

## METALLOORGANISCHE LEWISSÄUREN

### XX \*. REAKTIONEN VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ (L = CO, PR<sub>3</sub>; M = Mo, W; X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) MIT SCHWEFEL-HALTIGEN LIGANDEN

GÜNTER URBAN, KARLHEINZ SÜNKEL und WOLFGANG BECK\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Februar 1985)

#### Summary

The compounds  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$  (L = CO, PR<sub>3</sub>; M = Mo, W; X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) react with H<sub>2</sub>S, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH, Ph<sub>2</sub>S and Ph<sub>2</sub>SO(L') to give ionic complexes  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$ . Also sulfur-bridged complexes,  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W-SH-W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{AsF}_6^-$  and  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}-\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph-M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , have been obtained. Reactions with SO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> have been examined.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$  (L = CO, PR<sub>3</sub>; M = Mo, W; X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) reagieren mit H<sub>2</sub>S, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH, Ph<sub>2</sub>S und Ph<sub>2</sub>SO(L') zu den ionischen Komplexen  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$ . Auch Schwefel-verbrückte Komplexe,  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W-SH-W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{AsF}_6^-$  und  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}-\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph-M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , wurden erhalten. Reaktionen mit SO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> wurden untersucht.

#### Einleitung

Die schwach koordinierten Fluoroanionen in den Komplexen Cp(CO)<sub>2</sub>LM-X (M = Mo, W; L = CO, PR<sub>3</sub>; X = FBF<sub>3</sub>, FPF<sub>5</sub>, FAsF<sub>5</sub> und FSbF<sub>5</sub>) lassen sich unter milden Bedingungen durch Olefine [2,3], Phosphane und Phosphite [3], Acetonitril [2] und O-Donoren wie Wasser [2,4,5], Alkohole [5], Aceton [2,5], offenkettige [5] und cyclische Ether [2,6] substituieren, wobei ionische Komplexe vom Typ  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$  entstehen. Im folgenden berichten wir über Substitutionsreak-

\* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.



TABELLE 1

EINGESETZTE AUSGANGSVERBINDUNGEN 1 UND PRODUKTE 2-6 [Cp'(CO)<sub>2</sub>LML]<sup>+</sup> X<sup>-</sup>

Nr.	Cp'	M	L	L'	X
1a	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO		FBF <sub>3</sub>
1b	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO		FAsF <sub>3</sub>
1c	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO		FSbF <sub>3</sub>
1d	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	W	CO		FBF <sub>3</sub>
1e	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	W	CO		FAsF <sub>3</sub>
1f	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	P(OPh) <sub>3</sub>		FBF <sub>3</sub>
1g	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO		FBF <sub>3</sub>
1h	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO		FSbF <sub>3</sub>
2a	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO	H <sub>2</sub> S	BF <sub>4</sub>
2b	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO	H <sub>2</sub> S	AsF <sub>6</sub>
3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>3</sub> WSH	SbF <sub>6</sub>
4a	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	BF <sub>4</sub>
4b	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	W	CO	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	BF <sub>4</sub>
4c	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	W	CO	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	AsF <sub>6</sub>
4d	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	P(OPh) <sub>3</sub>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	BF <sub>4</sub>
5a	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO	Ph <sub>2</sub> S	BF <sub>4</sub>
5b	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO	Ph <sub>2</sub> S	BF <sub>4</sub>
5c	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO	Ph <sub>2</sub> S	SbF <sub>6</sub>
5d	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	W	CO	Ph <sub>2</sub> S	AsF <sub>6</sub>
6a	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Mo	CO	Ph <sub>2</sub> SO	SbF <sub>6</sub>
6b	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	W	CO	Ph <sub>2</sub> SO	SbF <sub>6</sub>

Löst man CpW(CO)<sub>3</sub>FPF<sub>5</sub> in flüssigem SO<sub>2</sub> auf, so erhält man eine rote Lösung, die nach Abdunsten des SO<sub>2</sub> einen dunkelroten Feststoff (**7a**) liefert. Auch durch längeres Trocknen im Hochvakuum kann das violette CpW(CO)<sub>3</sub>FPF<sub>5</sub> nicht wiedergewonnen werden. Beim Erhitzen von **7a** im Hochvakuum werden SiF<sub>4</sub> (vom Glas), CO und CO<sub>2</sub> freigesetzt und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Zurück bleiben [CpW(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [2] und carbonylfreie Verbindungen. Auch die Reaktion von CpW(CO)<sub>3</sub>FSbF<sub>5</sub> mit gasförmigem SO<sub>2</sub> liefert irreversibel eine purpurfarbene Verbindung, **7b**, die beim Erhitzen dieselben Gase freisetzt wie **7a**.

**7a** und **7b** sind extrem Wasser-empfindlich. Aus einer Suspension der Wolframverbindung in Et<sub>2</sub>O/Wasser konnte {[CpW(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H}<sup>+</sup> SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> isoliert werden.

Aus einer Lösung von CpMo(CO)<sub>3</sub>FBF<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit CS<sub>2</sub> ein schwerlösliches Produkt **8a** isoliert, das sich durch grosse Wasserempfindlichkeit auszeichnet. Frische Nujolverreibungen zeigen wie **7** sehr hohe Carbonylfrequenzen, die schnell an Intensität abnehmen. Daneben lassen sich sowohl IR- als auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch [CpMo(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, [CpMo(CO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> und {[CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H}<sup>+</sup> identifizieren [2] (siehe experimenteller Teil). Die durch Reaktion von CpW(CO)<sub>3</sub>FAsF<sub>5</sub> mit CS<sub>2</sub> erhaltene analoge Wolframverbindung **8b** ist zwar deutlich stabiler als **8a**, aber immer noch sehr wasserempfindlich.

Die Tetrafluoroborato-Komplexe CpM(CO)<sub>3</sub>FBF<sub>3</sub> (M = Mo, **1a**; M = W, **1g**) bilden mit *N*-Benzylthiocarbamat [PhCH<sub>2</sub>-NHCS<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [10], die zweikernigen Neutralverbindungen **9** (Gl. 4):

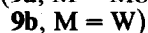
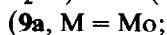
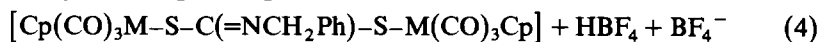
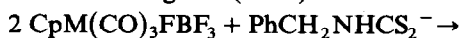


TABELLE 2

## SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2-6 UND 9

Nr.	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^f$ (ppm)
2a	2064s, 1960vs, br <sup>a</sup>	2590vs	( $\nu(\text{SH})$ ) <sup>a</sup> 5.76 <sup>c</sup>
2b	2063s, 1965vs, br <sup>a</sup>	2548s	( $\nu(\text{SH})$ ) <sup>a</sup> 6.19 <sup>d</sup>
3	2050vs, 1980sh, 1967sh, 1952vs, 1929vs <sup>a</sup>	2552vw	( $\nu(\text{SH})$ ) <sup>a</sup> 6.03 <sup>d</sup>
4a	2058s, 1968vs, br <sup>a</sup>		
4b	2050s, 1984s, 1964s, 1945sh <sup>a</sup>		
4c	2042s, 1944vs <sup>b</sup>		
4d	1984s, 1926m, 1882sh, 1874m <sup>a</sup>	2428vw	( $\nu(\text{SH})$ ) <sup>a</sup>
5c	2068s, 1995s, 1956vs <sup>b</sup>		
5d	2043vs, 1971s, 1939vs <sup>a</sup>		
6a	2070s, 2050m, 2022s, 1964vs, 1900w <sup>b</sup>	940	( $\nu(\text{SO})$ ) 5.85 <sup>e</sup>
6b	2065s, 2048m, 2011m, 1950vs, 1895sh <sup>b</sup>	910	( $\nu(\text{SO})$ ) 5.97 <sup>e</sup>
9a	2039s, 1968m, 1952vs, 1941vs, 1899w, 1864s <sup>a</sup>	1605m	( $\nu(\text{CN})$ )
9b	2037s, 1966m, 1943vs, 1853vs <sup>a</sup>	1598m	( $\nu(\text{CN})$ )

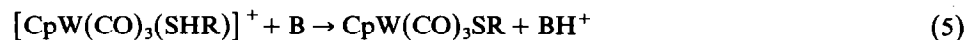
<sup>a</sup> In Nujol. <sup>b</sup> In KBr. <sup>c</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . <sup>d</sup> In  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ . <sup>e</sup> In  $\text{CDCl}_3$ . <sup>f</sup> Für  $\text{C}_9\text{H}_7$  werden Multipletts zwischen  $\delta$  6 und 8 ppm gefunden.

Die spektroskopischen Daten dieser roten, in polären und unpolaren organischen Lösungsmitteln unter teilweiser Zersetzung löslichen Verbindungen sind zusammen mit denen von 2-6 in Tab. 2 zusammengefasst.

## Diskussion

### 1. $\text{H}_2\text{S}$ - und $\text{HS}^-$ -Komplexe

Im Unterschied zu den zahlreichen Komplexen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ist die Komplexchemie des  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls auf einige wenige Beispiele beschränkt:  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$  [11],  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]$  [12],  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{S})^+ \text{BF}_4^-]$  [13] und  $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]^+$  [14]. Der Ruthenium- und Wolfram-Komplex zeichnen sich durch ihre Brönsted-Acidität gegenüber schwachen Basen aus; selbst Bromid kann  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]$  deprotonieren. An  $d^8$ - und  $d^{10}$ -Metallkomplexe lässt sich  $\text{H}_2\text{S}$  oxidativ addieren [15,16]. Versuche,  $\text{H}_2\text{S}$ -Komplexe durch Protonierung von Hydrogensulfido-Komplexen zu erhalten, führten zu Dimerisierung mit  $\mu$ -SH-Brücken [17]. Beim Versuch,  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{S})]$  darzustellen, wurde statt dessen  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$  erhalten [18]. Die Reaktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{SH}^-$  führte je nach verwendetem Kation zu monomerem  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}]^-$  oder dimerem  $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-SH})\}^-$ , wobei sich das Monomere durch  $\text{NaOEt}$  nicht deprotonieren lässt, während das Dimere zum Dianion  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-S})^{2-}$  reagiert [17].  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{SH}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) konnten durch Einschubung von Schwefel in die Metall-H-Bindung erhalten werden [7]. Meist sind SH-Komplexe nur als Dimere, wie z.B.  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$  [7,19] zu isolieren. Während die Mo-Verbindung **2a** zu instabil für weitergehende Untersuchungen ist, lassen sich **2b** und **3** von schwachen Basen, z.B.  $\text{Et}_2\text{O}$ , wie die oben genannten Pentaammin- und Pentacarbonyl-Komplexe [11,12] deprotonieren (Gl. 5):



**2b**,  $\text{R} = \text{H}$ ;

**3**,  $\text{R} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$

Auch der Farbwechsel bei der Deprotonierung von **3** von gelb nach grün entspricht dem bei der analogen Reaktion von  $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-SH})\}^-$  zu  $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-S})\}^{2-}$  [17]. Kürzlich konnte der grüne Komplex  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-S})$  [8] erhalten werden, dessen IR-Spektrum mit dem von uns bei der Deprotonierung von **3** erhaltenen nicht übereinstimmt. Denkbar ist auch eine Decarbonylierung von **3** zu einem, dem ebenfalls bekannten  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$  [20] analogen Produkt. Es ergab sich kein Hinweis für die Bildung eines Trismetallasulfoniumkations  $\{[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{S}\}^+$ , das mit  $\text{M} = \text{Mo}$  bekannt ist [21].

### 2. Mercaptan-, Thioether- und Diphenylsulfoxid-Komplexe

Obwohl eine Vielzahl von Komplexen mit endständigen und verbrückenden Thiolat-Anionen beschrieben wurde [22], sind nur wenige Mercaptan-Komplexe bekannt. Dies liegt vor allem an der durch Koordination erhöhten Acidität des SH-Protons. So wirkt der Thiophenol-Komplex  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PhSH})]^+$  gegenüber einer Reihe auch schwach basischer Lösungsmittel als Brönsted-Säure [23]. Ebenso wird  $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{PhSH})]^+$  bereits mit Ether zu  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{SPh}$  deprotoniert.

Thioether, vor allem die cyclischen und mehrzähligen Vertreter dieser Klasse, besitzen eine umfangreiche Komplexchemie [24]. Als Beispiele seien hier nur  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$  [25],  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PhSMe})]^+$  [26] und  $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\text{L})(\text{PhSMe})]^{2+}$  [27] und das instabile  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{S})]$  [28] genannt. Auch in **5** lässt sich der Thioether durch Donorsolventien oder Bromid (KBr-Pressling!) leicht verdrängen.

Bei Sulfoxid-Komplexen [29] kann Metall-O- oder Metall-S-Koordination aus den IR-aktiven  $\nu(\text{SO})$ -Banden abgeleitet werden. Bei S-Bindung erscheint  $\nu(\text{SO})$  oberhalb  $1090\text{ cm}^{-1}$ , bei O-Bindung unterhalb  $950\text{ cm}^{-1}$  [30]. So wird für  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{OSMe}_2)_3]^{2+}$  [31]  $\nu(\text{SO})$  bei  $926\text{ cm}^{-1}$  (in Nujol; O-Koordination) gefunden, für die analoge Iridiumverbindung in Lösung hingegen  $\nu(\text{SO})$   $1128\text{ cm}^{-1}$  (S-Koordination). Die IR-Daten von **6** weisen auf Koordination des Liganden über das O-Atom hin, was aus sterischen Gründen plausibel erscheint (vgl. jedoch  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{SO})$  ( $\nu(\text{SO})$   $1058\text{ cm}^{-1}$ ) [28] und  $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{SO})$  [32] ( $\text{Ar} = \text{Aryl}$ ;  $\nu(\text{SO})$   $1090\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3. Umsetzungen mit Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff

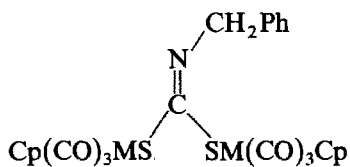
Die Koordinationschemie von  $\text{SO}_2$  und  $\text{CS}_2$  ist vielfältig [33]. Sowohl einkernige Komplexe mit  $\eta^1$ - [34] oder  $\eta^2$ -Koordination [35] als auch zwei- und mehrkernige Verbindungen mit  $\eta^1$ - [36],  $\eta^2$ - [37] oder  $\eta^3$ - [38] -Koordination sind bekannt. Hinweise auf die Bindungsart können auch aus den IR-Daten [33] und im Fall der  $\text{SO}_2$ -Komplexe, aus der Reversibilität der Bindung und der Sauerstoffempfindlichkeit entnommen werden.

Die Verbindungen **7** und **8** konnten bisher wegen ihrer grossen Instabilität nicht eindeutig charakterisiert werden. Aus den IR-Spektren lassen sich jedoch folgende Schlüsse ziehen: wegen der hohen Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden müssen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CS}_2$  als starke  $\pi$ -Akzeptoren wirken. Für  $\text{CS}_2$ -Komplexe wird dies als typisch für  $\eta^2$ -Koordination angesehen [39]. Die Vielzahl der CO-Banden in **7** und **8** spricht für eine mindestens dimere, möglicherweise auch polymere Struktur. Für  $\nu(\text{E}=\text{X})$  werden in den als charakteristisch bezeichneten Bereichen keine intensiven Banden beobachtet. Die Banden bei  $965$  und  $876\text{ cm}^{-1}$  sind allerdings vergleichbar denen im  $\eta^2$ - $\eta^1$ -verbrückten Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})\text{SO}_2]_2$  ( $\nu(\text{SO})$   $1043$  und  $919$

$\text{cm}^{-1}$ ) [38a] und in  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{O}-\text{S}(\text{OSbF}_5)\text{CH}_3]$  ( $\nu(\text{SO})$  990, 870 und  $845 \text{ cm}^{-1}$ ) [40]. Bei der Pyrolyse von **7** konnte niemals  $\text{SO}_2$  festgestellt werden; offensichtlich ist das  $\text{SO}_2$  fester gebunden als  $\text{CO}$ , das nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu verlieren die  $\text{SO}_2$ -Komplexe  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$  und  $[\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{SO}_2)]^+ \text{AsF}_6^-$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$  im Vakuum leicht  $\text{SO}_2$  unter Koordination des Anions [34a,41].  $\text{SiF}_4$  und  $\text{CO}_2$  sind wohl als Folge von Hydrolysereaktionen (wegen der hohen Wasserempfindlichkeit sind **7** und **8** immer mit Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  kontaminiert) am Anion und an koordiniertem  $\text{CO}$  zu betrachten. Die Bildung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MHM}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+$  unter Einfluss von Wasser lässt auf eine verbrückte Struktur von **7** und **8** schliessen, da die einkernigen Edukte **1** mit Wasser anders reagieren [2,4,5].

#### 4. Reaktion mit Dithiocarbamat

Mit Dithiocarbamatliganden  $\text{R}_2\text{NCS}_2^-$  sind im wesentlichen drei Bindungstypen ( $\eta^1; \eta^2; \mu-\eta^1, \eta^1$ ) beschrieben worden, die alle im Cyclopentadienyl-wolfram-carbonyl-system beobachtet wurden [42]. Ein Komplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SC}(\text{NR}_2)-\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$  [43] wurde kürzlich beschrieben. Bei der von uns durchgeführten Umsetzung von  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{Ph}$  entstehen keine Dithiocarbamato-Komplexe, sondern unter  $\text{H}^+$ -Abspaltung die neutralen dimeren Dithiocarbimato-Komplexe **9**:



(**9a**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ;

**9b**:  $\text{M} = \text{W}$ )

Ein möglicherweise intermediär entstehender, zur oben genannten Eisenverbindung analoger kationischer Komplex wird anscheinend von überschüssigem  $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{Ph}$ , das als Base wirkt, deprotoniert. Die Verbindungen **9** sind im IR-Spektrum durch das Auftreten einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Verbrückende Dithiocarbimato-Komplexe wurden am Molybdän von Rakowsky-DuBois et al. beschrieben [44]. Vor allem mit  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  sind zahlreiche Dithiocarbimato-Chelat-Komplexe bekannt [45].

#### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Dichlormethan und Chloroform wurden nach üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Schwefelwasserstoff wurde aus  $\text{Na}_2\text{S}$  und Phosphorsäure hergestellt und über Molekularsieb  $4 \text{ \AA}$  getrocknet. Schwefelkohlenstoff (Merck, Darmstadt) wurde kurz vor Gebrauch unter Argon destilliert und sofort verwendet. Die übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Vorreinigung eingesetzt. Die Ausgangsverbindungen **1** wurden wie früher beschrieben oder analog dargestellt [2,3,5].

#### Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(dihydrogensulfid)molybdän-tetrafluoroborat (**2a**)

Auf  $0.33 \text{ g}$   $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{BF}_4$  ( $1.0 \text{ mmol}$ ) in  $10 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-196^\circ\text{C}$   $30$

min lang im Vakuum  $\text{H}_2\text{S}$  (aus einem auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Schlenkrohr, in das bei  $-196^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{S}$  einkondensiert und dann auf  $-70^\circ\text{C}$  gebracht wurde) kondensiert. Es wird auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei bald ein roter Niederschlag fällt. Nach langsamem Temperaturanstieg auf  $-15^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert und der isolierte Niederschlag 6.5 h bei  $-35$  bis  $0^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: quantitativ.

Wegen der Instabilität von **2a** konnten keine befriedigenden Analysen erhalten werden.

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(dihydrogensulfid)wolfram-hexafluoroarsenat (2b)*

0.46 g  $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{AsF}_6^-$  werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  suspendiert und bei  $-40^\circ\text{C}$  mit  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  versetzt, bis Farbumschlag nach violett erfolgt. Das Schlenkrohr wird evakuiert und dann mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas gefüllt. Nach 90 min wird abzentrifugiert, und die überstehende Lösung abdekantiert. Es wird zweimal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und einmal mit 10 ml Hexan bei  $-50^\circ\text{C}$  gewaschen und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  6 h i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 18.14; H, 1.49;  $\text{C}_8\text{H}_7\text{AsF}_6\text{O}_3\text{SW}$  ber.: C, 17.28; H, 1.27%. Molmasse 596.0).

*Dicyclopentadienyl( $\mu$ -hydrogensulfido)(hexacarbonyl)diwolframhexafluoroantimonat (3)*

0.570 g  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$  (1.0 mol) in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  werden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.148 g  $\text{N}^+\text{Bu}_4^+ \text{SH}^-$  (0.54 mmol) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  behandelt. Nach 30 min wird abzentrifugiert und der Niederschlag 3 mal mit je 5 ml  $\text{CHCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  gewaschen und dann 6 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. (Gef.: C, 20.90; H, 1.71;  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{O}_6\text{SSbW}_2$  ber.: C, 20.60; H, 1.19%; Molmasse 934.8).

*Deprotonierung von 2b und 3*

Bei  $-50^\circ\text{C}$  werden zu einer kleinen Probe von **2b** 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben, wobei sich bald ein schwarzes Öl unter einer orangen Lösung bildet. Es wird weitergerührt, bis die Kühlbadtemperatur auf  $-20^\circ\text{C}$  gestiegen ist. Dann wird die Lösung abdekantiert und bei  $-50^\circ\text{C}$  zur Trockene eingengt. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das 2 h bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet wird. IR:  $\nu(\text{CO})$  2036s, 1938vs, br (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Eine kleine Probe von **3** wird bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und langsam auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt. Es wird eine Woche bei dieser Temperatur aufbewahrt. Dann wird abzentrifugiert und die schwachgelbe Lösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird bei  $-35^\circ\text{C}$  mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 47  $\mu\text{mol}$  Dicyclohexylethylamin in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, wobei augenblickliche Grünfärbung auftritt. Abtrennen der Lösung und erneutes Versetzen mit etherischer Aminlösung werden zweimal wiederholt und die gesammelten Extrakte zur Trockene gebracht.

*Tricarbonylcyclopentadienyl(p-methylthiophenol)molybdän-tetrafluoroborat (4a)*

0.85 mmol  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  in situ dargestellt und mit 0.12 g (0.97 mol) *p*-Methylthiophenol bei  $-50^\circ\text{C}$  versetzt. Es tritt sofort Reaktion ein. Das entstehende Öl, das mit Pentan vollständig ausgefällt wird, rührt man mehrere h bei  $-40^\circ\text{C}$ . Der nun ockerfarbene Niederschlag wird abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 1 d i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 38.66; H, 2.07;  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{S}$  ber.: C, 39.50; H, 2.87%. Molmasse 456.1).

*Tricarbonyl( $\eta^5$ -indenyl)(p-methylthiophenol)wolfram-tetrafluoroborat (4b)*

0.79 mmol ( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ )( $\text{CO}$ ) $_3\text{WFBF}_3$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  in situ

dargestellt und mit 0.097 g (0.78 mmol) *para*-Methylthiophenol versetzt. Nach etwa 2 h kann bei  $-50^{\circ}\text{C}$  ein gelber, flockiger Niederschlag isoliert werden, der fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 38.72; H, 3.08;  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_3\text{SW}$  ber.: C, 38.42; H, 2.35%. Molmasse 594.04).

Das entsprechende Hexafluoroarsenat-Salz **4c** kann analog erhalten werden. (Gef.: C, 31.85; H, 2.10;  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{AsF}_6\text{O}_3\text{SW}$  ber.: C, 32.78; H, 2.17%. Molmasse 696.2).

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(triphenylphosphit)(p-methylthiophenol)wolfram-tetrafluoroborat (4d)*

0.39 mmol  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Wenige Minuten nach Zugabe von 0.05 g (0.40 ml) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$  wird mit 10 ml Pentan ein rotes Öl gefällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Rückstand durch Ausrühren mit 10 ml Pentan bei  $-50^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Nach Abfritten und dreimaligem Waschen mit je 10 ml Pentan wird 4 h i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 44.88; H, 3.52;  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{O}_5\text{PSW}$  ber.: C, 46.52; H, 3.42%. Molmasse 826.2).

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(thiophenolato)wolfram*

1.30 mmol in situ dargestelltes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$  werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.15 ml (1.57 mmol) Thiophenol versetzt. Nach Temperaturanstieg auf  $-10^{\circ}\text{C}$  wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl mit 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis ein roter Niederschlag ausfällt. Man frittet ab, wäscht dreimal mit je 5 ml Pentan und trocknet 4 h i. Hochvak. IR:  $\nu(\text{CO})$ : 2026s, 1911vs,br (in KBr). (Gef.: C, 37.70; H, 2.40;  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SW}$  ber.: C, 38.03; H, 2.28%. Molmasse 441.1).

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfid)molybdän-tetrafluoroborat (5a)*

Man stellt 0.82 mmol  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  dar und versetzt bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 0.15 ml (0.94 mmol)  $\text{Ph}_2\text{S}$ . Nach Erwärmung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wird mit 10 ml Pentan ein gelbbrauner Niederschlag gefällt, der isoliert, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet wird.

Analog lassen sich auch die anderen Diphenylsulfidkomplexe **5** gewinnen, deren analytische Daten in Tab. 3 zusammengestellt sind.

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfoxid)molybdän-hexafluoroantimonat (6a)*

0.60 mmol  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFSbF}_5$  werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dargestellt und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 0.16 g (0.79 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SO}$  versetzt. Man erwärmt im Laufe von 3 h auf  $-20^{\circ}\text{C}$  und fällt mit 10 ml Pentan einen kirschroten Niederschlag aus, der abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 h i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 34.01; H, 1.86;  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{MoO}_4\text{Sb}$  ber.: C, 35.17; H, 2.21%. Molmasse 683.1).

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfoxid)wolfram-hexafluoroantimonat (6b)*

0.63 mmol von in situ dargestelltem  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFSbF}_5$  werden 24 h mit 0.16 g (0.79 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SO}$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gerührt. Mit 10 ml Pentan wird ein braunrotes Öl gefällt, von dem die überstehende Lösung abpipettiert wird. Das Öl wird bei RT mit 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gerührt, bis ein karminrotes Pulver entsteht, das isoliert, fünfmal mit je



TABELLE 3  
ANALYTISCHE DATEN VON 5

	M	Gef. (ber.) (%)	
		C	H
$C_{20}H_{15}BF_4MoO_3S$ (5a)	518.1	46.01 (46.36)	3.16 (2.92)
$C_{20}H_{15}BF_4O_3SW$ (5b)	606.0	38.57 (39.64)	2.82 (2.49)
$C_{20}H_{15}F_6O_3SSbW$ (5c)	755.0	31.12 (31.82)	1.87 (2.00)
$C_{24}H_{17}AsF_6O_3SW$ (5d)	758.2	37.07 (38.02)	2.11 (2.26)

10 ml Pentan gewaschen und einen Tag i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 28.24; H, 2.00;  $C_{20}H_{15}F_6O_4SSbW$  ber.: C, 31.16; H, 1.96%. Molmasse 771.0).

*Reaktionen von  $Cp(CO)_3WFEF_5$  ( $E = P, Sb$ ) mit  $SO_2$*

(a) Etwa 2 ml  $SO_2$  werden in ein Schlenkrohr bei  $-50^\circ C$  einkondensiert. Bei Zugabe von etwas  $Cp(CO)_3WPF_5$  entsteht sofort eine tiefrote Lösung. Nach 15 min wird das  $SO_2$  bei  $-50^\circ C$  i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei langsam auf  $0^\circ C$  steigender Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Produkt wird mehrere Tage auf  $+85^\circ C$  i. Vak. erhitzt, die entstehenden gasförmigen Produkte fängt man in einer Gasküvette auf. IR-spektroskopisch können  $SiF_4$  ( $1028\text{ cm}^{-1}$ ) CO ( $2140\text{ cm}^{-1}$ ) und  $CO_2$  ( $2330\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden.

(b) Festes  $CpW(CO)_3FSbF_5$  wird in einem Schlenkrohr auf  $-30^\circ C$  gekühlt. Es wird evakuiert und mit  $SO_2$ -Gas gefüllt. Nach mehreren Stunden wird das purpurfarbene Produkt i. Hochvak. bei Temperaturen unter  $-10^\circ C$  getrocknet. (Analyse: C, 23.30; H, 1.65%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2173m, 2133s, 2085sh, 2057vs, 1952vs, br ( $\nu(CO)$ ): 1108w, 1067w, 965s, 876m ( $\nu(SO)$ ).

*Reaktion von  $Cp(CO)_3MoFBF_3$  mit  $CS_2$*

0.5 mmol  $Cp(CO)_3MoFBF_3$  werden in situ in 20 ml  $CH_2Cl_2$  dargestellt und bei  $-40^\circ C$  mit 2.5 mmol  $CS_2$  versetzt. Nach 1 min fällt ein Niederschlag aus, der nach 3 h, wobei eine Temperatur von  $-10^\circ C$  erreicht ist, abgefritten und bei  $25^\circ C$  3 h i. Hochvak. getrocknet wird. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2162w, 2143m, 2123w, 2073vs, 2048vs, 2003sh, 1968vs, br ( $\nu(CO)$ ): 1124 ( $\nu(CS)$ ).  $^1H$ -NMR (in Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  7.4m, 6.75s, 6.55s, 6.46s ( $[CpMo(CO)_4]^+$ ), 6.17 ( $[CpMo(CO)_3(H_2O)]^+$  und  $[Cp_2Mo_2(CO)_6H]^+$ ), 6.11s,  $-20.4s$  ( $[Cp_2Mo_2(CO)_6H]^+$ ) (in ppm).

*Reaktion von  $CpW(CO)_3FAsF_5$  mit  $CS_2$*

Etwa 0.30 mmol  $Cp(CO)_3WFAsF_5$  werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  bei  $-30^\circ C$  mit 0.02 ml  $CS_2$  (0.33 mmol) versetzt. Der nach 30 min ausfallende braune Niederschlag wird abzentrifugiert und bei  $-20^\circ C$  6 h i. Hochvak. getrocknet. (Analyse: C, 17.71; H, 1.46%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2155m, 2115s, 2050vs, 1978vs, 1950vs ( $\nu(CO)$ ); 1145m ( $\nu(CS)$ ).

*$\mu$ -(*N*-Benzylthiocarbimato)bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (9a)*

Etwa 0.9 mmol von in situ dargestelltem  $Cp(CO)_3MoFBF_3$  werden bei  $-30^\circ C$  in

10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1.25 mmol  $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  versetzt. Es tritt fast augenblicklich Verfärbung nach rot auf und ein Niederschlag fällt aus. Nach 18 h sind  $10^\circ\text{C}$  erreicht und es wird abgefrittet. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und mit 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gerührt. Der entstandene pulverige Niederschlag wird isoliert und 4 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. (Gef.: C, 43.02; H, 2.96; N, 2.07;  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{S}_2$  ber. C, 42.9; H, 2.55; N, 2.09%. Molmasse 671.4).

*$\mu$ -(N-Benzylthiocarbimato)bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (9b)*

In eine Lösung von etwa 0.9 mmol  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-27^\circ\text{C}$  1.0 mmol  $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  gegeben, wobei sofortige Rotfärbung auftritt. Nach 4 h sind  $-10^\circ\text{C}$  erreicht und es wird abgefrittet. Der grauschwarze Rückstand wird mit dreimal 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, die vereinigten Filtrate werden auf Trockeneis gestellt. Nach 18 h wird der entstandene Niederschlag isoliert und 1 h i. Hochvak. bei RT getrocknet. (Gef.: C, 34.69; H, 2.55; N, 1.67;  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}_2\text{W}_2$  ber.: C, 34.00; H, 2.02; N, 1.65%. Molmasse 847.2).

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für die Förderung dieser Arbeiten. Frl. D. Motz danken wir für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

### Literatur

- 1 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 231.
- 2 W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214.
- 3 K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 474.
- 4 K. Schloter, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber., 113 (1980) 3775.
- 5 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 6 K. Schloter und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 985.
- 7 (a) W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Liu, G. Thiel und W. Beck, Chem. Ber., 115 (1982) 1682; (b) vgl. auch A. Shaver, J. Hartgerink, R.D. Lal, P. Bird und N. Ansari, Organometallics, 2 (1983) 938.
- 8 M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, J. Organomet. Chem., 270 (1984) 65.
- 9 R. Havlin und G.R. Knox, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 1108.
- 10 (a) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem., 11 (1970) 233; (b) E.J. Kupchik und P.J. Calabretta, Inorg. Chem., 4 (1965) 973.
- 11 C.G. Kuehn und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 689.
- 12 (a) M. Herberhold und G. Süß, J. Chem. Res., (M) (1977) 2720; (b) M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem., 88 (1976) 375.
- 13 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1009.
- 14 K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 15 A.M. Mueting, P. Boyle und L.H. Pignolet, Inorg. Chem., 23 (1984) 44.
- 16 K. Osakada, T. Yamamoto und A. Yamamoto, Inorg. Chim. Acta, 90 (1984) L5 und dort zitierte Literatur.
- 17 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5604.
- 18 M. Höfler und A. Baitz, Chem. Ber., 109 (1976) 3147.
- 19 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 109 (1976) 1560.
- 20 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 18 (1979) 3543.
- 21 M.D. Curtis und W.M. Butler, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 998.
- 22 Vgl. z.B. (a) D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 66; (b) P.M. Treichel und G.R. Wilkes, Inorg. Chem., 5 (1966) 1182; (c) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 105 (1972) 1471; (d) D.D. Watkins Jr. und T.A. George, J. Organomet. Chem., 102 (1975) 71; (e) I.B.

- Benson, S.D. Killops, S.A.R. Knox und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1137; (f) J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Cairra, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 23 P.M. Treichel und L.D. Rosenhein, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 942.
- 24 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 25 M.J.H. Russell, C. White, A. Yates und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 849.
- 26 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329.
- 27 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107.
- 28 W. Strohmeier und J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1871.
- 29 Vgl. z.B. J.A. Davies und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79.
- 30 W.L. Reynolds, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 1.
- 31 C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1654.
- 32 W. Strohmeier, G. Popp und J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 165.
- 33 Reviews: (a) D.M.P. Mingos, *Trans. Met. Chem.*, 3 (1978) 1; (b) G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 182; (c) P.V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; (d) I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 34 (a) mit SO<sub>2</sub>: z.B. G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1234; G.A. Gott, J. Fawcett, C.A. McAuliffe und D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1283; (b) mit CS<sub>2</sub>: L. Ruiz-Ramirez, T.A. Stephenson und E.S. Switkes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1770.
- 35 (a) mit SO<sub>2</sub>: R.R. Ryan und D.C. Moody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 503; (b) mit CS<sub>2</sub>: M. Herberhold, M. Süss-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 191.
- 36 mit SO<sub>2</sub>: M. Angoletta, P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) C40.
- 37 mit CS<sub>2</sub>: J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
- 38 (a) mit SO<sub>2</sub>: G.D. Jarvinen, G.J. Kubas, R.R. Ryan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 305; (b) mit CS<sub>2</sub>: J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici und J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 656; H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 105; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2968.
- 39 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192.
- 40 R.G. Severson und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 877.
- 41 R. Mews, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 669.
- 42 H.B. Abrahamson, M.L. Freeman, M.B. Hossain und D. van der Helm, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2286.
- 43 D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.
- 44 D.J. Miller und M. Rakowsky-DuBois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4925.
- 45 (a) R. Schierl, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 649; (b) C.A. Tsipis, I.J. Meleziadis, D.P. Kessissoglou und G.A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L19 und dort zitierte Literatur.