

Umsetzung von 2,4-Dithio-1-wolframa-bicyclo[1.1.0]-butan-bis-tetrafluoroborat-Komplexen mit Thioharnstoff

W. Schütt ^a, J. Ostermeier ^a, O. Orama ^b und F.R. Kreißl ^a

^a Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Germany)

^b Department of Chemistry, University of Helsinki, Vuorikatu 20, SF-00014 Helsinki (Finland)

(Eingegangen den 8. Februar 1994)

Abstract

The reacting of dicationic 1-tungsta-2,4-dithia-bicyclobutane complexes (**1a,b**) with thiourea dealkylation gives monocationic, bicyclic complexes in high yields. Further attempts to eliminate the remaining second S-methyl substituent by use of stronger bases in order to obtain the corresponding dithiocarboxylato complexes failed so far.

Zusammenfassung

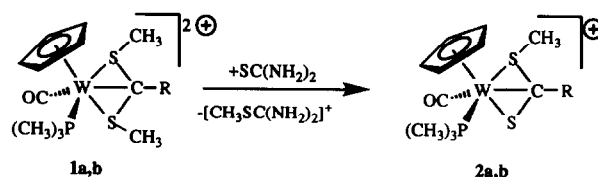
Die Umsetzung dikationischer 1-Wolframa-2,4-dithia-cyclobutankomplexe (**1a,b**) mit Thioharnstoff führt in hohen Ausbeuten unter Dealkylierung zu monokationischen, bicyclischen Komplexen. Versuche, die verbliebene S-Methylgruppe abzuspalten, verliefen selbst beim Einsatz stärkerer Basen erfolglos.

Key words: Tungsten; Dealkylation; Structure

Bei der Umsetzung kationischer η^2 -Thiocarben-Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ [1-5] (R = aryl) mit Thio- bzw. Selenoharnstoff erweist sich die in Konkurrenz zur Wolfram-Carben- stehende W-C_{CO}-Doppelbindung erstmals als reaktiver. Unter [3 + 2]-Cycloaddition bilden sich neuartige, spirocyclische Systeme [6]. In diesem Zusammenhang stellt sich nun die Frage nach dem Reaktionsverhalten von Thio- oder Selenoharnstoff gegenüber 2,4-Dithia-1-wolframa-bicyclobutan-Komplexen [1,4].

1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-(alkyl/aryl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2,4-dithia-bicyclo[1.1.0]butan-ditetrafluoroborat (**1a, b**) setzt sich mit Thioharnstoff in hohen Ausbeuten zu leuchtend roten, monokationischen bicyclischen Verbindungen (**2a, b**) um, wobei **1a, b** formal als Alkylierungsmittel für Thioharnstoff wirken. Dieser fällt in Form seines

S-methylierten Kations an und wird mittels Felddesoptio-Massenspektroskopie ($[\text{MeSC}(\text{NH}_2)_2]^+$ $m/z = 91$) nachgewiesen. Eine weitergehende Dealkylierung der gebildeten monokationischen Komplexe (**2a, b**) zu neutralen Dithiocarboxylato-Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W}(\eta^2\text{-S-C}(\text{R})\text{-S})$ [7,8] wird unter gegebenen Bedingungen bisher nicht beobachtet.



a: R = CH₃, b: R = C₆H₄CH₃

Vergleichbare "weiche" Basen wie Kaliumiodid oder Trimethylphosphin wirken ebenfalls dealkylierend, wie die Umsetzung von **1a** mit KI zeigt [9]. Aufgrund der geringeren positiven Ladung gegenüber **1a, b** lösen sich die diamagnetischen Komplexe **2a, b** jetzt gut in

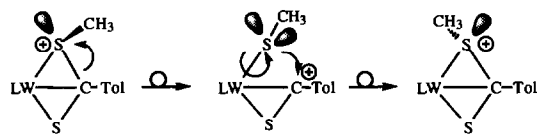
Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.

Dichlormethan sowie stark polaren Lösungsmitteln wie Nitromethan, Acetonitril bzw. Aceton.

Die ν_{CO} -Infrarotlösungsspektren der neuen Komplexe **2a**, **b** (**2a**: 1952 vs, **2b**: 1965 vs cm^{-1}) weisen jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung auf. Die erfolgte Abspaltung eines Methylkations bewirkt eine Zunahme der Elektronendichte am Wolfram und folglich eine signifikante Verschiebung der zugehörigen ν_{CO} -Absorption gegenüber dem Edukt um ca. 60–70 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) der neuen Kationen enthalten vier (**2a**) bzw. fünf (**2b**) Signale mit den zu erwartenden relativen Intensitäten. Gegenüber ihren zugehörigen dikationischen Ausgangskomplexen [4] fehlt jeweils das Signal der abgespaltenen Thiomethyl-Einheit; die restlichen Protonensignale erfahren infolge der einfachen Dealkylierung eine geringfügige Verschiebung nach höheren Feldstärken.

Eine frisch bereitete NMR-Probe von **2b** zeigt entsprechend dem Vorliegen von Diastereomeren **2b** und **2b'** (Isomerenverhältnis $\approx 1:1$) die doppelte Anzahl von Signalen. Nach kurzem Erhitzen der Lösung auf 45°C verbleibt im Spektrum von **2b/2b'** lediglich der Satz von **2b**. Diese Umlagerung von **2b'** zum thermodynamisch begünstigten Isomer **2b** beruht vermutlich auf einer pyramidalen Inversion am dreibindigen Schwefelatom [10].



L = $\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3$

Die protonenrauschenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) der neuen Komplexe **2a**, **b** bestätigen ebenfalls die Abspaltung einer S-Methyleinheit. Bis auf die Resonanz des quartären Ring-Alkylkohlenstoffatoms findet sich in einer frisch bereiteten NMR-Probe von **2b** in Übereinstimmung mit dem Vorliegen von Diastereomeren (**2b**:**2b'** $\approx 1:1$) ebenfalls ein zweiter Signalsatz. Kurzzeitiges Erwärmen der Lösung auf ca. 45°C bewirkt wie bereits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Umwandlung zum thermodynamisch begünstigten Iso-

mer **2b**. Das Signal des Ringkohlenstoffatoms von **2a** spaltet infolge einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphoratom des PMe_3 -Liganden in ein Dublett auf, wobei die Größe der Kopplung mit $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8.3$ Hz weiterhin auf eine σ -Bindung zwischen dem quartären Kohlenstoff und dem Wolfram hindeutet. Die aufgrund des äußerst geringfügig ausgeprägten Kern-Overhauser-Effekten hoher Relaxationszeiten des Ringkohlenstoffatoms erlauben vorerst nur bei **2a** den Nachweis des entsprechenden Dubletts.

Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren [CD_3NO_2 , $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) **2a**: -30.7 (286.8), **2b**: -30.8 (275.5), **2b'**: -31.9 ppm (291.1)] weisen jeweils ein von Wolframsatelliten begleitetes Singulett auf. Wie schon in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren findet sich auch im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2b** ein zweites Signal für das Diastereomere **2b'**, welches beim Erwärmen der NMR-Probe verschwindet.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Dealkylierungsprodukte läßt sich mittels Felddesorption für **2a** das Signal des Kations $[\text{K}]^+$ bei $m/z = 459$ nachweisen; im FAB-Spektrum (Nitrobenzylalkohol-Matrix) von **2b** zeigt sich neben dem Molekülion $[\text{K}]^+$ bei $m/z = 535$ zusätzlich die Abspaltung des Carbonyl-Liganden im Basispeak $[\text{K-CO}]^+$ bei $m/z = 507$.

Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt ein $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})\text{S}(\text{Me})\text{S}\}^+ \text{Kation}$ sowie ein $[\text{BF}_4]^-$ -Anion. Wie in Abb. 1 ersichtlich liegt das zentrale Wolframatom stark verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben vor, wobei der Cyclopentadienylring und das Alkylkohlenstoffatom C(2) in apikaler Position stehen. Die im Idealfall lineare $\text{Cp}^a\text{-W-C}(2)$ -Einheit (Cp^a bezeichnet den Schwerpunkt aus C(8–12)) wird offensichtlich durch die beiden Schwefel-Alkylkohlenstoff-Bindungen C(2)-S(1)- bzw. C(2)-S(2) aus einem 180° Winkel gedrängt. Die PMe_3 -, CO-, S(2)- und SMe-Substituenten in äquatorialer Stellung werden durch den sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Ring stark in Richtung des C(2)-Alkylkohlenstoffatoms aus der meridionalen Anordnung gedrückt.

Die bereits aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu folgernde

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** (CD_3NO_2) und **2b** (CD_2Cl_2). (Relative Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern.)

	C_6H_4	C_5H_5	SCH_3	CH_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
2a		5.84 (5, d, 1.95 ^b)	3.11 (3, d, 1.0 ^c)	2.59 (3, s)	1.63 (9, d, 10.3 ^a)
2b	7.51 (4, m)	5.81 (5, d, 1.4 ^b)	2.51 (3, s)	2.42 (3, s)	1.31 (9, d, 9.6 ^a)
2b'	7.23 (4, m)	5.71 (5, d, 1.5 ^b)	2.18 (3, d, 1.4 ^c)	2.41 (3, s)	1.29 (9, d, 9.6 ^a)

^a $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$; ^b $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$; ^c $^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$.

TABELLE 2. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a** (CD_3NO_2) und **2b** (CD_2Cl_2). (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern.)

	CO	C_6H_4	C_5H_5	C	SCH_3	CH_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
2a	221.5 (d, 12.0 ^b)	–	93.2	94.7 (d, 8.3 ^b)	27.1	20.5	17.6 (d, 37.7 ^a)
2b	221.4 (d, 12.0 ^b)	141.3, 136.8 (d, 1.8 ^c)	92.2	–	29.1	21.3	17.3 (d, 36.8 ^a)
2b'	216.7 (d, 12.0 ^b)	132.7, 129.6 140.3, 133.7 132.6, 130.1	91.6	–	12.8	21.2	16.8 (d, 35.8 ^a)

^a $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$; ^b $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$; ^c $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

trans-Stellung der SMe-Gruppe zum PMe_3 -Liganden wird durch die röntgenographische Untersuchung bestätigt; der nicht alkylierte S(2)-Substituent nimmt infolge der sterisch geringeren Beanspruchung die zum Trimethylphosphin-Liganden räumlich nähere Position ein. Von den beiden möglichen Orientierungen der Methylgruppe am S(1)-Schwefel, die bei der Synthese des Toly-substituierten Komplex **2b** zunächst gleichermaßen eingenommen werden (kinetisch kontrollierter Reaktionsverlauf; siehe NMR) wird im Falle von **2a** nur die thermodynamisch stabilere Form im Festkörper vorgefunden. Der Thiomethylsubstituent C(4) neigt sich im Kation von **2a** offensichtlich aufgrund der räumlichen Nähe der zweiten Schwefelbrücke S(2) in Richtung des Carbonyl-Liganden C(1)–O(1). Eine hierzu analoge Beobachtung findet sich im dikationischen Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{Ph})(\text{SMe})_2\}^{2+}$ [4,11], in welchem sich beide Thiomethylgruppen von der jeweils *trans*-ständigen Überbrückung wegneigen.

Infolge des *trans*-Einflusses des Carbonyl-Liganden liegt der Cyclopentadienylring in **2a** nicht exakt zentrosymmetrisch über dem Wolfram, wie die unterschiedlichen Abstände $\text{W}-\text{C}(8-12)$ zeigen. Diese "ring-slippage" weisen eine Vielzahl Cyclopentadienyl-substituierter Carbonylkomplexe auf [12–15].

Der $\text{W}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Abstand wird durch die Dealkylierung im Vergleich zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{Ph})(\text{SMe})_2\}]^{2+}$ ($\text{W}-\text{C}$ 215.8 pm [4,11]) nicht signifikant beeinflusst. Mit 215.1 pm entspricht er weiterhin einer $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindung, vergleichbar mit der $\text{W}-\text{C}$ -Bindung im ebenfalls cyclischen $\text{W}(\text{CO})_3\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})(\text{SMe})_2\}$ ($\text{W}-\text{C}$ 211.7 pm) [16] oder in $\text{P}^1\text{Pr}_3(\text{CO})_3\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})\text{S}(\text{Me})\text{S}\}$ ($\text{W}-\text{C}$ 215.4 pm) [17]. Gegenüber $\text{CpW}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{-Ph})$ ($\text{W}-\text{Me}$ 225 pm, $\text{W}-\text{CH}_2$ 225 pm) [18] sowie $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{W}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{W}-\text{C}$ 224.8 pm [19]) ist jedoch eine signifikante Aufweitung erkennbar.

Die Formulierung des $\text{S}-\text{C}(\text{Me})-\text{S}(\text{Me})$ -Liganden als η^3 -gebundenes Allylsystem ist mit den gegebenen $\text{W}-\text{C}(2)$ -, $\text{W}-\text{S}(1)$ - und $\text{W}-\text{S}(2)$ -Abständen nicht vereinbar.

Der Verlust einer Methylgruppe wirkt sich auf die Wolfram–Schwefel-Bindungslängen $\text{W}-\text{S}(1)$ mit 247.0 pm und $\text{W}-\text{S}(2)$ mit 246.0 pm kaum aus. Beide weisen nach wie vor Einfachbindungsabstände auf (vgl. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}][\text{BF}_4]$: $\text{W}-\text{S}$ 242.9 pm [2,11] bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$: $\text{W}-\text{S}$ 247.5 pm [19]).

Ausgehend von den dikationischen Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}\{\eta^3\text{-C}(\text{R})(\text{SMe})_2\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}$,

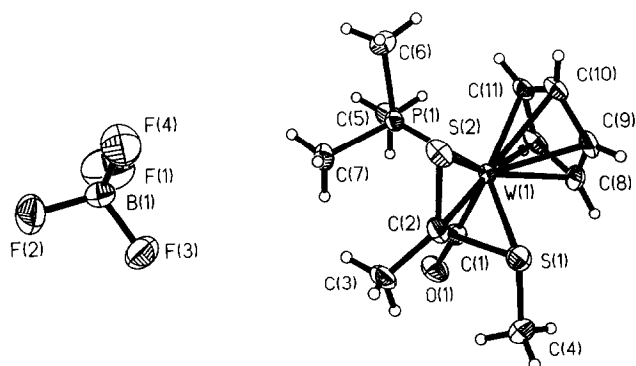
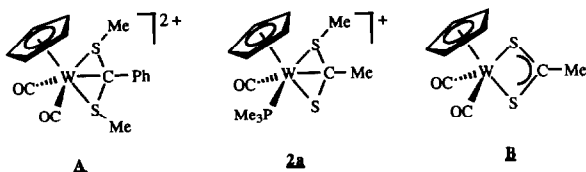


Abb. 1. ORTEP-Projektion von **2a** mit Atomnummerierung der Nichtwasserstoffatome.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **2a**

$\text{W}(1)-\text{P}(1)$	248.2(2)	$\text{C}(2)-\text{C}(3)$	150.3(9)
$\text{W}(1)-\text{S}(2)$	246.0(2)	$\text{C}(1)-\text{O}(1)$	114.1(9)
$\text{W}(1)-\text{S}(1)$	247.0(2)	$\text{W}(1)-\text{C}(8)$	228.9(7)
$\text{W}(1)-\text{C}(1)$	194.5(7)	$\text{W}(1)-\text{C}(9)$	227.8(6)
$\text{W}(1)-\text{C}(2)$	215.1(6)	$\text{W}(1)-\text{C}(10)$	236.1(6)
$\text{S}(1)-\text{C}(2)$	176.8(7)	$\text{W}(1)-\text{C}(11)$	233.3(6)
$\text{S}(2)-\text{C}(2)$	177.2(8)	$\text{W}(1)-\text{C}(12)$	227.7(7)
$\text{S}(1)-\text{W}(1)-\text{S}(2)$	68.0(1)	$\text{W}(1)-\text{S}(1)-\text{C}(2)$	58.2(2)
$\text{S}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(1)$	89.2(2)	$\text{W}(1)-\text{C}(2)-\text{S}(1)$	77.5(2)
$\text{S}(2)-\text{W}(1)-\text{C}(1)$	44.6(2)	$\text{S}(1)-\text{C}(2)-\text{S}(2)$	102.3(3)
$\text{P}(1)-\text{W}(1)-\text{S}(2)$	80.1(1)	$\text{S}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	121.2(5)
$\text{P}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(1)$	82.8(2)	$\text{W}(1)-\text{C}(2)-\text{S}(2)$	77.0(2)
$\text{S}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(2)$	44.3(2)	$\text{S}(2)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	125.0(5)

PMe_3 ; R = Me, Ph, Tol) [1,4,9,11,20,21] (**A**: M = W; L = CO, R = Ph) führt die formal schrittweise Abspaltung beider Methylsubstituenten am Schwefelatom in Form eines Methylkations über die monokationischen η^3 -Dithiomethyl-Komplexe **2** zur neutralen Dithiocarboxylato-Verbindungen [7–9,11] $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}(\text{S}_2\text{C}(\text{R}))$ (M = Mo, W; L = CO, PMe_3 ; R = Me, Ph, Tol) (**B**: M = W; L = CO; R = Me). Hiermit verbunden ist die Zunahme des Abstands zwischen dem Zentralmetall und dem Ringkohlenstoffatom. Während bei **A** (W–C 215.8 pm) und **2a** (W–C 215.1 pm) jeweils eine Wolfram–Kohlenstoff-Bindung vorliegt, läßt sich bei **B** (W–C \approx 300 pm) keine Wolfram–Kohlenstoff-Wechselwirkung mehr nachweisen.



1. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Infrarotspektren: Lösungsmittelfilme unter Verwendung von CaF_2 -Küvetten an einem FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer vom Typ FT-IR 1600. NMR-Spektren: Jeol-JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung, $^1\text{H-NMR}$ 270.17 MHz, relat. $\text{CD}_2\text{HNO}_2 = 4.33$ ppm, $\text{CDCl}_2 = 5.32$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ 67.94 MHz, relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$ ppm, $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8$ ppm; $^{31}\text{P-NMR}$ 109.37 MHz, relat. 85%ige Phosphorsäure als externer Standard.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an doppelfokussierenden Massenspektrometern mit umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie vom Typ Varian MAT 311 A bzw. Finnigan MAT 90 durchgeführt.

1.1. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2,4-dithia-bicyclo [1.1.0]-butan-tetrafluorborat (**2a**)

Eine Lösung von 0.33 g (0.51 mmol) **1a** in 10 ml Acetonitril wird bei 0°C unter Rühren mit einer Lösung von 0.04 g (0.52 mmol) Thioharnstoff in 5 ml Acetonitril versetzt. Anschließend rührt man 10 h bei 25°C und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Nach Extraktion mit wenig Dichlormethan wird das Produkt mit Diethylether als leuchtend rotes Pulver gefällt und

anschließend am Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Acetonitril/Dichlormethan/Diethylether liefert blutrote Kristalle. Fp. 170.0°C. Ausbeute: 0.25 g (90%). Gef.: C, 26.40; H, 3.69; P, 5.67; W, 33.67. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{OPS}_2\text{W}$ (546.0) ber.: C, 26.52; H, 3.55; P, 5.41; W, 34.23%. Molmasse Kation 459 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

1.2. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2,4-dithia-bicyclo [1.1.0]butan-tetrafluorborat (**2b**)

1.2.1. Darstellung mit Thioharnstoff in Acetonitril

Entsprechend 1. wird eine Lösung von 0.23 g (0.32 mmol) **1b** in 10 ml Acetonitril bei 0°C unter Rühren mit einer Lösung von 0.024 g (0.32 mmol) Thioharnstoff in 5 ml Acetonitril versetzt. Nach analoger Aufarbeitung kann **2b** als blutroter kristalliner Feststoff erhalten werden. Fp. 139.1°C. Ausbeute: 0.19 g (95%). Gef.: C, 34.75; H, 3.89; P, 4.98; S, 10.31; W, 29.55. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{OPS}_2\text{W}$ (622.2) ber.: C, 34.58; H, 3.91; P, 4.65; S, 10.37; W, 29.47%. Molmasse Kation 535 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

1.2.2. Darstellung durch Dealkylierung von **1b** mit Kaliumiodid

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0.30 g (0.42 mmol) **1b** in 10 ml Acetonitril mit 0.10 g (0.60 mmol) Kaliumiodid versetzt. Die gelbe Lösung verfärbt sich nur langsam dunkelrot und nach 24 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Anschließend

TABELLE 4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2a**

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{OPS}_2\text{W}$
Molmasse	546.0
Temperatur	295 K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 10.185(2) \text{ \AA}$ $b = 16.551(3) \text{ \AA}$ $c = 10.586(2) \text{ \AA}$ $\beta = 98.27(3)$
Zellvolumen	$1765.9(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	2.054 Mg m^{-3}
Absorptionskoeffizient	6.902 mm^{-1}
F(000)	1048
Gemessener θ -Bereich	4.0 bis 50.0
Anzahl der gemessenen Reflexe	3211
Unabhängige Reflexe	3032 ($R_{\text{int}} = 2.61\%$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares
Daten/Parameter-Verhältnis	13.5/1
Goodness-of-Fit an F^2	2.59
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0274$, $wR2 = 0.0329$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0430$, $wR2 = 0.0353$
Größtes Maximum und Minimum	1080 und -610 e nm^{-3}

wird das Produkt mehrmals mit wenig Dichlormethan extrahiert, die Lösung eingengt und aus Dichlormethan/Diethylether/Pentan umkristallisiert. Leuchtend rotes Pulver. Ausbeute: 0.24 g (92%).

1.3. Kristallstrukturanalyse von 2a

Der zur Kristallstrukturanalyse verwendete Kristall wurde aus einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur in Form monokliner, leuchtend roter Quader gewonnen. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten findet sich in der Tab. 4. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Nicolet P3F registriert. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programm Siemens SHELXTL-PLUS.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau R. Dumitrescu für die Aufnahmen der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 2 N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch.*, B45 (1990) 921.
- 3 F.R. Kreißl und C.M. Stegmair, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2747.
- 4 F.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1609.
- 5 J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 464 (1993) 77.
- 6 F.R. Kreißl, W. Schütt, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1233; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1152.
- 7 D.S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A.G. Orpen, F.G.A. Stone, I.D. Williams und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1343.
- 8 F.R. Kreißl und N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) C30.
- 9 W. Schütt, *Dissertation*, Technische Universität München, 1993.
- 10 E.W. Abel, K.J. Orrell und S.K. Bhargava, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 11 N. Ullrich, *Dissertation*, Technische Universität München, 1991.
- 12 P. Kubacek, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.
- 13 D. Kwon und M.D. Curtis, *Organometallics*, 9 (1990) 1.
- 14 W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuka, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165.
- 15 C.W. Chinn Jr. und M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4930.
- 16 W.A. Schenk, D. Rüb und C. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 305.
- 17 W.A. Schenck, D. Rüb und C. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 967; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 971.
- 18 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2750.
- 19 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- 20 C.M. Stegmair, *Dissertation*, Technische Universität München, 1991.
- 21 N. Ullrich, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C9.