

*Journal of Organometallic Chemistry*, 248 (1983) 205–220  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## KOORDINATIONSCHEMIE FUNKTIONELLER PHOSPHORYLIDE

### VI \*. KOMPLEXCHEMISCHE, IR- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN 2-CYAN-2-TRIPHENYLPHOSPHORANYLIDEN-DITHIOESSIGSÄURE UND IHREN ALKYLESTERN

U. KUNZE\*, R. MERKEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

und M. MOLL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Dezember 1982)

#### Summary

The IR and NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) spectra of 2-cyano-2-triphenylphosphoranylidene dithioacetic acid and some alkyl esters are described. Besides  $\nu(\text{CN})$  at  $2160\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$ , an intense IR absorption band between  $1300$  and  $1340\text{ cm}^{-1}$  with a high  $\nu(\text{CS})$  share is observed for all  $\alpha$ -cyanodithiocarboxylic derivatives. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra show a large shielding of  $\delta(\text{C}(1))$ , phenyl) like in arylphosphonium cations and a high  $^1J(\text{PC})$  value for the ylide carbon signal which is shifted downfield ca. 65 ppm compared to cyanomethylenephosphorane. By treatment of the  $\alpha$ -cyanodithioacetic acid (LH) or the lithium salt (LLi) with carbonylmetal halides, the chelate complexes *cis*-(CO) $_4$ MnL, *fac*-(CO) $_3$ (PPh $_3$ )MnL and [*fac*-(CO) $_3$ Re( $\mu$ -L)] $_2$  are obtained. The alkyl esters (LR) are weak neutral ligands which form monocoordinated pentacarbonyl complexes, (CO) $_5$ W(LR), with irradiated W(CO) $_6$ . The coordination site of the ligand is discussed on the basis of the IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

#### Zusammenfassung

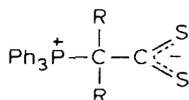
Die IR- und NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) von 2-Cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioessigsäure und einigen Alkylestern werden beschrieben. Für alle  $\alpha$ -Cyandithiocarboxyl-Derivate ist neben  $\nu(\text{CN})$  bei  $2160\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$  eine intensive IR-Absorptionsbande zwischen  $1300$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$  mit hohem  $\nu(\text{CS})$ -Anteil zu beobachten. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen eine starke Abschirmung von  $\delta(\text{C}(1))$ ,

\* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

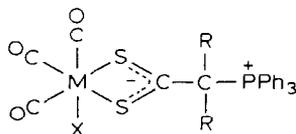
Phenyl) wie in Arylphosphonium-Kationen und einen hohen  $^1J(\text{PC})$ -Wert für das Ylid-Kohlenstoffsignal, das im Vergleich zu Cyanmethylenphosphoran um ca. 65 ppm nach tiefem Feld verschoben ist. Durch Umsetzung der  $\alpha$ -Cyandithioessigsäure (LH) oder des Lithiumsalzes (LLi) mit Carbonylmetallhalogeniden erhält man die Chelatkomplexe *cis*-(CO)<sub>4</sub>MnL, *fac*-(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)MnL und [*fac*-(CO)<sub>3</sub>Re( $\mu$ -L)]<sub>2</sub>. Die Alkylester (LR) wirken als schwache Neutralliganden, die mit photochemisch aktiviertem W(CO)<sub>6</sub> einzählig koordinierte Pentacarbonylkomplexe, (CO)<sub>5</sub>W(LR), bilden. Die Koordinationsstelle des Liganden wird an Hand der IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren diskutiert.

## Einleitung

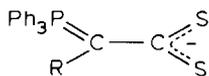
Bei unseren Untersuchungen zur Koordinationschemie von Phosphorylid-CS<sub>2</sub>-Additionsprodukten hatten wir gefunden, dass die neutralen Phosphonio-alkandithiocarboxylate ("Phosphonium-Betaine") (I) mit Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden die lichtempfindlichen *fac*-Tricarbonylhalogen-Komplexe (II) mit labiler P-C-Bindung bilden [2], die bei Lichteinwirkung Bis(alkyliden)-1,2,4-trithiolan als Abbauprodukt liefern [2-4]. Die anionischen Phosphoranyliden-alkandithiocarboxylate (III) ergeben vorzugsweise *cis*-Tetracarbonyl-Chelatkomplexe (IV), die nicht vollständig charakterisiert werden konnten [3].



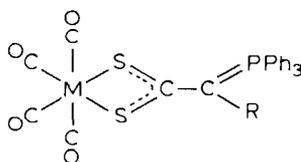
(I)



(II)



(III)



(IV)

(M = Mn, Re)

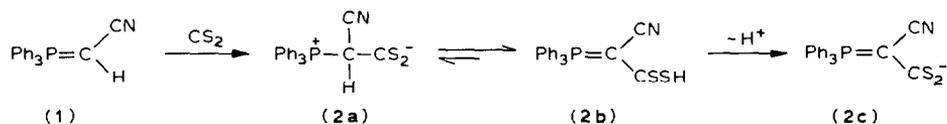
Wir haben deshalb unsere Untersuchungen mit dem stabilisierten Ylid Cyanmethylenphosphoran [5] fortgesetzt und berichten in dieser Arbeit über die Komplexbildung der entsprechenden  $\alpha$ -Cyandithiocarbonsäure und einiger Alkylester. Von besonderer Bedeutung erscheinen uns dabei <sup>13</sup>C-NMR-Messungen, die Aussagen über den elektronischen Einfluss des Cyan-Substituenten auf das Ylid-System erlauben.

## Ergebnisse und Diskussion

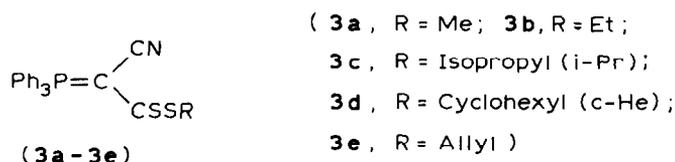
### *Darstellung und Eigenschaften der $\alpha$ -Cyan-phosphoranylidendithioessigester*

Pappas und Gancher [5] fanden bereits 1966, dass Cyanmethylenphosphoran (1)

[6] mit Kohlenstoffdisulfid eine stabile Additionsverbindung (**2**) eingeht, die bevorzugt in der tautomeren Dithiocarbonsäure-Form **2b** vorliegt. Wegen der verringerten Basizität von **1** findet keine spontane Deprotonierung zum Phosphonium-Salz statt [7]. Das Anion **2c** entsteht erst durch Zusatz einer Hilfsbase, z.B. Triethylamin.



Die Dithiocarbonsäure **2b** ist im IR-Spektrum durch  $\nu(\text{SH})$  bei  $2539\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{CN})$  bei  $2188$  und  $2160\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Die Ursache der Aufspaltung von  $\nu(\text{CN})$  ist unklar; die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergeben keinen eindeutigen Hinweis auf die tautomere Betain-Form **2a**. Durch Umsetzung von **2b** mit Alkylhalogeniden entstehen die Dithiocarbonsäureester **3a–3e** als gelbe Feststoffe. Die Ausbeute wird durch Verwendung des Triethylammoniumsalzes von **2c** meist verbessert. **3a–3e** lassen sich aus Ethylacetat umkristallisieren und schmelzen im Bereich  $160\text{--}220^\circ\text{C}$  unter Zersetzung. Die Allylverbindung **3e** konnte nicht in reiner Form erhalten werden.



Charakteristisch für sämtliche Dithiocarbonsäurederivate des Cyanmethylenphosphorans **1** ist eine sehr intensive, breite IR-Absorption im Bereich  $1300\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung erscheint problematisch, weil in allen bekannten Dithiocarboxylato-Komplexen selbst unter Berücksichtigung von Schwingungskopplungen [8] die antisymmetrische  $\text{CS}_2$ -Valenzschwingung maximal bei  $1250\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$  absorbiert [9,10]. Elektronegative Substituenten bewirken dabei eine kurzweilige Verschiebung der CS-Absorptionen. Wir hatten deshalb früher  $\nu_a(\text{CS}_2)$  in Trifluordithioessigsäure aufgrund der geringen Intensität im Raman-Spektrum bei  $1253\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet [11].

Mattes et al. [8] haben darauf hingewiesen, dass in Aryldithiocarboxylaten starke Kopplungen zwischen den aromatischen Substituentenschwingungen und den CS-Absorptionen auftreten. Der kurzweiligen, intensiven Absorptionsbande oberhalb

TABELLE 1

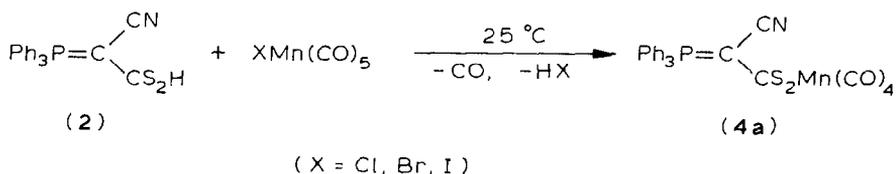
IR-FREQUENZEN DER DITHIOCARBONSÄURE **2** UND ALKYLESTER **3a–3e**,  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CN})\text{CSSR}$  (fest, KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )

	<b>2b</b> R = H	<b>3a</b> R = Me	<b>3b</b> R = Et	<b>3c</b> R = i-Pr	<b>3d</b> R = c-He	<b>3e</b> R = Allyl
$\nu(\text{SH})$	2539w					
$\nu(\text{CN})$	2180m 2165m	2167s	2175s	2172s	2171s	2169s
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CS})$	1332vs	1319vs	1318vs	1309vs	1309vs	1321vs

1200  $\text{cm}^{-1}$  kommt demnach überwiegend  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Charakter zu. Berücksichtigt man, dass es sich im vorliegenden Fall um ein mesomeriefähiges System mit dem elektronegativen CN-Substituenten handelt, wäre eine kurzweilige Verschiebung dieser Bande über 1300  $\text{cm}^{-1}$  nicht auszuschließen. Da im üblicherweise für Dithiocarbonsäureester zu erwartenden  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bereich um 1050  $\text{cm}^{-1}$  [12] keine charakteristische Bande beobachtet wird, nehmen wir an, dass die fragliche Absorption einen beträchtlichen  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Anteil enthält.

#### Komplexbildung von $\alpha$ -Cyan-phosphoranylidendithioacetat

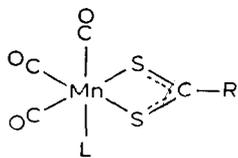
Bei der Umsetzung der Dithiocarbonsäure **2** mit Pentacarbonylmanganhalogeniden in THF-Lösung erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethylacetat den gelben *cis*-Tetracarbonylkomplex **4a**:



Die Ausbeute an **4a** nimmt in der Reihe Cl > Br > I stark ab. **4a** entsteht auch aus dimerem Tetracarbonylmanganchlorid in kürzerer Reaktionszeit. Der Zusatz von Triethylamin ist nicht erforderlich.

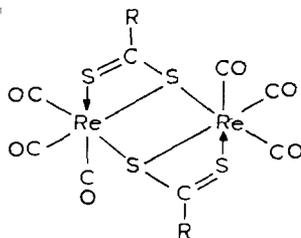
Während die Substitution von **4a** mit Triphenylphosphin zu keinem einheitlichen Produkt führt, entsteht der gewünschte *fac*-Tricarbonylkomplex **4b** in guter Ausbeute durch direkte Umsetzung von **2** mit *cis*-Tetracarbonyl(triphenylphosphin)-manganchlorid. **4b** ist wesentlich lichtempfindlicher als der Tetracarbonylkomplex **4a**.

Die Umsetzung der Säure **2** mit Carbonylrheniumhalogeniden bereitet Schwierigkeiten. Mit  $\text{ClRe}(\text{CO})_5$  und  $[\text{ClRe}(\text{CO})_4]_2$  erfolgt selbst in siedendem THF keine merkliche Reaktion. Auch die Umsetzung des Triethylammoniumsalzes von **2** verläuft uneinheitlich. Erst durch Anwendung des Lithiumsalzes oder besser des Trimethylsilylestere lässt sich ein *fac*-Tricarbonylkomplex isolieren. Die spektroskopischen und analytischen Daten sprechen für eine dimere Verbindung **5** mit verbrückendem Dithiocarboxylat-Liganden [13,14].

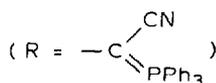


( **4a**, L = CO ;

**4b**, L = PPh<sub>3</sub> )



( **5** )

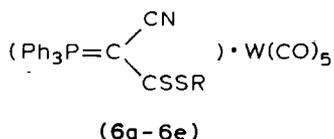


Die IR-Spektren der Komplexe **4a**, **4b** und **5** (Tab. 2) zeigen im Carbonylbereich das erwartete Absorptionsmuster für die *cis*-Tetracarbonyl- bzw. *fac*-Tricarbonylstufe. Das Auftreten von nur zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im Spektrum von **5** ( $C_{3v}$ -Lokalsymmetrie,  $A_1 + E$ ) ist typisch für zweikernige Rheniumtricarbonyl-Komplexe [14].  $\nu(\text{CN})$  erscheint lagekonstant um  $2180 \text{ cm}^{-1}$ . Die oben diskutierte Kombinationsschwingung im mittleren Infrarot absorbiert im Spektrum von **4a** bei gleicher Frequenz wie im Liganden **2**; die Phosphinsubstitution in **4b** bewirkt eine langwellige Verschiebung [10].

In den  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Metallkomplexe **4a**, **4b** und **5** tritt das Singulett des ylidischen Phosphoratoms bei  $\delta$  14–16 ppm auf (Tab. 3). Dies bedeutet praktisch keine Änderung gegenüber der freien Säure **2** ( $\delta$  14 ppm) und anderen Derivaten ( $\delta$  13–15 ppm). In der  $\text{PPh}_3$ -substituierten Verbindung **4b** findet man für den direkt an das Metall gebundenen Phosphor ein relativ breites Resonanzsignal bei  $\delta$  57 ppm. Die Tieffeldverschiebung ist für eine Mangan-Phosphor-Koordination charakteristisch [15–17].

#### Komplexbildung der $\alpha$ -Cyandithiocarbonsäureester

Über das Koordinationsverhalten organischer Dithiocarbonsäureester ist in der Literatur wenig bekannt [9]. Wir versuchten deshalb, die Dithioessigester **3a–3e** mit photochemisch aktivierten Metallcarbonylen umzusetzen. Wegen der leichten Dissoziation der entstehenden Neutralkomplexe verliefen die meisten Umsetzungen ergebnislos. Nur mit dem  $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ -Addukt entstehen in einer Dunkelreaktion die Pentacarbonylkomplexe **6a–6e** mit einzähnig koordiniertem Neutralliganden, die im festen Zustand luftstabil sind.



- ( **6a**, R = Me; **6b**, R = Et;  
**6c**, R = Isopropyl (i-Pr);  
**6d**, R = Cyclohexyl (c-Hex);  
**6e**, R = Allyl )

Kürzlich erschien eine Mitteilung über zweikernige Eisentricarbonyl-Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-RCS}_2\text{Me})$ , die Dithiocarbonsäure-methylester als Brückenligand enthalten [18]. Die Struktur wurde für das Thiophenderivat (R =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ ) röntgenographisch bestimmt. Um für beide Eisenatome die Edelgaskonfiguration zu erreichen, muss der Ligand formal als Sechselektronen-Donor wirken [19]. Auch die Umsetzung des Methylesters **3a** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  führt zu einem Zweikern-Komplex **7**, dessen analytische Daten mit der analogen Zusammensetzung vereinbar sind.

Die charakteristische Kombinationsbande im mittleren IR-Bereich erscheint bei den Wolframkomplexen **6a–6e** im Vergleich zu den freien Liganden **3a–3e** langwellig verschoben und erreicht Werte knapp unter  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Die Koordinationsverschiebung könnte als weiterer Hinweis auf den erheblichen  $\nu(\text{CS})$ -Anteil dieser Bande angesehen werden, da der CS-Bindungsgrad im Komplex reduziert ist. Entsprechend erfahren die  $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen eine kurzweilige Verschiebung um etwa  $20 \text{ cm}^{-1}$  wie sie in Nitrilkomplexen beobachtet wurde [20]. Eine koordinative Wechselwirkung der CN-Gruppe ist daher nicht auszuschließen (vgl. Abschnitt 4). Die Frequenzverschiebung kann aber auch indirekt durch die geringere Rückbindung im Komplex bedingt sein.

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER METALLKOMPLEXE **4a**, **4b**, **5**, **6a-6e**

	<b>4a</b> M = Mn	<b>4b</b> M = Mn	<b>5</b> M = Re	<b>6a</b> R = Me	<b>6b</b> R = Et	<b>6c</b> R = i-Pr	<b>6d</b> R = c-He	<b>6e</b> R = Allyl
(fest, KBr)								
$\nu(\text{CN})$	2186w	2175w	2177m	2196w	2200vw	2190w	2191w	2188w
$\nu(\text{CO})$	2080m	2008vs	2005s	2068s	2069s	2069w-m	2069m	2070m
	1996vs	1932s	–	1974m	1975m	1973s	1978m	1978m-s
	1987vs	1892vs	1885vs	1936vs	1929vs	1933vs	1935sh	1934vs
	1940s			1910vs	1912vs	1908vs	1915vs	1910vs
				1885vs	1883s	1881vs	1884s	1883s
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CS})$	1335m-s	1308s	1315m	1298s	1296s	1298s	1288m	1297s
(Lsg. $\text{CHCl}_3$ )								
$\nu(\text{CN})$	2183w	2181w	2181w	2198w	2200vw	2197w	2191vw	2193s
$\nu(\text{CO})$	2082m	2018vs	2009vs	2071w	2072w	2072m	2069w	2070w
	2003vs	1946s	–	1980w	1979w	1979s	1975w	1976w
	1988s	1902m-s	1890vs	1933vs	1934s	1936vs	1925vs	1932vs
	1946m-s			1895m	1895m	1894s	1889m	1893m

TABELLE 3

$^1\text{H}$ - UND  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER ALKYLESTER **3a–3d** UND METALLKOMPLEXE **4a, 4b, 5, 6a–6e** ( $\delta$ -Werte (ppm), Kopplungskonstanten  $|^3J(\text{HH})|$  (Hz) in Klammern)

$^1\text{H}$ -NMR (Lsg. $\text{CDCl}_3$ , int. Standard TMS)		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>a</sup> (Lsg. THF, ext. Standard 85% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ )		
Ester	Komplexe <sup>b</sup>			
<b>3a</b> R = Me	2.55 (s) ( $\text{CH}_3$ )	<b>6a</b> 2.59 (s)	<b>3a</b> 13.9 <b>6a</b> 15.4 <sup>c</sup>	12.8 <sup>b,d</sup>
<b>3b</b> R = Et	1.30 (t) ( $\text{CH}_3$ ) (7.3) 3.19 (q) ( $\text{CH}_2$ ) (7.4)	<b>6b</b> 1.32 (t) (7.4) 3.20 (q) (7.0)	<b>3b</b> 13.8 <b>6b</b>	12.9 <sup>b</sup>
<b>3c</b> R = i-Pr	1.35 (d) ( $\text{CH}_3$ ) (7.0) 3.91 (sep) (CH) (6.9)	<b>6c</b> 1.39 (d) (6.7) 3.92 (sep) (6.8)	<b>3c</b> 12.9 <b>6c</b> 14.7 <sup>c</sup>	12.8 <sup>b,d</sup>
<b>3d</b> R = c-Hex	1.5 (mc) ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )	<b>6d</b> 1.5 (mc)	<b>3d</b> 13.0 <b>6d</b> 13.1	
<b>3e</b> R = Allyl	–	<b>6e</b> 3.91 (d) ( $\text{CH}_2$ ) (6.7)	<b>3e</b> – <b>6e</b>	13.2 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  14.0 (**2b**); 14.2 (**4a**); 57 (br,  $\text{PPh}_3$ ), 15.8 (**4b**, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 14.2 (**5**) ppm.

<sup>b</sup> Tieftemperaturmessung,  $T$  248 K. <sup>c</sup> Lsg.  $\text{CHCl}_3$ . <sup>d</sup> Lsg.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Für die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Stufe der Wolframkomplexe **6a–6e** sind unter Annahme einer  $\text{C}_{4v}$ -Lokalsymmetrie drei IR-aktive Übergänge ( $2\text{A}_1 + \text{E}$ ) und eine ramanaktive Bande ( $\text{B}_1$ ) zu erwarten. Die entartete und die axiale  $\text{A}_1$ -Schwingungsbande fallen häufig zusammen. In den Lösungsmittelspektren beobachtet man mit geringer Intensität auch die verbotene  $\text{B}_1$ -Absorption. Die Festkörperspektren sind meist bandenreicher.

Das temperatur- und solvensabhängige SH-Signal der Dithiocarbonsäure **2b** erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  5.1–5.4 ppm. Es gibt keinen eindeutigen Hinweis auf ein Gleichgewicht mit der tautomeren Betain-Form **2a**. Von den Estern erhält man für die Methyl-, Ethyl- und Isopropylverbindung **3a–3c** temperaturunabhängige Spektren, die keinen Hinweis auf mögliche Stereoisomere liefern. Nach Literaturangaben [7] ist die Z-Konfiguration bevorzugt.



Gut aufgelöste  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der entsprechenden Pentacarbonylwolfram-Komplexe **6a–6e** sind bei  $-25^\circ\text{C}$  erhältlich. In den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten unterscheiden sich die Komplexe nur wenig von den freien Liganden. Im Falle des Allylester-Komplexes **6e** tritt das Dublett der S-Methylen-Gruppe bei  $\delta$  3.91 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(\text{CH})$  6.7 Hz auf; die übrigen Signale sind Multipletts höherer Ordnung. Bei allen Metallkomplexen stimmt das gefundene Integrationsverhältnis gut mit den berechneten Werten überein.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Ester **3a–3d** beobachtet man bei tiefem Feld je ein Singulett bei  $\delta$  13–14 ppm. Diese Werte sind mit denen anderer mesomeriestabiler Phosphorylide vergleichbar [21]. In den Spektren der entsprechenden

TABELLE 4

$^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ )-NMR-SPEKTREN VON  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHMe}_2]^+ \text{I}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CN}$  (1)),  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{CS}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}$  (2),  $\text{Me}$  (3a),  $\text{Et}$  (3b),  $i\text{-Pr}$  (3c),  $n\text{-He}$  (3d)),  $\text{Mn}(\text{CO})_4$  (4a),  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  (4b) UND  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{CS}_2\text{R}\cdot\text{W}(\text{CO})_5$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (6a),  $\text{Et}$  (6b),  $n\text{-He}$  (6d) (Lsg.  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$  im Verhältnis 3/1-5/1; int. TMS-Standard;  $\delta$  (ppm),  $|J|$  (Hz)). Die angegebenen  $|^1J(\text{CH})|$ -Werte wurden nicht entkoppelt  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entnommen.

Verbindung	CS ( $^2J(\text{PC})$ )	CN ( $^2J(\text{PC})$ )	P( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $_3$	C(4) <sup>a</sup>			PC ( $^1J(\text{PC})$ )	C(Alkyl)
				C(1) ( $^1J(\text{PC})$ )	C(2)/C(6) ( $^2J(\text{PC})$ )	C(3)/C(5) ( $^2J(\text{PC})$ )		
$\text{Ph}_3\text{P}$ [21]				137.2 (12)	133.6 (20)	128.4 (7)	128.5	
$[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHMe}_2]^+ \text{I}^-$ <sup>b</sup>				115.8 (83)	132.0 (7)	128.8 (8) (10)	133.3	19.7 (46)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ [21]				135.0 (85)	132.5 (9)	128.6 (12)	130.9	-5.3 (100)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ [21] <sup>c</sup>				130.7 (85)	133.3 (9)	129.1 (12)	131.7	27.9 (127)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{H}$ (1)		128.0 <sup>d</sup>		125.6 (92)	131.5 (6)	128.0 (10)	133.4	-2.7 (134)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{CSSH}$ (2)	200.0 (9)			119.9 (95)	132.1 (°)	127.8 (11)	130.5	62.7 (142)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{CSSR}$								
$\text{R} = \text{Me}$ (3a)	207.6 (10)			121.4 (95)	132.4 (10)	127.6 (14)	130.9	62.5 (145)
$\text{R} = \text{Et}$ (3b)	204.9 (10)			120.3 (94)	131.7 (°)	127.4 (14)	131.4	62.1 (140)
$\text{R} = i\text{-Pr}$ (3c)	206.7 (8)			121.7 (97)	132.5 (7)	127.8 (11)	132.5	62.8 (142)
					( $^1J(\text{CH})$ )164	( $^1J(\text{CH})$ )156	( $^1J(\text{CH})$ )164	
								17.1 ( $\text{CH}_3$ )
								28.5 ( $\text{CH}_2$ )
								13.8 ( $\text{CH}_3$ )
								38.9 ( $\text{CH}$ )
								22.0 ( $\text{CH}_3$ )
								( $^1J(\text{CH})$ )130

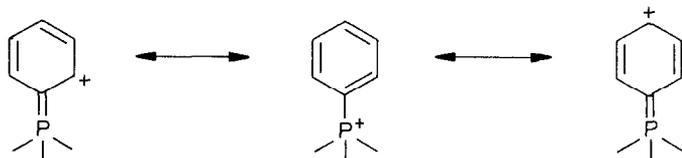


Wolframkomplexe **6a–6e** ist das  $^{31}\text{P}$ -Signal stark lösungsmittelabhängig. Während in  $\text{CHCl}_3$  jeweils ein Singulett bei  $\delta$  15 ppm erscheint, wird dieses Signal in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF um ca. 2 ppm nach höherem Feld verschoben. Bei den Wolframkomplexen mit grösseren Alkylresten treten in den chemischen Verschiebungen keine Unterschiede zu den freien Liganden auf. Daneben findet man häufig noch weitere Peaks, die auf Zersetzung zurückzuführen sind.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen

$^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an den leicht zugänglichen, stabilisierten  $\alpha$ -Cyan-Yliden und ihren Derivaten erschienen uns im Vergleich zu früheren Veröffentlichungen [21] von grundsätzlicher Bedeutung. Dabei sind vor allem der Einfluss des CN-Substituenten und die Auswirkung der  $\text{CS}_2$ -Addition auf das P–C–Ylid-Bindungssystem von Interesse.

Charakteristisch für Phosphonium-Salze ist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Phenyl-C(1)-Signale um etwa 20 ppm gegenüber Triphenylphosphin [21], verbunden mit einer starken Zunahme der direkten Kopplungskonstante  $^1J(\text{PC})$  und einer Entschirmung des  $p$ -ständigen C(4)-Atoms. Für Anilinium-Salze findet man eine wesentlich geringere Hochfeldverschiebung des C(1)-Signals bezogen auf die neutralen Aniline und eine kleinere  $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante [22]. Der Unterschied liegt wohl hauptsächlich in der Fähigkeit des Phosphors zur Oktetterweiterung begründet, die eine Ladungsdelokalisation im Sinne der mesomeren Grenzformen ermöglicht. Dadurch tritt eine partielle Verschiebung der positiven



Ladung auf die  $o$ - und  $p$ -ständigen C-Atome ein, die entsprechend entschirmt werden. Die erhöhte Elektronendichte der P–C-Bindung bewirkt eine Zunahme der Kopplungskonstante  $^1J(\text{P–C}(1))$ . Bei den Phosphoryliden, in denen der Phosphor zwar positiv polarisiert vorliegt, aber keine ganze Nettoladung trägt, ist die diamagnetische Verschiebung von  $\delta(\text{C}(1))$  wesentlich geringer.

Chemische Verschiebung und P–C-Kopplungskonstante des Ylid-Kohlenstoffs von Phosphoryliden sind stark substituentenabhängig. Elektronenziehende und mesomeriefähige Substituenten verringern die Ladungsdichte des carbanionischen C-Atoms und führen zu einer Stabilisierung des Ylids. Wegen der  $sp^2$ -Hybridisierung des Ylid-Kohlenstoffs nimmt  $^1J(\text{PC})$  gegenüber den Phosphonium-Salzen zu. Elektronegative Reste wie CN bewirken eine weitere Zunahme von  $^1J(\text{PC})$  und  $^1J(\text{CH})$  durch Erhöhung des  $s$ -Anteils der P=C Bindung [23]. Die chemische Verschiebung des Ylid-Kohlenstoffs ist nicht ohne weiteres vorauszusagen wie der Vergleich von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{H}$  (**1**) mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  zeigt [21]. Die C-Phenylgruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung des Ylid-Signals durch Delokalisation der Elektronendichte. Innerhalb des C-Phenylrestes erfährt C(1) eine Entschirmung, während die  $o$ - und  $p$ -C-Atome stärker abgeschirmt werden als in Benzol. Man begegnet also gerade dem umgekehrten Verschiebungseffekt wie bei den P-Phenylgruppen in Phosphonium-Ionen.

Zur Erklärung der unerwarteten Hochfeldverschiebung des Ylidsignals in Cyan-

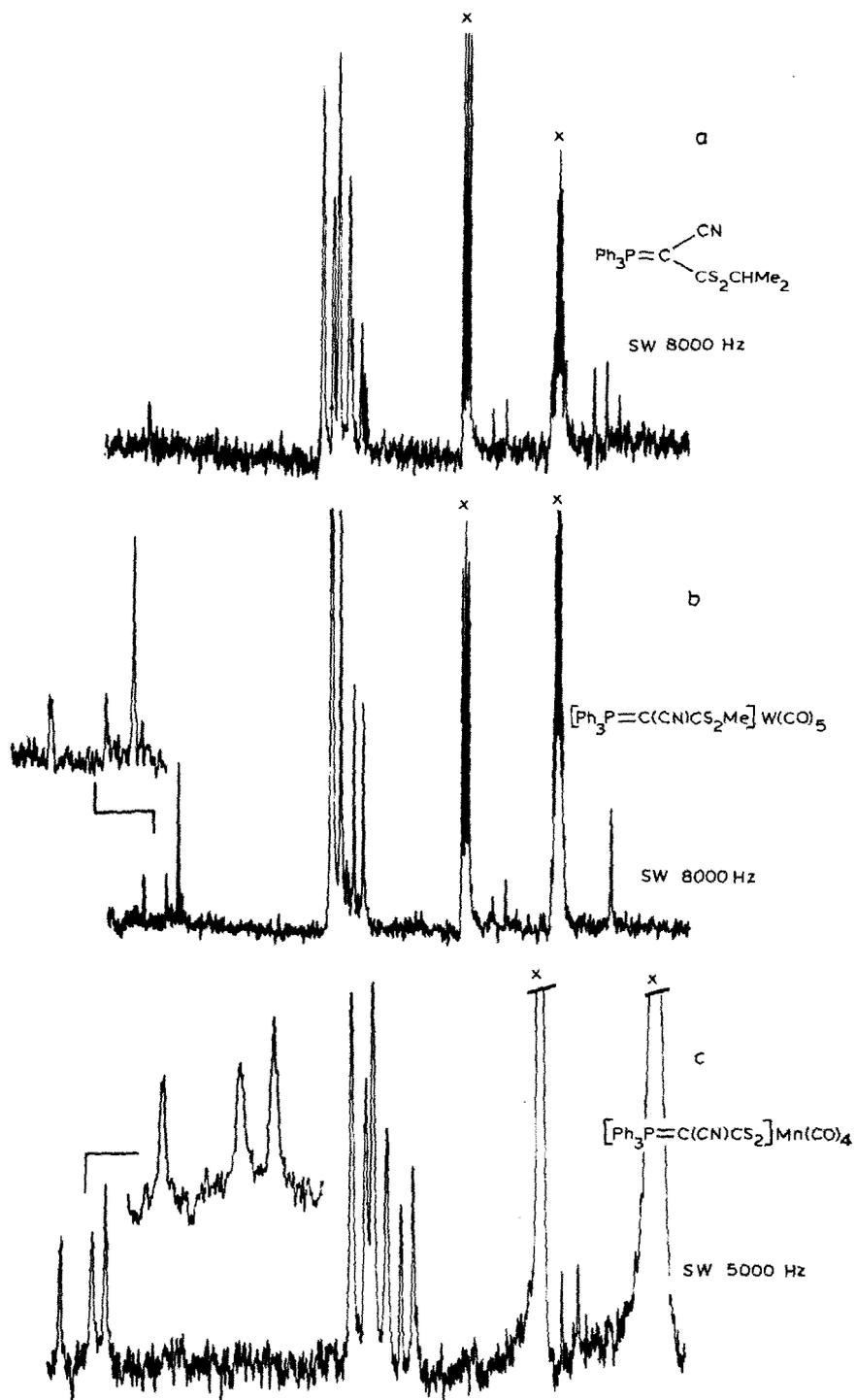
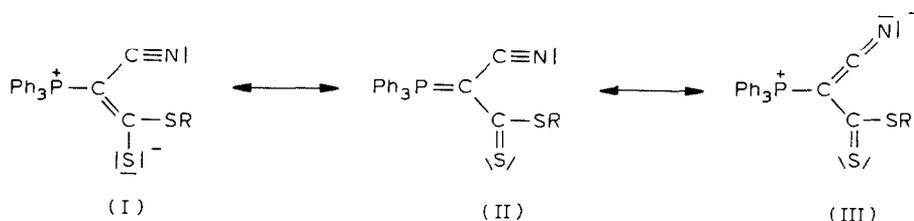


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Lsg.  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$ ) von 3e (a) (nicht entkoppelt), 6a (b) ( $^1\text{H}$ -entkoppelt) und 4a (c) ( $^1\text{H}$ -entkoppelt) mit Lösungsmittelbanden (x).

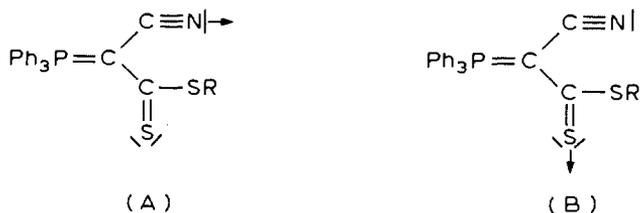
methylenphosphoran **1** müssen mehrere Faktoren diskutiert werden. Einerseits ist die CN-Gruppe als -I-Substituent zu betrachten, der eine Tieffeldverschiebung bedingen würde, andererseits liegt ein konjugiertes  $\pi$ -System vor, das die chemische Verschiebung ebenfalls beeinflusst [23]. Schliesslich kann der starke Anisotropieeffekt der  $C\equiv N$ -Dreifachbindung für Kerne in der Bindungsachse zu einer diamagnetischen Verschiebung führen, die dem induktiven Effekt entgegenwirkt.

Durch die  $CS_2$ -Addition an das Cyanylid **1** wird eine weitere mesomeriefähige Gruppe eingeführt und die Resonanzstabilisierung erhöht. Die verminderte Ladungsdichte am Ylid-Kohlenstoff führt zu einer beträchtlichen Tieffeldverschiebung des Ylid-C-Signals in **2** und den Alkylestern **3a–3d** und erreicht fast die Lage des quartären C-Signals im Betain  $Ph_3P^+CMe_2CS_2^-$  ( $\delta$  73.6 ppm,  $J(PC)$  55 Hz) [3]. Die Kopplungskonstante  $^1J(PC)$  ist grösser als in **1**, da jetzt zwei elektronenziehende Gruppen am Ylid-Kohlenstoff gebunden sind. Die Ergebnisse stimmen mit den kürzlich publizierten Daten [24] des Ammonium-Ylids  $(EtO)_2P(O)^-C(CN)^+NMe_3$  mit  $\delta(C, Ylid)$  65.8 ppm ( $^1J(PC)$  261.8 Hz) überein.



Aufgrund der hohen Nucleophilie der Ester **3a–3e**, die sich bereits mit schwachen Alkylierungsreagenzien am Schwefel alkylieren lassen [7], kommt der Grenzform I grösseres Gewicht zu. Die relativ hohe  $^2J(P-C-CN)$ -Kopplungskonstante von 18 Hz gegenüber  $^2J(P-C-CS)$  10 Hz weist auf die Beteiligung der Grenzformen II und III hin. Insgesamt überwiegen die Grenzformen mit erhöhter positiver Polarisierung des Phosphors, wodurch die C(1)-Signale der *P*-Phenylgruppen ähnlich stark abgeschirmt werden wie in Phosphoniumsalzen.

Für den Tetracarbonylmangan-Komplex **4a** findet man eine Tieffeldverschiebung des CS-Signals um etwa 25 ppm gegenüber der Säure **2**. Das Ylid-C-Signal erfährt eine geringe Tieffeldverschiebung, und  $^1J(PC)$  ist deutlich reduziert. Da die übrigen Signale – besonders  $\delta(CN)$  – nahezu lagekonstant bleiben, kann die *S, S'*-Koordination des ambidenten  $\alpha$ -Cyandithiocarboxylat-Liganden aufgrund des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums als gesichert gelten. Auch die  $\delta(CO)$ -Resonanzsignale sprechen für die *cis*-Konfiguration von **4a** [25]. Das Spektrum des  $PPh_3$ -substituierten Komplexes **4b** ist wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindung wenig aussagekräftig.



Die  $\alpha$ -Cyandithioessigester **3a–3e** stellen ambidente, mehrzählige Neutralligan-

den dar. Eine Koordination über das Ylid-C-Atom ist auszuschließen, da hierfür eine Hochfeldverschiebung von  $\delta(\text{CP})$  und eine Abnahme von  $^1J(\text{PC})$  zu erwarten wäre [21]. Für die einzählige Koordination kommt alternativ eine Bindung über die CN-Gruppe (Nitrilkomplex A) oder über die CS-Gruppe (Thiocarbonyl-Komplex B) in Frage. Präparative und IR-spektroskopische Ergebnisse weisen zwar auf eine S-Koordination (B) in den Wolfram-Komplexen **6a–6e** hin, aber das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum steht damit – besonders bei **6a** – nicht in Einklang. Die nahezu lagekonstante chemische Verschiebung des CS-Signals und die Tieffeldverschiebung des CN-Signals unter Zunahme von  $^2J(\text{P–C–CN})$  sprechen eher für einen Nitrilkomplex (A) [26]. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses lassen sich die  $^{183}\text{W}$ -Satelliten nicht zuordnen, so dass auch keine Entscheidung aufgrund der indirekten  $^{183}\text{W}$ – $^{13}\text{C}$ -Kopplungen getroffen werden kann. Die Tieffeldverschiebung des Ylid-C-Signals und die Abnahme von  $^1J(\text{PC})$  bewegen sich im gleichen Bereich wie in den Mangankomplexen **4a**, **4b** und sind sowohl bei einer S- als auch bei einer N-Koordination zu erwarten.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Alkylester **3a–3e** und die gereinigten Wolframkomplexe **6a–6e** sind luftstabil. Für die chromatographischen Trennungen wurde ausgeheiztes Kieselgel (Merck) verwendet. Zur photochemischen Aktivierung von Hexacarbonylwolfram benutzten wir ein modifiziertes Schlenk-Gefäß mit Ablasshahn und eine Hg-Hochdrucklampe TQ 150 Hanau. Die Darstellung der Mangan- und Rheniumcarbonylhalogenide erfolgte nach Literaturvorschriften [27].

Die  $\alpha$ -Cyandithioessigsäure **2** ist aus Cyanmethylenphosphoran **1** [6] und überschüssigem  $\text{CS}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung zugänglich; die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat [5]. Das Triethylammonium-Salz von **2** erhält man direkt aus **1** durch Umsetzung mit Triethylamin und  $\text{CS}_2$ . Zur Darstellung der Alkylester **3a–3e** wird das Triethylammonium-Salz mit dem entsprechenden Alkyljodid umgesetzt [5]. Zur Reinigung extrahiert man das trockene Rohprodukt mit Benzol, kristallisiert zweimal aus Ethylacetat um und wäscht mit n-Hexan nach.

*Verwendete Messgeräte und Aufnahmebedingungen.* IR: Beckman IR-Spektralphotometer 4250, Perkin-Elmer Spektrometer 598 mit Datenstation 3600 und IFS 114c IR-FT-Spektrometer von Bruker.  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer, Bruker HFX 90.  $^{13}\text{C}$ -NMR: JEOL JNMPS 100 PFT-Spektrometer mit Nicolet 1080-Rechner (Pulsabstand 15 s, 4000–8000 Scans, 22  $\mu\text{s}$ , 10 mm Rohr). Die 0.2–0.5 molaren Probelösungen wurden nach der Messung IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch auf Zersetzung geprüft. MS: Varian MAT 711 A (70 eV, 200°C Quelltemperatur, Direkteinlass bzw. Felddesorptionsmethode, 8 kV).

### *Darstellung der $\alpha$ -Cyandithioessigester 3a–3e*

Zur Präparation der Alkylester **3a–3e** siehe oben. Der Methylester **3a** (Smp. 240–241°C) und Ethylester **3b** (Smp. 206–207°C) sind bereits bekannt [5]. Die Allylverbindung **3e** war nicht in reiner Form erhältlich.

*2-Cyan-2-triphenylphosphoranylideneisopropylidithioacetat (3c).* Reaktionszeit 14 h, Ausb. 50%, Smp. 216–220°C u. Zers. Gef.: C, 68.50; H, 5.88; N, 3.43; S, 15.08.

$C_{24}H_{22}NPS_2$  (419.6) ber.: C, 68.71; H, 5.29; N, 3.34; S, 15.28%. MS ( $M$  = Molekülpeak, rel. Intensitäten bezogen auf  $m/e = 344$  (100)):  $m/e = 419$  (14) [ $M$ ], 377 (9), 344 (100), 332 (8), 294 (24), 277 (7), 268 (6), 262 (26), 217 (11), 215 (3), 185 (19), 183 (64), 170 (2), 157 (4), 152 (8), 139 (10), 128 (14), 115 (3), 108 (24), 86 (8), 77 (8), 76 (9).

*2-Cyan-2-triphenylphosphoranyliden-cyclohexyldithioacetat (3d)*. Reaktionszeit 24 h, Ausb. 40%, Smp. 167–170°C u. Zers. Gef.: C, 68.73; H, 5.88; N, 3.18; S, 11.92.  $C_{27}H_{26}NPS_2$  (459.6) ber.: C, 70.56; H, 5.70; N, 3.05; S, 13.95%. MS ( $M$  = Molekülpeak, rel. Intensitäten bezogen auf  $m/e = 183$  (100)):  $m/e = 459$  (1) [ $M$ ], 377 (4), 344 (18), 322 (1), 294 (66), 277 (2), 268 (4), 262 (20), 217 (7), 215 (7), 185 (50), 183 (100), 170 (4), 157 (5), 152 (16), 139 (20), 128 (6), 115 (5), 108 (17), 82 (13), 77 (14), 76 (4).

### Komplexbildung von $\alpha$ -Cyan-phosphoranylidendithioacetat

*cis-Tetracarbonyl(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetato-S,S')mangan(I) (4a)*. 800 mg (3.5 mmol)  $ClMn(CO)_5$  und 1.5 g (4.0 mmol)  $Ph_3PC(CN)CS_2H$  (**2**) werden in 30 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 12 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und das Rohprodukt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF bei  $-20^\circ C$  gereinigt. Ausb. 750 mg (40%), Zersetzungsbereich 208–214°C.

Gef.: C, 54.76; H, 2.89; N, 2.35; S, 11.94.  $C_{25}H_{15}MnNO_4PS_2$  (543.4) ber.: C, 55.25; H, 2.78; N, 2.58; S, 11.80%.

*fac-Tricarbonyl(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetato-S,S')(triphenylphosphin)mangan(I) (4b)*. Die Darstellung erfolgt analog **4a**. Ansatz 750 mg (1.5 mmol) *cis*-(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)MnBr, 600 mg (1.65 mmol) **2**, Ausb. 530 mg (45%),  $> 160^\circ C$  Zers. Gef.: C, 65.20; H, 4.01; N, 1.80; S, 8.39.  $C_{42}H_{30}MnNO_3P_2S_2$  (777.7) ber.: C, 64.86; H, 3.89; N, 1.80; S, 8.25%.

*anti-Bis[ $\mu$ -(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetato-S, $\mu$ -S')]bis[fac-tricarbonylrhenium(I)] (5)*. 700 mg (2 mmol)  $ClRe(CO)_5$  und 1.8 g (4 mmol)  $Ph_3PC(CN)CS_2SiMe_3$  (**3f**, Smp. 95–98°C) werden in 50 ml frisch destilliertem THF umgesetzt. Die Reaktion läuft spontan ab; die Aufarbeitung des Produkts erfolgt analog **4a**, **4b**. Ausb. 1.1 g (45%),  $> 110^\circ C$  Zers.

Gef.: C, 44.29; H, 2.49; N, 2.17; S, 9.67.  $C_{48}H_{30}N_2O_6P_2Re_2S_4$  (1293.2) ber.: C, 44.59; H, 2.34; N, 2.17; S, 9.92%. Molmasse 1292 (MS, FD-Methode).

### Komplexbildung der $\alpha$ -Cyandithiocarbonsäureester

Ca. 2 mmol der Alkylester **3a–3e** werden bei Raumtemperatur mit photochemisch aktiviertem Hexacarbonylwolfram umgesetzt. Das Metallcarbonyl muss in geringem Überschuss vorliegen, da sich verbleibender Ester nur schwer vom Reaktionsprodukt abtrennen lässt. Die Reaktionen sind nach 20–30 min beendet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10–15 ml des Elutionsmittels (n-Hexan, Dichlormethan, Ethylacetat, 6/2/1) aufgenommen und über eine Säule chromatographiert. Das Lösungsmittel wird anschliessend unter gleichzeitiger Abkühlung rasch abkondensiert, wobei die Komplexe **6a–6e** als gelbe oder orange, amorphe Feststoffe ausfallen. Nach Abdekantieren des Solvens wird erst mit wenig Ethylacetat, dann mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

*Pentacarbonyl[methyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]wolfram(0) (6a)*. Ausb. 40%,  $> 130^\circ C$  Zers. Gef.: C, 45.57; H, 2.44; N, 1.86; S, 8.54;

Molmasse 715 (MS, FD).  $C_{27}H_{18}NO_5PS_2W$  (715.4) ber.: C, 45.33; H, 2.54; N, 1.96; S, 8.96%.

*Pentacarbonyl[ethyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]wolfram(0)* (6b). Ausb. 40%, > 135°C Zers. Gef.: C, 45.75; H, 2.70; N, 1.94; S, 8.56; Molmasse 729 (MS, FD).  $C_{28}H_{20}NO_5PS_2W$  (729.4) ber.: C, 46.11; H, 2.76; N, 1.92; S, 8.79%.

*Pentacarbonyl[isopropyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]wolfram(0)* (6c). Ausb. 35%, > 125°C Zers. Gef.: C, 46.65; H, 2.79; N, 1.84; S, 8.49; Molmasse 743 (MS, FD).  $C_{29}H_{22}NO_5PS_2W$  (743.5) ber.: C, 46.85; H, 2.98; N, 1.88; S, 8.62%.

*Pentacarbonyl[cyclohexyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]wolfram(0)* (6d). Ausb. 50%, Smp. 152–154°C u. Zers. Gef.: C, 47.70; H, 3.35; N, 1.69; S, 7.95; Molmasse 783 (MS, FD).  $C_{32}H_{26}NO_5PS_2W$  (783.5) ber.: C, 49.06; H, 3.34; N, 1.79; S, 8.18%.

*Pentacarbonyl[allyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]wolfram(0)* (6e). Ausb. 20%, > 125°C Zers. Gef.: C, 46.08; H, 2.55; N, 1.79; S, 8.67; Molmasse 741 (MS, FD).  $C_{29}H_{20}NO_5PS_2W$  (741.4) ber.: C, 46.98; H, 2.72; N, 1.89; S, 8.65%.

*Hexacarbonyl[methyl-(2-cyan-2-triphenylphosphoranylidendithioacetat)]dieisen(0)* (7). 720 mg (2 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  und 800 mg (2 mmol) **3a** in 30 ml THF-Lösung werden bei 50°C 30 min gerührt. Danach wird die Lösung auf die Hälfte eingengt und säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wird zuerst eine Vorfraktion mit Petrolether/Dichlormethan (3/1) von der Säule gewaschen und anschliessend das Produkt mit Dichlormethan eluiert. Nach raschem Abziehen des Lösungsmittels wird mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 350 mg (25%), > 175°C Zers.

Gef.: C, 50.40; H, 2.44; N, 2.07; S, 9.79; Molmasse 671 (MS, FD).  $C_{28}H_{18}Fe_2NO_6PS_2$  (671.2) ber.: C, 50.10; H, 2.70; N, 2.09; S, 9.55%. IR (fest, KBr): 2175w (CN), 2052m (CO), 2012s (CO), 1971vs (CO), 1335m, 1320m (CC + CS)  $cm^{-1}$ . IR ( $CHCl_3$ ): 2179w (CN), 2056m (CO), 2021vs (CO), 1985s (CO)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , int. TMS-Standard):  $\delta$  2.42 (s), 2.61 (s) ( $CH_3$ ) ppm.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Friedrich-Naumann-Stiftung sind wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (R.M.) zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 W. Winter, R. Merkel und U. Kunze, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, Angew. Chem., 94 (1982) 300, 301; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 290, 291.
- 3 U. Kunze und R. Merkel, J. Organometal. Chem., 219 (1981) 69.
- 4 U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, Chem. Ber., 115 (1982) 3653.
- 5 J.J. Pappas und E. Gancher, J. Org. Chem., 31 (1966) 3877.
- 6 S. Trippett und D.M. Walker, J. Chem. Soc., (1959) 3874.
- 7 H.J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, Chem. Ber., 112 (1979) 28.

- 8 R. Mattes, W. Stork und I. Pernoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 404 (1974) 97.
- 9 E. Jansons, *Russian Chem. Rev.*, 45 (1976) 1035 (*Uspekhi Khimii*, 45 (1976) 2020).
- 10 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 11 E. Lindner und U. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 383 (1971) 255.
- 12 U. Kunze, P.R. Bolz und W. Winter, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2744.
- 13 K. Tanaka, Y. Miya-Uchi und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1545.
- 14 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch. B.*, 36 (1981) 1117.
- 15 E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2478.
- 16 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 17 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 18 A. Benoit, J.Y. LeMarouille, C. Mahe und H. Patin, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) C67.
- 19 H. Patin, G. Mignani, R. Dabard und A. Benoit, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) C21.
- 20 (a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., S. 267, Wiley, New York, 1978; (b) M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3909.
- 21 K.A. Ostoja Starzewski und H. tom Dieck, *Phosphorus*, 6 (1976) 177.
- 22 T. Axenrod, M.J. Wieder, Tun Khin, G.A. Webb, H.J.C. Yeh und S. Bulusu, *Org. Magn. Resonance*, 12 (1979) 1.
- 23 G. Fronza, P. Bravo und C. Ticozzi, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 299.
- 24 B. Costisella und H. Gross, *J. Prakt. Chem.*, 324 (1982) 545.
- 25 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, 235 (1982) 177.
- 26 P.M. Treichel und D.B. Shaw, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 21; F. Beck, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1980.
- 27 *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Herausg. G. Brauer), Band III, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.