweisen sich als nichtäquivalent, was nur durch eine auch in Lösung persistente *E,Z*-Anordnung der Substituenten am SCS-System zu erklären ist [15].

Beschreibung der Struktur von $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2)$ (**27**)

Um die spektroskopischen Befunde zu untermauern und nähere Einblicke in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde von **27** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Es wurden zwei unabhängige, zueinander spiegelbildliche Moleküle pro Elementarzelle gefunden, die sich in ihren Dimensionen nur unwesentlich unterscheiden. Figur 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls senkrecht auf die Ebene des η^3 -Dithiocarbeniumion-Liganden. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 4, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in Tab. 5 und Tab. 6 aufgeführt.

Die Ähnlichkeit mit der Struktur des η^3 -Dithioesterkomplexes **12** [1] fällt sofort ins Auge. Die Bindungswinkel am Wolfram zeigen die gleiche Abweichung von der Oktaedergeometrie, die unterschiedlichen Bindungsabstände in der $\text{W}(\text{CO})_3$ -Einheit weisen wie erwartet das Iodidion als guten Donor und den Schwefelliganden als guten Akzeptor aus. Das Dithiocarbeniumion liegt tatsächlich in der *E, Z*-Konfiguration vor, die auch für das freie Ion das Energieminimum repräsentiert [14]. Davon abgesehen ist das Molekül nahezu spiegelsymmetrisch, die W–S-, W–C- und C–S-Bindungsabstände gleichen weitgehend denen im Dithioester-Komplex **12**. Die Methylierung des zweiten Schwefelatoms bringt lediglich eine geringfügige Aufweitung seines Abstandes zum zentralen Kohlenstoffatom sowie eine leichte Öffnung der S–C–S- und S–W–S-Winkel mit sich.

Diskussion

Die hier vorgestellten Reaktionen der Dithioester-Komplexe lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Elektronenarme Verbindungen, die den Dithioester $\eta^1(\text{S})$ -gebunden enthalten, werden von der sterisch anspruchslosen weichen Base PMe_3 am Kohlenstoff nukleophil angegriffen. Diese Reaktion hat Parallelen in der Addition von Phosphinen an koordiniertes CS_2 [16], Dithioformiat [17] oder Thioxanthat [18]. Auch die freien Ester addieren PMe_3 , durch die Anlagerung eines Metallfragments wird jedoch die am Schwefel aufgebaute negative Ladung delocalisiert und die Adduktbildung begünstigt. Eine Steigerung der Elektronendichte am Metall verringert folglich die Elektrophilie des Kohlenstoffs, was einerseits den Angriff von PMe_3 erschwert, andererseits aber auch den Austritt der SMe^- -Gruppe erleichtert. Die Bildung des Thioacylphosphonium-Komplexes **11** ist darüberhinaus sicherlich auf den stabilisierenden Einfluss der elektronenreichen *mer*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})$ -Gruppierung zurückzuführen.

Elektronenreiche Verbindungen mit η^2 - oder η^3 -gebundenem Dithioester werden von Elektrophilen leicht am Schwefel der C=S-Funktion angegriffen. Die Übertragung von Elektronendichte vom Metall auf den Schwefelliganden begünstigt die Reaktion. Auf diesem Wege lassen sich am stabilisierenden Metallzentrum Dithiocarbeniumionen aufbauen. Der leichte Übergang von η^3 - zu η^2 -Koordination

unter Anlagerung des Iodidions (Gl. 9) dokumentiert den hohen Ladungsbedarf des kationischen Liganden. Ein Vergleich der Strukturen des freien Dithiocarbeniumions $[\text{PhCH}_2(\text{MeS})_2\text{C}]^+$ [14] und des η^3 -Komplexes **27** offenbart die durch die Elektronenübertragung vom Metall her bewirkte Aufweitung beider C–S-Abstände um 10 pm und rundet damit das Bild von den Bindungsverhältnissen in solchen Systemen ab.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^1H : Varian T 60, ^{13}C : Bruker WM 400, ^{31}P : Bruker WH 90, IR-Spektren: Perkin–Elmer 283. Die Synthese der Dithioesterkomplexe wurde an anderer Stelle beschrieben [1].

1. *Pentacarbonyl-(1-trimethylphosphonio-1-methylthio)-ethanthiolato-wolfram (3)*

Zu einer Lösung von 0.43 g **1** (1.0 mmol) in 5 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 0.3 ml PMe_3 (3.0 mmol). Nach Zugabe von 5 ml Hexan fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.49 g (97%), Schmp. 87–90 °C (Zers.). (Gef.: C, 25.8; H, 2.76; S, 12.8. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{PS}_2\text{W}$ ber.: C, 26.1; H, 2.99; S, 12.7%).

2. *Tetracarbonyl-(1-trimethylphosphonio-1-methylthio)-ethanthiolato-triisopropylphosphin-wolfram (4)*

Die Synthese erfolgt aus **2** wie unter 1. beschrieben. Ausbeute: 97%, hellgelbe Kristalle. (Gef.: C, 35.8; H, 5.61; S, 9.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 35.7; H, 5.68; S, 10.0%).

3. *(1-Trimethylphosphonio-1-methylthio)-ethanthiolat (5)*

Zu einer Lösung von 0.5 ml Methylthioacetat [19] (5.0 mmol) in 10 ml Methylcyclohexan gibt man 0.5 ml PMe_3 (5.0 mmol). Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.65 g (73%), farbloses Pulver, Zers. 73–90 °C. (Gef.: C, 39.5; H, 8.41; S, 36.8. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PS}_2$ ber.: C, 39.5; H, 8.29; S, 35.2%).

4. *1,1-Bis(methylthio)ethyl-trimethylphosphoniumiodid (7)*

Zu 5 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C nacheinander 0.1 ml PMe_3 (1.0 mmol), 0.1 ml Methylthioacetat [19] (1.0 mmol) und 0.5 ml Methyljodid (8.0 mmol). Man tropft 5 ml Hexan zu, filtriert den ausfallenden Niederschlag ab, wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 0.25 g (77%), farbloses Kristallpulver, Schmp. 154–158 °C (Zers.). (Gef.: C, 25.5; H, 5.53; S, 19.4. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{IPS}_2$ ber.: C, 25.9; H, 5.60; S, 19.8%).

5. *mer-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan- η^2 -thioacetyltrimethylphosphoniowolfram-hexafluorophosphat (11b)*

Eine Lösung von 1.05 g **9** (2.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird mit 1.0 ml PMe_3 (10.0 mmol) versetzt und 7 d unter Lichtausschluss stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 5 ml Ethanol aufgenommen und mit 5 ml Wasser versetzt. Dabei fällt **10** als graues Pulver aus,

das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.17 g (17%). Zum Filtrat tropft man eine Lösung von 0.5 g NH_4PF_6 (3.0 mmol) in 5 ml Wasser. Nach einiger Zeit scheiden sich leuchtend orangefarbene Kristalle ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.18 g (13%), Schmp. 142–147 °C (Zers.). (Gef.: C, 23.7; H, 3.99; S, 4.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{SW}$ ber.: C, 24.1; H, 4.04; S, 4.59%).

6. *Octacarbonyl-triisopropylphosphin- μ,η^3 -methylthioacetat-diwolfram (13)*

0.46 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (1.3 mmol) werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt. Anschliessend setzt man 0.64 g **12** (1.2 mmol) zu und engt auf 5 ml ein. Nach Zugabe von 15 ml Hexan fallen orangefarbene Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.68 g (66%), Schmp. 107–110 °C (Zers.). (Gef.: C, 28.2; H, 2.48; S, 7.52. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}_2\text{W}_2$ ber.: C, 28.0; H, 3.17; S, 7.47%).

7. *Hexacarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan-triphenylphosphin- μ,η^3 -methylthioacetat-dichrom (15)*

Eine Lösung von 0.29 g $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{NCMe})$ [20] (0.5 mmol) und 0.25 g **14** (0.5 mmol) in 6 ml THF wird 5 h bei 0 °C und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend gibt man 10 ml Ethanol zu und kühlt auf –20 °C. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.18 g (35%), violettes Kristallpulver. (Gef.: C, 60.2; H, 4.45. $\text{C}_{53}\text{H}_{45}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_2$ ber.: C, 61.3; H, 4.37%).

8. *mer-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^2 -bis(methylthio)ethyl-wolfram-hexafluorophosphat (20)*

Eine Lösung von 0.58 g **17** (als *fac- η^1 /mer- η^2* -Gemisch [1]) (0.75 mmol) in 6 ml THF wird mit 1.0 ml Methyljodid (16.0 mmol) versetzt und bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach 3 d ist auch *fac-17* vollständig umgesetzt, man filtriert ab, bringt das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand in 5 ml Ethanol auf. Hierzu gibt man eine Lösung von 0.25 g NH_4PF_6 in 10 ml Ethanol/Wasser (1/1) und lässt das Produkt langsam bei 0 °C kristallisieren. Ausbeute: 0.48 g (69%), ockergelbes Kristallpulver, Schmp. 116–120 °C (Zers.). (Gef.: C, 42.8; H, 3.36; S, 7.70. $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 42.5; H, 3.57; S, 6.88%).

9. *mer-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^2 -bis(methylthio)benzyl-wolfram-hexafluorophosphat (21)*

Die Synthese erfolgt aus **18** wie unter 8. beschrieben, jedoch in Dichlormethan als Lösungsmittel. Ausbeute: 52%, ockergelbes Kristallpulver, Zers. 142–149 °C. (Gef.: C, 44.8; H, 3.34; S, 6.93. $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 45.9; H, 3.58; S, 6.45%).

10. *mer-Tricarbonyl-triisopropylphosphin-iodo- η^2 -bis(methylthio)ethyl-wolfram (24)*

Eine Lösung von 1.44 g **12** (2.7 mmol) in 20 ml Aceton wird mit 1.0 ml Methyljodid (16.0 mmol) versetzt. Nach 24 h filtriert man, engt die Lösung auf 2 ml ein und fügt 10 ml Ether zu. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.52 g (29%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 115–120 °C (Zers.). (Gef.: C, 27.9; H, 4.48; I, 20.2; S, 9.42. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{IO}_3\text{PS}_2\text{W}$ ber.: C, 28.4; H, 4.47; I, 18.8; S, 9.48%).

11. *mer-Tricarbonyl-tricyclohexylphosphin-iodo- η^2 -bis(methylthio)ethyl-wolfram (25)*

Die Synthese erfolgt aus **22** wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 62%, hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 135–140 °C (Zers.). (Gef.: C, 37.6; H, 5.50; I, 17.6; S, 7.68. $C_{25}H_{42}IO_3PS_2W$ ber.: C, 37.7; H, 5.31; I, 15.9; S, 8.05%).

12. *mer-Tricarbonyl-triphenylphosphin-iodo- η^2 -bis(methylthio)ethyl-wolfram (26)*

Die Methylierung von **23** wird wie unter 10. beschrieben durchgeführt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand aus THF/Ether umkristallisiert. Dabei erhält man **26** als zitronengelbes Kristallpulver, Ausbeute: 15%. (Gef.: C, 38.5; H, 3.19; I, 16.0; S, 8.15. $C_{25}H_{24}IO_3PS_2W$ ber.: C, 38.6; H, 3.11; I, 16.3; S, 8.24%). Die Mutterlauge enthält im wesentlichen noch **27**, das aber aus dieser Lösung nur schwer in reiner Form isoliert werden kann.

13. *fac-Tricarbonyl-iodo- η^3 -bis(methylthio)ethyl-wolfram (27)*

Zu einer Lösung von 1.30 g Tetrabutylammoniumiodid (3.5 mmol), 0.6 ml Methylthioacetat [19] (6.0 mmol) und 2.0 ml Methyljodid (32.0 mmol) in 10 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 1.30 g $W(CO)_3(NCet)_3$ [21] (3.0 mmol). Nach 10 min wird die Lösung auf 5 ml eingengt und mit Dichlormethan über eine Kieselsäule (1 cm \varnothing , 16 cm lang) chromatographiert. Die erste orangefarbene Fraktion enthält das Produkt, das nach Eindampfen und Umkristallisieren aus 5 ml CS_2 als orangefarbenes Kristallpulver anfällt. Ausbeute: 1.1 g (71%), Schmp. 85–95 °C (Zers.). (Gef.: C, 16.3; H, 1.54; I, 22.6; S, 12.8. $C_7H_9IO_3S_2W$ ber.: C, 16.3; H, 1.76; I, 24.6; S, 12.4%).

14. *Aufklärung der Kristallstruktur von 27*

Für Diffraktometermessungen geeignete Einkristalle der Verbindung **27** liessen sich aus CS_2 gewinnen. Orientierungsaufnahmen um die kristallographischen Achsen und eine kleinste-Quadrate-Rechnung mit 23 zentrierten Reflexen eines Einkristallbruchstücks im Bereich von $2\theta = 17$ – 24° ergaben eine trikline Elementarzelle mit a 7.532(2), b 8.111(3), c 11.378(3) Å, α 80.05(3), β 87.48(2) und γ 72.17(2)° (V 651.7 Å³), die Raum für 2 Moleküle bietet ($Z = 2$).

Im Bereich von $2\theta = 5$ – 52° wurde eine Hälfte der Reflexionssphäre vermessen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung, $\Delta\omega = 1.2^\circ$, Kristallabmessungen ca. $0.5 \times 0.5 \times 1.0$ mm³, ρ_{calc} 2.63 mg/mm³). Von den 2769 Intensitäten waren 2561 symmetrieunabhängig und 2520 als beobachtet klassifiziert ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$). Auf der Grundlage der Ψ -Abtastungen von 20 Reflexen wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen (μ_{Mo} 12.06 mm⁻¹), wobei der Korrekturfaktor von 0.4–1.0 variierte. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm MULTAN 78 [22]) in der Raumgruppe $P1$ (Nr. 1). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen berechnet (C–H-Abstand 1.08 Å). Die Verfeinerung des Strukturmodells über mehrere least-squares-Zyklen (Programm SHELX 76 [23]) mit 270 Parametern und 2552 Reflexen (Einheitsgewichte) führte zu einem R -Wert von $R = 0.041$ ($R_w = 0.043$). Die resultierenden Atomkoordinaten sind in Tab. 4, eine Auswahl der interatomaren Abstände und Winkel in Tab. 5 und Tab. 6 aufgeführt. Die abschließende Differenzfouriersynthese enthielt nur Maxima < 1.7 e/Å³, wobei diejenigen mit > 0.8 e/Å³ in der unmittelbaren Umgebung der Wolfram- und Jodatome auftraten und vermutlich auf Mängel der Absorptionskorrektur zurückzuführen

sind. Figur 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls und das Numerierungsschema der Atome. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierete Atomfaktoren für ungeladene Atome verwendet [24] unter Berücksichtigung anomaler Dispersion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52304, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk, D. Rüb und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 287.
- 2 W.A. Schenk und T. Schwietzke, *Organometallics*, 2 (1983) 1905.
- 3 W.A. Schenk, D. Rüb und Ch. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 967; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 971.
- 4 E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 5 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 253.
- 6 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 7 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C21.
- 8 Zu Komplexen mit verbrückender C=S-Einheit siehe auch Lit. [24–32] der vorstehenden Arbeit.
- 9 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132, und dort zitierte Literatur.
- 10 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 901; *idem*, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 73.
- 11 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; *idem*, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4229; H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *ibid.*, 118 (1985) 873.
- 12 D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelman und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93.
- 13 D. Touchard, P.H. Dixneuf, R.D. Adams und B.E. Segmüller, *Organometallics*, 3 (1984) 640.
- 14 L. Hevesi, S. Desauvage, B. Georges, G. Evrard, P. Blanpain, A. Michel, S. Harkema und G.J. van Hummel, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3784.
- 15 In der analogen Verbindung $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{SMe})_2](\text{BF}_4)_2$ sind dagegen beide SMe-Gruppen äquivalent: F.R. Kreissl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 16 C. Bianchini, A. Meli und G. Scapacci, *Organometallics*, 2 (1983) 1834; C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C13; *idem*, *ibid.*, 270 (1984) 251.
- 17 F.W. Einstein, E. Enwall, N. Flitcroft und J.M. Leach, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 885; C. Bianchini, A. Meli, F. Nuzzi und P. Dapporto, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1982) 245.
- 18 C. Bianchini und A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2419.
- 19 J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92 (1973) 601.
- 20 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2615.
- 21 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 692.
- 22 P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Leclercq, M.M. Woolfson, University of York, England 1978, unveröffentlicht.
- 23 G.M. Sheldrick, 1976, unveröffentlicht.
- 24 D.T. Cromer, J.T. Waber, *Int. Tables for X-ray-crystallography*, Vol. 4, pp. 99–101, Kynoch Press, Birmingham, 1974.