

JOM 23845

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe

XXVIII *. Fischer-Metallcarben-dithiolat-Anionen als Nucleophile zum Aufbau Kohlenwasserstoff-verbrückter Metallkomplexe

Torsten Weidmann, Karlheinz Stinkel und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Mai 1993)

Abstract

The addition of the *in situ* generated anion $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2$ to the organometallic Lewis acid, $(OC)_5Re+$ and Ph_3PAu+ gives the ligand-bridged complexes $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2S-Re(CO)_5$ (1) and $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2S-AuPPh_3$ (2), respectively. The dianion $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^{2-}$ affords with MeI , $Cl_2M(PR_3)_2$ ($M = Pd, Pt$) and $(OC)_5Re+$ the complexes $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=C(SMe)SMe$ (3), $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=CS_2M(PR_3)_2$ (4, 5) and $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=CS_2[Re(CO)_5]_2$ (6). The anion $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^-$ is added to coordinated ethene and allyl ligands of cationic complexes with formation of the hydrocarbon-bridged compounds $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH_2-W(CO)_3CP$ (7), $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH_2-Re(CO)_5$ (8) and $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH=CH_2-\eta^2-Mo(NO_2CO)Cp$ (9), respectively. The structure of 6 has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Addition des *in situ* hergestellten Anions $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2$ und die metallorganischen Lewis-Säuren $(OC)_5Re+$ und Ph_3PAu+ führt zu den ligandverbrückten Komplexen $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2S-Re(CO)_5$ (1) und $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2S-AuPPh_3$ (2). Die Reaktion des Dianions $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^{2-}$ mit MeI , $Cl_2M(PR_3)_2$ ($M = Pd, Pt$) und $(OC)_5Re+$ liefert die Komplexe $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=C(SMe)SMe$ (3), $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=CS_2M(PR_3)_2$ (4, 5) und $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=CS_2[Re(CO)_5]_2$ (6). Das Anion $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^-$ gibt sich an koordinierte Ethylen- und Allyl-Liganden in kationischen Komplexen unter Bildung der Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexe $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH_2-W(CO)_3CP$ (7), $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH_2-Re(CO)_5$ (8) und $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)_2SCH_2CH=CH_2-\eta^2-Mo(NO_2CO)Cp$ (9) an.

Kohlenwasserstoff-verbrückte Metallkomplexe lassen sich gezielt durch Addition von metallorganischen Nucleophilen (z.B. $Re(CO)_5^-$, $Os(CO)_2^-$) an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationi-

schon Komplexen aufbauen [2]. Eine weitere Strategie zur Synthese von Kohlenwasserstoff-verbrückten Metallverbindungen ist die Reaktion von anionischen Metallkomplexen, die ein Nucleophil enthalten, mit koordinierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. metallorganischen Lewis-Säuren (Schema 1).

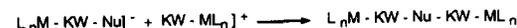
So lassen sich die anionischen Fischer-Carbenkomplexe $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-$ [3] zur Synthese einer Reihe neuartiger mehrkerniger Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken nutzen [4].

Correspondence to: Prof. W. Beck.

* XXVII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Ernst Otto Fischer in aufrichtiger Verbundenheit zum 75. Geburtstag gewidmet.

*** Röntgenstrukturanalyse.



Nu = Nucleophil

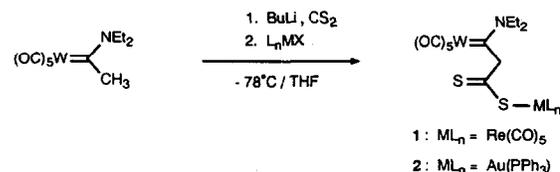
Schema 1.

Kohlenstoffdisulfid läßt sich an Carbanionen addieren [5]. Malisch [6] berichtete über die Addition von CS₂ an den Komplex Cp(Me₃P)₂FeC(OMe)=CH₂; die entstehende zwitterionische Verbindung konnte mit MeI unter Bildung des Carben-Komplexes [Cp(Me₃-P)₂Fe=C(OMe)CH₂CS₂Me]⁺I⁻ alkyliert werden. Raubenheimer [7] zeigte, daß der anionische Fischer-Carben-Komplex (OC)₅Cr=C(OEt)CH₂⁻ mit CS₂ reagiert und mit MeI die Komplexe (OC)₅Cr=C(OEt)CH=C(SMe)₂ und (OC)₄Cr=C(OEt)CH=C(SMe)SMe liefert.

1. Verbindungen des Typs (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)-S-ML_n

Deprotoniert man (OC)₅W=C(NEt₂)CH₃ mit ⁿBuLi bei -78°C in THF und gibt in der Kälte CS₂ dazu, färbt sich die gelbe Lösung von (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂⁻ schlagartig orange. Es entsteht *in situ* das Anion (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)S⁻, das sich mit Elektrophilen weiter umsetzen läßt. Wir haben dieses nicht charakterisiert; seine Entstehung wird jedoch durch dessen Reaktionen belegt. Wir setzten (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)S⁻ mit den Lewis-sauren Verbindungen (OC)₅ReFBF₃ und (Ph₃P)Au(NO₃) um, wobei das Thiolat-Anion erwartungsgemäß an das Lewis-saure Metallzentrum unter Bildung der neutralen Komplexe **1**, **2** koordiniert (Schema 2). Die Verbindungen sind orange bis braunrot gefärbt und können an Luft aufbewahrt werden.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **2** (Experimenteller Teil) zeigen neben den Signalen für die Ethylgruppen der Diethylaminoeinheit jeweils ein Singulett für die Protonen der CH₂-Gruppe, die in α-Position am Carbenkohlenstoffatom gebunden ist. Es ist gegenüber dem Edukt (OC)₅W=C(NEt₂)CH₃ aufgrund der Nachbarschaft zur C(S)S-Gruppe zu tiefem Feld verschoben und erscheint bei 5.17 bzw. 5.59 ppm. Die ¹³C-NMR-Daten der Carbenfragmente in den



Schema 2.

Verbindungen **1**, **2** sind praktisch identisch mit denen der Addukte von (OC)₅M=C(OR)CH₂⁻ an koordinierte Kohlenwasserstoffe [4b]. Bei tiefem Feld erscheinen in den ¹³C-NMR-Spektren zwei Signale, von denen eines dem Carben-C-Atom, das andere dem Thiocarbonylkohlenstoff zuzuordnen ist [8], jedoch kann aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der beiden Signale keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Da Dithiocarbonsäureester bei etwas höherem Feld (ca. 235 ppm) [8] und Aminocarben-Komplexe bei tieferen Feld (ca. 250–270 ppm) [4a,9] erscheinen, ist es wahrscheinlich, daß die Resonanz bei tieferem Feld (246.35–246.76 ppm) durch das Carben-Kohlenstoffatom verursacht wird.

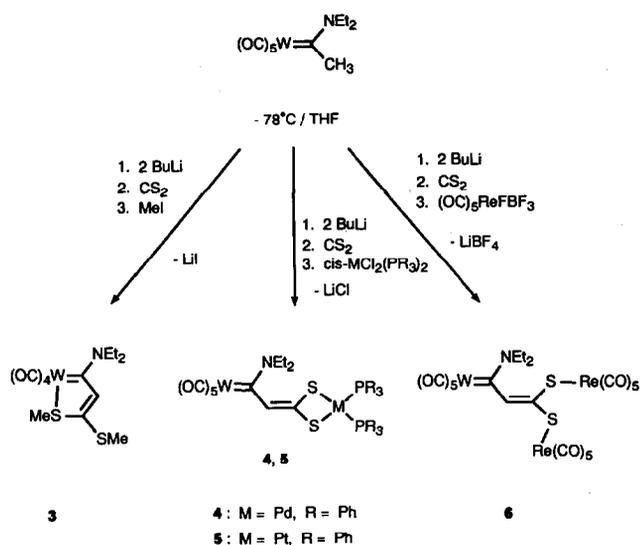
Das IR-Spektrum der Verbindung **1** zeigt im ν(CO)-Bereich die überlagerten Bandenmuster einer W(CO)₅-Fischer-Carben-Gruppe und einer neutralen Re(CO)₅-Gruppe. Die charakteristischen a₁-Banden beider Pentacarbonylgruppen erscheinen erwartungsgemäß bei 2144 [Re(CO)₅] und 2060 cm⁻¹ [W(CO)₅]. Die Bande bei 1583 cm⁻¹ ist der ν(C=S)-Schwingung zuzuordnen. Das IR-Spektrum von **2** zeigt lediglich die Banden der W(CO)₅-Gruppe (a₁-Bande: 2062 cm⁻¹) und die Absorption der ν(C=S)Schwingung (1582 cm⁻¹).

2. Verbindungen des Typs (OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂-(ML_n)_m

Setzt man den Aminocarben-Komplex (OC)₅W=C(NEt₂)CH₃ in THF bei -78°C mit 2 Äquivalenten ⁿBuLi um und gibt nach 30 min CS₂ im Überschuß zu, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung schlagartig tiefrot. Es entsteht ein 1,1-Dithiolat [(OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂]²⁻, das mit Elektrophilen wie (Et₃O)BF₄ [7] abgefangen werden kann. Wir setzten das Dianion mit MeI und den metallorganischen Elektrophilen *cis*-PdCl₂(PPh₃)₂, *cis*-PtCl₂(PⁿBu₃)₂, *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ und (OC)₅ReFBF₃ um (Schema 3).

Die Konstitution der entstehenden Verbindungen geht aus den spektroskopischen Daten hervor. Die Verbindungen **4** und **5** sind den von Weigand [10] dargestellten 2-Benzoyl-1,1-ethendithiolat-Komplexen *cis*-{(R₃P)₂M[S₂C=CHC(O)Ph]} (M = Pd, Pt; R = Et, Bu, Ph) ähnlich. **4** und **5** enthalten anstelle des Carbonylsauerstoffatoms eine W(CO)₅-Gruppe und der Phenylring ist durch eine Aminogruppe ersetzt. Die Struktur des dreikernigen Dirhenio-Adduktes **6** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum von **3** zeigt die typischen Banden eines Tetracarbonyl-Fragments. Dieser Befund läßt sich mit der intramolekularen Substitution eines CO-Liganden durch eine der beiden SMe-Gruppen unter Bildung eines cyclischen Carben-Komplexes erklären.



Schema 3.

Raubenheimer [7] erhielt aus einem Methoxycarbonylchrom-Komplex, Base und CS₂ einen analogen Chelatkomplex ("1-Thia-2-tungstacyclopentadien" [11]).

Das Bandenmuster im IR-Spektrum von 4–6 ist typisch für Fischer-Carben-Komplexe; im Spektrum von 6 wird es von den Absorptionen einer Re(CO)₅-Einheit überlagert. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der beiden im Molekül enthaltenen Rheniumpentacarbonylgruppen fallen offensichtlich zusammen, da nur eine a₁-Bande bei 2149 cm⁻¹ beobachtet wird.

Die NMR-spektroskopischen Daten (¹H, ¹³C, ³¹P) von 3–6 sind ähnlich wie die der von Weigand [10]

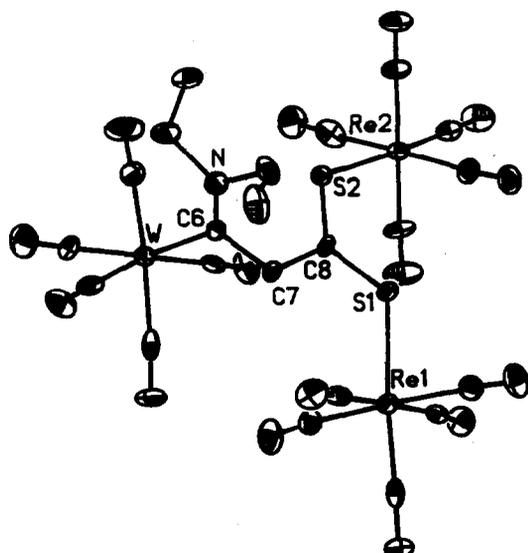


Abb. 1. Struktur von 6 im Kristall.

beschriebenen Komplexe mit 2-Benzoyl-1,1-ethendithiolat-Liganden (R₃P)₂M(S₂C=CHCOPh)₂ (M = Pd, Pt).

3. Kristallstrukturanalyse von 6

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die für 6 vorgeschlagene Struktur (Abb. 1, Tab. 1 und 2). Die Ebene, die durch die Atome C(7), C(8), S(1) und S(2) gebildet wird, schließt mit der Ebene, in der W, N, C(6) und C(7) liegen, einen Winkel von 100° ein. Erstere Atome sind folglich nicht in die Konjugation des Metall-Carbenkohlenstoff-Heteroatom-Systems mit einbezogen. Die beiden Re(CO)₅-Gruppen gehen einander ähnlich aus dem Weg wie die Metallfragmente in {Cp(OC)₂Fe-C[SF₂(CO)₂Cp]S-ReCO₅}BF₄ [12]. Eine nähere Diskussion der Bindungsabstände in 6 erscheint wegen der relativ großen Standardabweichungen nicht sinnvoll; doch bewegen sich diese innerhalb der zu erwartenden Werte.

4. Umsetzungen von (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)S⁻ mit [CpW(CO)₃(η²-C₂H₄)BF₄], [(OC)₅Re(η²-C₂H₄)BF₄] und [(η³-C₃H₅)Mo(CO)(NO)(Cp)]BF₄

Die Reaktivität von Schwefel-Nucleophilen gegenüber koordinierten Kohlenwasserstoffen ist bekannt [13]. Bei der Umsetzung von (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)S⁻ mit [η⁷-C₇H₇)Mo(CO)₃]BF₄ bzw. (η⁴-C₆H₈)Fe(CO)₃ konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt gefaßt werden. Man beobachtet Zersetzung bzw. die Bildung eines Produktgemisches, dessen Komponenten sich nicht trennen lassen. Die Ethen-Komplexe [CpW(CO)₃(η²-C₂H₄)BF₄] und [(OC)₅Re(η²-C₂H₄)BF₄], sowie der Allyl-Komplex [(η³-C₃H₅)Mo(CO)(NO)(Cp)]BF₄ ergaben die gewünschten Verbindungen 7–9 (Schema 4). Sie fallen als orangerote Pulver an und sind unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur stabil.

Carbin-Komplexe L_nM≡CSCH₂CH₂M'L_n, die ebenfalls eine L_nMCH₂CH₂S-Struktureinheit beinhalten, wurden vor kurzem in unserem Arbeitskreis syn-

TABELLE 1. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in 6

C(6)-N	131.3(20)	W-C(6)-N	130.4(15)
C(6)-C(7)	149.7(29)	W-C(6)-C(7)	116.8(11)
C(7)-C(8)	153.5(23)	N-C(6)-C(7)	112.8(17)
C(8)-S(1)	169.1(19)	C(6)-C(7)-C(8)	115.5(13)
C(8)-S(2)	166.0(15)	C(7)-C(8)-S(1)	118.5(11)
S(1)-Re(1)	253.8(4)	C(7)-C(8)-S(2)	118.1(13)
S(2)-Re(2)	247.3(5)	S(1)-C(8)-S(2)	123.4(10)
W-C(6)	226.0(20)	C(8)-S(1)-Re(1)	120.2(5)
		C(8)-S(2)-Re(2)	115.1(6)

thetisiert [2,14]. Sie sind jedoch weniger stabil als 7–9 und zersetzen sich oberhalb von -30°C .

Im Carbonylbereich der IR-Spektren von 7 und 8 treten Überlagerungsmuster der Carbonyl-Banden für die einzelnen Metallfragmente auf: Im Spektrum von 7 werden die Banden des $\text{CpW}(\text{CO})_3$ -Fragments (2012 , 1933 cm^{-1} ; KBr) teilweise von den Banden der

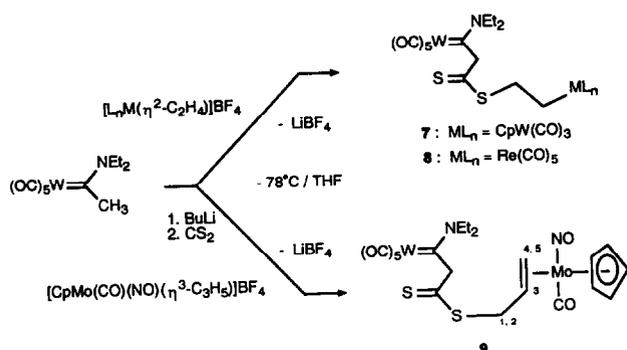
$\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe (2059 , 1970 , 1910 , 1904 cm^{-1} ; KBr) verdeckt. Im Spektrum von 8 werden die Absorptionen der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit (2130 , 2014 , 1985 cm^{-1} ; CH_2Cl_2) deutlich getrennt von denen der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe (2061 , 1923 cm^{-1} ; CH_2Cl_2) beobachtet.

Im Spektrum der Verbindung 9 werden neben den Banden des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments (2062 , 1970 , 1922

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 6

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
W	3376(1)	-3581(1)	1196(1)	43(1)
C(1)	3123(15)	-5285(18)	1829(18)	63(11)
O(1)	2950(14)	-6226(14)	2136(16)	116(11)
C(2)	3652(13)	-1845(19)	469(16)	58(10)
O(2)	3772(13)	-878(12)	16(13)	94(8)
C(3)	4009(15)	-3605(18)	-238(17)	66(11)
O(3)	4408(13)	-3637(15)	-1038(14)	104(10)
C(4)	1926(17)	-3102(18)	478(20)	77(12)
O(4)	1105(14)	-2815(19)	18(16)	138(14)
C(5)	4912(18)	-4064(14)	1745(15)	59(9)
O(5)	5828(11)	-4379(14)	2038(14)	93(10)
C(6)	2852(13)	-3499(13)	2837(14)	44(8)
N	2012(11)	-3928(12)	3550(12)	51(7)
C(1N)	1132(14)	-4435(17)	3253(17)	68(10)
C(2N)	195(15)	-3611(21)	2768(21)	98(16)
C(3N)	1777(15)	-3865(16)	4627(16)	65(10)
C(4N)	2265(19)	-4888(17)	5619(16)	85(12)
C(7)	3571(13)	-2892(13)	3219(15)	49(8)
C(8)	3219(12)	-1604(13)	2864(13)	40(7)
S(1)	4063(3)	-813(4)	3129(4)	51(2)
Re(1)	5951(1)	-1683(1)	3893(1)	45(1)
C(9)	6413(16)	-2027(17)	2568(17)	65(10)
O(9)	6751(15)	-2203(15)	1831(13)	108(11)
C(10)	5555(15)	-1411(16)	5296(18)	61(10)
O(10)	5367(13)	-1295(14)	6068(13)	92(9)
C(11)	5566(13)	-3371(17)	4936(16)	52(9)
O(11)	5392(11)	-4308(12)	5565(12)	78(7)
C(12)	6400(14)	18(8)	2905(19)	64(11)
O(12)	6682(13)	932(12)	2357(14)	92(8)
C(13)	7467(18)	-2133(15)	4374(16)	63(10)
O(13)	8374(11)	-2430(14)	4665(15)	94(10)
S(2)	2005(3)	-1077(4)	2287(4)	51(2)
Re(2)	1637(1)	1062(1)	1504(1)	46(1)
C(14)	1295(20)	979(20)	111(19)	91(12)
O(14)	1060(16)	913(18)	-709(15)	123(12)
C(15)	2005(16)	1039(16)	2977(19)	65(11)
O(15)	2149(12)	1046(13)	3802(13)	83(9)
C(16)	1300(16)	2721(23)	779(21)	83(14)
O(16)	1079(13)	3731(13)	332(16)	115(10)
C(17)	100(15)	668(16)	2125(15)	61(9)
O(17)	-747(12)	486(15)	2452(16)	111(12)
C(18)	3139(15)	1397(19)	931(16)	74(11)
O(18)	4009(13)	1679(16)	576(13)	113(10)
C(101)	7583(21)	2809(21)	3040(21)	99(7)
C(102)	8171(21)	3619(23)	2281(22)	103(8)
C(103)	9204(20)	3705(21)	2344(21)	91(7)
C(104)	9763(19)	2926(20)	3271(19)	90(7)
C(105)	9239(20)	2058(22)	4145(22)	100(7)
C(106)	8130(20)	1946(21)	4051(21)	97(7)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.



Schema 4.

cm^{-1}) die Bande der einzelnen Carbonyl-Gruppe am Molybdän bei 1987 cm^{-1} und die des NO-Liganden bei 1629 cm^{-1} in dem für sie typischen Bereich gefunden.

Die 1H -NMR-spektroskopischen Verschiebungen belegen eindeutig die Bildung einer Ethylen-Brücke in **7** und **8**. Für beide Verbindungen erhält man das erwartete AA'XX'-Spektrum. Der gleiche Spektrentyp wird in den 1H -NMR-Spektren von $(OC)_5ReCH_2CH_2Ru(CO)_2Cp$ (**I**) und $[(OC)_5ReCH_2CH_2]_2Os(CO)_4$ (**II**) beobachtet [15]. Die Verschiebungen der beiden Multipletts (I: 1.61/2.80; II: 1.99/2.37 ppm) sind jedoch nicht so stark verschieden wie bei **7** und **8** (**7**: 1.69/3.47; **8**: 1.20/3.70 ppm). Da auch die Protonen der Methylgruppe von $CpW(CO)_3CH_3$ bei hohem Feld erscheinen (0.42 ppm) [16], führen wir diese Beobachtung auf die stärkere Abschirmung der dem Wolfram bzw. Rheniumatom benachbarten CH_2 -Gruppe durch das Metallfragment zurück. Die am Schwefel gebundene Methylengruppe wird hingegen weniger abgeschirmt und erscheint bei tieferem Feld. Die für **7** und **8** gefundenen Verschiebungen der beiden Multipletts des AA'XX'-Systems sind vergleichbar mit denen von $HB(pz)_3(OC)_2Mo\equiv CSCH_2CH_2ML_n$ [$ML_n = CpW(CO)_3$: 1.94/3.45 ppm; $ML_n = Re(CO)_5$: 1.47/3.71 ppm] [14]. Die Verschiebungen der Protonen im $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)S$ -Fragment stehen in Einklang zu denen der Verbindungen **1** und **2**, die das gleiche Strukturelement besitzen.

Die hohe Abschirmung der dem Metall benachbarten Methylengruppen wird auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von **7** und **8** gefunden. Ihre Resonanzen erscheinen bei 15.98 (**7**) und -13.23 ppm (**8**) (vgl. $CpW(CO)_3CH_3$: -35.1 ppm). Das dem Schwefel benachbarte Methylenkohlenstoffatom gibt hingegen—in Übereinstimmung mit den 1H -NMR-Spektren—Anlaß zu Signalen bei höherem Feld: 44.58 (**7**) und 47.12 ppm (**8**). Im Carbonylbereich des Spektrums von **8** lassen sich die deutlich voneinander getrennten Signalgruppen der $Re(CO)_5^-$ und der $W(CO)_5$ -Gruppe ebenso

eindeutig zuordnen wie das Signal des Thiocarbonylkohlenstoffatoms (228.76 ppm) und des Carben-C-Atoms (247.55 ppm). Die Zugehörigkeit der Carbonyl-Signale von **7** läßt sich mit Hilfe der Wolframsatelliten festlegen. Die Resonanzsignale des C=S-Kohlenstoffatoms (228.23 ppm) und eines der CO-Liganden des $CpW(CO)_3$ -Fragments (228.51; $^1J(CW) = 128$ Hz), die sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen, können so eindeutig voneinander unterschieden werden.

Die Kopplungskonstanten der Wolframsatelliten, die auch für das Carben-C-Atom von **7** gefunden werden ($^1J(CW) = 98$ Hz), sind praktisch identisch mit denen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen $(OC)_5M=C(OMe)CH_2CH_2CH_2W(CO)_3Cp$ [**4b**].

Als Nebenprodukt der Synthese von **1** nachweisen, das durch Eliminierung von Ethen aus **7** entsteht. Die NMR-Daten von **9** sind denen der Allyl-Komplexe $(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-CH_2-CH=CH_2)Mo(CO)(NO)(Cp)$ [**17**], $(OC)_4Os[(\mu-\eta^1:\eta^2-CH_2-CH=CH_2)Mo(CO)(NO)(Cp)]_2$ [**18**] und $HB(pz)_3(OC)_2Mo\equiv C-S(\mu-\eta^1:\eta^2-CH_2-CH=CH_2)Mo(CO)(NO)(Cp)$ [**14**] sehr ähnlich.

Die Protonen H^1 und H^2 von **9** sind aufgrund des Chiralitätszentrums am Molybdän diastereotop und zeigen signifikant unterschiedliche chemische Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum. Von den Kopplungen lassen sich $^2J_{12} = 11$ Hz und $^3J_{23} = 3H_2$ bestimmen. H^1 erscheint als Pseudo-Triplett, da $^3J_{13} \sim ^2J_{12}$. Das Signal von H^3 wird teilweise von einem der beiden Quartetts der Ethyl-Protonen verdeckt. Für die Resonanz der Cyclopentadienyl-Protonen werden zwei Signale im Verhältnis 3/1 gefunden, was die Bildung von Isomeren nahelegt. Für die anderen Signale kann eine ähnliche Verdopplung nicht nachgewiesen werden, da sie trotz säulenchromatographischer Reinigung relativ breit sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** zeigt mit Ausnahme der Resonanzen der Ethylgruppen und einer der drei Signale der Allyl-Brücke einen doppelten Satz aller Signale. Offensichtlich verläuft die Reaktion im Gegensatz zur Umsetzung des chiralen Komplexes $[Cp(OC)(ON)Mo(allyl)]^+$ mit organischen Nucleophilen [**19**] und mit $Re(CO)_5^-$ [**17**] hier nicht stereoselektiv und es treten Diastereomere auf; die Verschiebungen der ^{13}C -Signale des $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)S$ -Fragments sind vergleichbar mit denen der Verbindungen **1**, **2**, **7**, **8**. Die Resonanzen der Allyl-Kohlenstoffatome können nicht zugeordnet werden.

5. Experimenteller Teil

NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q, JEOL GSX 270 und JEOL EX 400; TMS bzw. deuterierte Lösungsmit-

tel als interner Standard. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 881 und Nicolet 5 ZDX FT. $(OC)_5ReFBF_3$ [20], $(Ph_3P)Au(NO_3)$ [21], *cis*- $PdCl_2(PPh_3)_2$ [22], *cis*- $PtCl_2(PPh_3)_2$ [22], $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ [20a,b], $CpW(CO)_3(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ [23] und $[CpMo(CO)(NO)(\eta^3-C_3H_5)]BF_4$ [24] wurden wie beschrieben erhalten. Der Aminocarben-Komplex $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_3$ wurde nach einem, gegenüber der Literaturvorschrift [25] etwas abgewandelten Verfahren dargestellt. Die übrigen Reagenzien wurden im Handel bezogen. Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon-Atmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

5.1. $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_3$

1.6 g (4.2 mmol) $(OC)_5W=C(OCH_3)CH_3$ werden in 20 ml THF vorgelegt und 25 ml $HNEt_2$ zugegeben. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich orangerot. Der Bodenkörper geht im Verlauf der Reaktion nicht vollständig in Lösung. Nach etwa 3 h bei Raumtemperatur ist die überstehende Lösung wieder gelb. Die vollständige Umsetzung kann anhand der a_1 -Bande im IR-Spektrum der Reaktionslösung überprüft werden. Anstelle der Bande des Ausgangskomplexes bei 2070 cm^{-1} muß die Bande des Produkts bei 2062 cm^{-1} sichtbar sein. Man pipettiert die überstehende Lösung ab und wäscht den orangebraunen Rückstand mehrmals mit wenig Pentan. Das beigefarbene, pulverige Produkt wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.42 g (80%).

5.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift (1) für $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^-$

Eine Lösung von 200 mg (0.47 mmol) $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_3$ in 10 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit 0.32 ml (0.52 mmol; 1.6 M) $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt. Nach 30 min werden zu der gelbgrünen Lösung des Anions 0.28 ml (4.7 mmol) CS_2 zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich augenblicklich gelb. Nach 1 min setzt man das Elektrophil zu.

5.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift (2) für $(OC)_5W=C(NEt_2)CH=CS_2^-$

Eine Lösung von 200 mg (0.47 mmol) $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_3$ in 10 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit 0.64 ml (1.04 mmol; 1.6 M) $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt. Nach 30 min werden 0.28 ml (4.7 mmol) CS_2 zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Nach 1 min setzt man das Elektrophil zu.

5.4. $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)SRe(CO)_5$ (1)

Man stellt bei Trockeneistemperatur eine Lösung von 0.47 mmol des Anions $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2CS_2^-$ in THF nach Arbeitsvorschrift (1) her und überführt

diese Lösung durch einen Teflonschlauch in ein zweites auf -78°C gekühltes Schlenkrohr, das die äquimolare Menge frisch dargestelltes $(OC)_5ReFBF_3$ enthält. Die Suspension wird 30 min bei Trockeneistemperatur gerührt, dabei geht der Tetrafluorborato-Komplex langsam in Lösung. Anschließend wird auf Raumtemperatur aufgetaut und noch weitere 30 min gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, trocknet den Rückstand 2 h im Hochvakuum und nimmt ihn dann in 10 ml CH_2Cl_2 auf. Die Lösung wird über Hyflo Super Cel filtriert. Man spült noch mit wenig CH_2Cl_2 nach, um Reste des Produkts aus dem Filterhilfsstoff zu lösen. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden bis auf 5 ml eingengt und mit 30 ml Hexan überschichtet. Kühlen auf -30°C liefert 1 in Form eines kristallinen, orangefarbenen Pulvers. Ausbeute: 236 mg (61%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2144w, 2060m, 2040s, 1999m, 1922vs,br ($\nu(\text{CO})$); 1583w ($\nu(\text{C}=\text{S})$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, Aceton- d_6): δ 5.17 (s, 2H, $=C(NEt_2)CH_2C(S)S^-$); 4.30 (q, 2H, NCH_2CH_3); 3.86 (q, 2H, NCH_2CH_3); 1.45 (tr, 3H, NCH_2CH_3); 1.34 (tr, 3H, NCH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.95 MHz, Aceton- d_6): δ 246.76 (W=C); 242.11 (C=S); 203.97 (W(CO) $_{ax}$); 199.79 (W(CO) $_{\bar{a}q}$, $^1J(\text{CW}) = 127\text{ Hz}$); 181.01 (Re(CO) $_{\bar{a}q}$); 180.40 (Re(CO) $_{ax}$); 73.76 ($=C(NEt_2)CH_2C(S)S^-$); 59.92 (NCH_2CH_3); 47.23 (NCH_2CH_3); 14.40 (NCH_2CH_3); 14.19 (NCH_2CH_3) ppm. (Gef.: C, 24.74; H, 1.52; N, 1.87; S, 7.82. $C_{17}H_{12}NO_{10}ReS_2W$ ber.: C, 24.77; H, 1.47; N, 1.70; S, 7.78%. Molmasse 824.2).

5.5. $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)SAu(PPh_3)$ (2)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.54 mmol $(OC)_5W=C(NEt_2)CH_2C(S)S^-$ in THF (nach Arbeitsvorschrift (1)) wird mit 280 mg (0.54 mmol) $(Ph_3P)Au(NO_3)$ versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung bringt man nach 1 h auf Raumtemperatur und rührt noch weitere 1.5 h. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, trocknet 2 h im Vakuum und nimmt den roten, öligen Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf. Man filtriert über Hyflo Super Cel und spült noch mit wenig CH_2Cl_2 nach. Die rote Lösung wird zur Trockne eingengt und mit 20 ml Pentan in der Kälte gerührt. Dabei fällt 2 als orangefarbener Niederschlag an. Man zentrifugiert und pipettiert die überstehende Pentanphase ab. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 336 mg (65%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2062m, 2002vw, 1971w, 1924vs, 1982m ($\nu(\text{CO})$); 1582m ($\nu(\text{C}=\text{S})$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, Aceton- d_6): δ 7.43–7.72 (m, 15H, Ph); 5.59 (s, 2H, $=C(NEt_2)CH_2C(S)S^-$); 3.60 (q, 2H, NCH_2CH_3); 3.52 (q, 2H, NCH_2CH_3); 1.29 (tr, 3H, NCH_2CH_3); 1.25 (tr, 3H, NCH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.95 MHz, Aceton- d_6): δ 199.63 (W(CO) $_{\bar{a}q}$); 199.58 (W(CO) $_{ax}$); 67.85

(=C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 52.47 (NCH₂CH₃); 44.60 (NCH₂CH₃); 14.86 (NCH₂CH₃); 12.51 (NCH₂CH₃) ppm. ³¹P-NMR (109.37 MHz, Aceton-d₆): δ 35.86 (s, AuPPh₃) ppm. (Gef.: C, 38.20; H, 3.25; N, 1.80; S, 6.27. C₃₀H₂₇NS₂PO₅AuW ber.: C, 37.63; H, 2.84; N, 1.46; S, 6.70%. Molmasse 957.5).

5.6. (OC)₄W=C(NEt₂)-CH=C(SCH₃)(SCH₃) (3)

Zu einer Lösung des Dianions (0.47 mmol) nach Arbeitsvorschrift (2) gibt man 0.125 ml (2.0 mmol) Methyljodid und rührt noch 15 min bei -78°C. Dann wird auf Raumtemp. aufgetaut und noch 2.5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige, rotbraune Rückstand zweimal mit Ether extrahiert und das Produkt aus den Etherphasen an einer Säule (2 × 15 cm; Kieselgel 60) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Phase, die verworfen wird. Mit Ether läßt sich eine langsam wandernde, rote Phase gewinnen, die nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum das ziegelrote Produkt liefert. Ausbeute: 117 mg (50%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2004m, 1890s,sh, 1876vs,br, 1822s (ν(CO)). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆/TMS): δ 6.43 (s, 1H, =C(NEt₂)-CH=CS₂); 3.80 (q, 2H, NCH₂CH₃); 2.64 (q, 2H, NCH₂CH₃); 2.44 (s, 3H, SCH₃); 1.68 (s, 3H, SCH₃); 1.18 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 0.49 (tr, 3H, NCH₂CH₃) ppm. ¹³C-NMR (100.54 MHz, C₆D₆/TMS): δ 243.16 (Carben-C); 213.67 [W(CO)_{ax}]; 212.73 [W(CO)_{äq}]; 166.19 (=CS₂); 135.80 (-CH=); 61.02 (NCH₂CH₃); 46.41 (NCH₂CH₃); 29.49 (SCH₃); 17.74 (SCH₃); 14.12 (NCH₂CH₃); 13.78 (NCH₂CH₃) ppm. (Gef.: C, 32.15, H, 3.68; N, 2.75; S, 12.23. C₁₃H₁₇NO₄S₂W ber.: C, 31.28; H, 3.43; N, 2.81; S, 12.84%. Molmasse 499.3).

5.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen [(OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂]M(PR₃)₂ (4, 5)

0.52 mmol des Dithiolatdianions nach Arbeitsvorschrift (2) werden bei -78°C unter Rühren mit der äquimolaren Menge an *cis*-MCl₂(PR₃)₂ versetzt. Nach 3 h taut man auf Raumtemperatur auf und rührt noch weitere 2 h. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den braunen Rückstand mehrmals mit 10 ml Pentan und trocknet 3 h im Vakuum. Dann nimmt man das Produkt in 3 ml CH₂Cl₂ auf, filtriert die Lösung über Hyflo Super Cel, spült mit wenig CH₂Cl₂ nach und engt die CH₂Cl₂-Phase bis auf 2 ml ein. Anschließend wird mit 30 ml Hexan überschichtet und auf -30°C gekühlt. Das in der Kälte ausgefallene, braune Produkt wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

5.8. [(OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂]Pd(PPh₃)₂ (4)

Ausbeute: 311 mg (53%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2057w, 1995m,sh, 1972m, 1921vs, 1991s, 1867s, 1804m

(ν(CO)). ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.22–7.52 (m, 30H, Ph); 6.64 (s, 1H, =C(NEt₂)CH=CS₂); 3.96 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.43 (q, 2H, NCH₂CH₃); 1.27 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 0.88 (tr, 3H, NCH₂CH₃) ppm. ¹³C-NMR (67.95 MHz, CD₂Cl₂): δ 204.25 (W(CO)_{ax}); 200.79 (W(CO)_{äq}); 149.07 (=CS₂); 124.34 (-CH=); 59.79 (NCH₂CH₃); 44.46 (NCH₂CH₃); 14.32 (NCH₂CH₃); 13.91 (NCH₂CH₃) ppm. ³¹P-NMR (109.37 MHz, C₆H₆): δ 27.34/30.19 (AB-Spinsystem, J = 40 Hz) ppm. (Gef.: C, 50.53; H, 4.36; N, 1.59; S, 6.82. C₄₈H₄₁-NO₅P₂S₂PdW ber.: C, 51.12; H, 3.66; N, 1.24; S, 5.69%. Molmasse 1127.8).

5.8. [(OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂]Pt(PPh₃)₂ (5)

Ausbeute: 291 mg (46%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2065w, 1998m, 1922vs, 1881vs, 1812m (ν(CO)). ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆/TMS): δ 6.90–7.80 (m, 30H, Ph); 6.58 (s, 1H, =C(NEt₂)CH=CS₂); 3.93 (q, 2H, NCH₂CH₃); 2.65 (q, 2H, NCH₂CH₃); 1.15 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 0.52 (tr, 3H, NCH₂CH₃) ppm. ¹³C-NMR (13.68 MHz, C₆D₆/CH₂Cl₂ (1/10)): δ 203.6 (W(CO)); 112.8 (-CH=); 59.4 (NCH₂CH₃); 45.9 (NCH₂CH₃); 14.5 (NCH₂CH₃); 13.7 (NCH₂CH₃) ppm. ³¹P-NMR (109.37 MHz, CH₂Cl₂): δ 15.90/17.60 (AB-Spinsystem mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 20, ¹J(Pt) = 3058/3356 Hz) ppm. (Gef.: C, 46.28; H, 3.87; N, 1.48, S, 6.78. C₄₈H₄₁-NO₅P₂S₂PtW ber.: C, 47.38; H, 3.40; N, 1.15; S, 5.27%. Molmasse 1216.9).

5.9. (OC)₅W=C(NEt₂)CH=CS₂[Re(CO)₅] (6)

Man stellt bei Trockeneistemperatur eine Lösung von 0.86 mmol des Dithiolatdianions (OC)₅W=C(NEt₂)-CH=CS₂²⁻ in THF nach Arbeitsvorschrift (2) her und überführt diese Lösung durch einen Teflonschlauch in ein zweites auf -78°C gekühltes Schlenkrohr, das 613 mg (1.8 mmol) frisch dargestelltes (OC)₅ReFBF₃ enthält. Die Suspension wird 30 min bei Trockeneistemperatur gerührt, dabei geht der Tetrafluorborato-Komplex langsam in Lösung. Anschließend wird auf Raumtemperatur aufgetaut und noch weitere 30 min gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, trocknet den Rückstand 2 h im Hochvakuum und nimmt ihn dann in 4 ml CH₂Cl₂ auf. Die Lösung wird auf eine Säule (1 × 20 cm; Kieselgel 60; Hexan) aufgebracht. Mit Hexan/Benzol (1/1) eluiert man eine orangefarbene Bande, die aufgefangen wird. Kühlen auf -30°C liefert **6** in Form eines kristallinen, orangefarbenen Pulvers. Ausbeute: 109 mg (11%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2149w, 2086vw, 2070m, 2061m, 2046s, 2012m, 1938vs, 1913vs (ν(CO)). ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): δ 5.61 (s, 1H, =C(NEt₂)CH=CS₂); 4.42 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.83 (q, 2H, NCH₂CH₃); 1.54 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 1.39 (tr, 3H, NCH₂CH₃) ppm. ¹³C-NMR (67.95 MHz, CD₂Cl₂):

δ 2.38.67 (Carben-C); 198.94, 197.20 (W(CO)); 179.84, 179.24, 178.79, 177.99 (Re(CO)); 156.49 (=CS₂); 116.20 (-CH=); 59.77 (NCH₂CH₃); 47.00 (NCH₂CH₃); 13.82 (NCH₂CH₃); 13.61 (NCH₂CH₃) ppm. (Gef.: C, 22.71; H, 1.43; N, 1.77; S, n.best. C₂₂H₁₁NO₁₅Re₂S₂W ber.: C, 22.98; H, 0.96; N, 1.22; S, 5.58%. Molmasse 1149.7).

5.10. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)S-CH₂CH₂ML_n (7, 8)

0.91 mmol des Thiolatanions nach Arbeitsvorschrift (1) werden bei -78°C unter Rühren mit 406 mg (0.91 mmol) [CpW(CO)₃(η^2 -C₂H₄)]BF₄ bzw. 400 mg (0.91 mmol) [(OC)₅Re(η^2 -C₂H₄)]BF₄ versetzt und bei dieser Temperatur gerührt. Nach 3 h taut man auf Raumtemperatur auf und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Pentan bei -30°C gewaschen. Das pulverige Produkt trocknet man einige Stunden im Vakuum, nimmt es in 2 ml CH₂Cl₂ auf und filtriert die rotbraune Lösung über Hyflo Super Cel. Anschließend engt man zur Trockne ein und trocknet das orangefarbene Pulver im Vakuum.

5.11. (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)SCH₂CH₂W(Cp)(CO)₃ (7)

Ausbeute: 280 mg (36%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2061m, 2016s, 1960w,sh, 1921vs,br (ν (CO)). ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆/CD₂Cl₂ (1/1)): δ 4.94 (s, 5H, Cp); 4.61 (s, 2H, =C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 3.88 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.47 (m, 2H, C(S)S-CH₂-, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems); 3.24 (q, 2H, NCH₂CH₃); 1.69 (m, 2H, W-CH₂-, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems); 1.16 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 0.79 (tr, 3H, NCH₂CH₃) ppm. ¹³C-NMR (67.95 MHz, C₆D₆/CD₂Cl₂ (1/1)): δ 246.71 (W=C, ¹J(CW) = 98 Hz); 228.51 (CpW(CO), ¹J(CW) = 128 Hz); 228.23 (C=S); 217.96 (CpW(CO), ¹J(CW) = 157 Hz); 203.17 (W(CO)_{ax}, ¹J(CW) = 125 Hz); 199.11 [W(CO)_{aq}, ¹J(CW) = 128 Hz]; 91.54 (Cp); 70.46 (=C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 59.29 (NCH₂CH₃); 46.67 (NCH₂CH₃); 44.58 (C(S)S-CH₂-); 14.00 (NCH₂CH₃); 13.87 (NCH₂CH₃); -15.98 (W-CH₂-) ppm. (Gef.: C, 30.42; H, 2.80; N, 1.77; S, 7.61. C₂₂H₂₁NO₈S₂W₂ ber.: C, 30.75; H, 2.46; N, 1.63; S, 7.46%. Molmasse 859.2).

5.12. (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)SCH₂CH₂Re(CO)₅ (8)

Ausbeute: 310 mg (40%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2130w, 2061m, 2046w, 2014s, 1985m, 1923s,br (ν (CO)); 1588w (ν (C=S)). ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.75 (s, 2H, =C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 4.21 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.70 (m, 2H, C(S)S-CH₂-, XX'-Teil eines AA'XX'-Systems); 3.46 (q, 2H, NCH₂CH₃); 1.42 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 1.27 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 1.20 (m, 2H, Re-CH₂-, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems) ppm. ¹³C-NMR (67.95 MHz, CD₂Cl₂): δ 247.55 (W=C); 228.76 (C=S); 199.13 (W(CO)_{aq}, ¹J(CW) = 126 Hz); 198.80 (W(CO)_{ax}); 184.88 (Re(CO)_{aq}); 181.02 (Re(CO)_{ax});

70.80 (=C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 59.62 (NCH₂CH₃); 47.12 (C(S)S-CH₂-); 46.89 (NCH₂CH₃); 14.35 (NCH₂CH₃); 14.17 (NCH₂CH₃); -13.23 (Re-CH₂-) ppm. (Gef.: C, 25.10; H, 2.06; N, 1.95; S, 6.95. C₁₉H₁₆NO₁₀S₂ReW ber.: C, 26.77; H, 1.89; N, 1.64; S, 7.52%. Molmasse 852.5).

5.13. (OC)₅W=C(NEt₂)CH₂C(S)SCH₂CH=CH₂- η^2 -Mo(Cp)(NO)(CO) (9)

0.72 mmol des Thiolatanions nach der Arbeitsvorschrift (1) werden bei -78°C unter Rühren mit 250 mg (0.72 mmol) [(η^3 -C₃H₅)Mo(CO)(NO)(Cp)]BF₄ versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man den Ansatz auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das rotbraune Öl wird in wenig Benzol aufgenommen und auf eine Säule aufgebracht (2 × 20 cm, Kieselgel 60). Mit Hexan/Benzol (4/1) eluiert man eine erste, gelbe Bande, die verworfen wird. Mit Benzol wird eine rotbraune Bande eluiert, die gesammelt und zur Trockne eingengt wird. Das rotbraune Öl wird mit Pentan bei -30°C zu einem orangefarbenen Pulver gerührt. Ausbeute: 164 mg (30%). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2062m (ν (W=C=O)); 1987s (ν (Mo=C=O)); 1970s,sh, 1922vs,br (ν (W=C=O)); 1629m (ν (NO)). ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆/CD₂Cl₂ (1/1)): δ 5.54/5.58 (2s (1/3), 5H, Cp); 4.79 (s, 2H, =C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 4.15-4.20 (m, 1H, H³); 4.22 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.69 (q, 2H, NCH₂CH₃); 3.2-3.5 (m, 2H, H^{4,5}); 1.45 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 1.30 (tr, 3H, NCH₂CH₃); 0.88 (-tr, 1H, H¹); 2.40 (dd, 1H, H²) ppm. ¹³C-NMR (67.85 MHz, CDCl₃/TMS): δ 247.16/247.31 (W=C); 228.44/229.14 (Mo(CO)); 227.27/227.86 (C=S); 202.84/202.93 (W(CO)_{ax}); 198.50/198.56 (W(CO)_{aq}, ¹J(CW) = 127 Hz); 95.73/95.90 (Cp); 70.02 (=C(NEt₂)CH₂C(S)S-); 59.09 (NCH₂CH₃); 46.73/46.97 (S-C₃H₅-Mo); 46.53 (NCH₂CH₃); 44.86/45.13 (S-C₃H₅-Mo); 42.01 (S-C₃H₅-Mo); 14.17 (NCH₂CH₃); 13.97 (NCH₂CH₃) ppm. (Gef.: C, 29.32; H, 3.41; N, 3.24; S, n.best.. C₂₁H₂₂N₂O₇S₂MoW ber.: C, 33.26; H, 2.92; N, 3.69; S, 8.46%. Molmasse 758.3).

5.14. Röntgenstrukturanalyse von 6 · C₆H₆

Kristalldaten: C₂₈H₁₇NO₁₅Re₂S₂W, M = 1227.8, orangefarbener Würfel, 0.35 × 0.30 × 0.23 mm³, triklin, P $\bar{1}$, a 12.281(5), b 13.003(5), c 13.198(7) pm, α 61.79(4), β 85.55(4), γ 84.38(3)°, V 1.847(2) nm³, Z = 2, Dichte (ber.) 2.208 g cm⁻³, μ (Mo K α) = 7.10 cm⁻¹, λ = 0.71073 Å.

Datensammlung: Syntex-Nicolet R3, Graphitmonochromator, Mo K α -Strahlung, ω -Scan, 2 ≤ ω ≤ 8.08° min⁻¹, $\Delta\omega$ = 0.50°, 5227 Reflexe gesammelt, davon 4849 unabhängig (R_{int} = 1.27%) davon 3862 beobachtet (|F| > 4 σ (|F|)).

Strukturlösung und Verfeinerung: Programm SHEXTL-PLUS, Lösung mittels Patterson-Methoden, Verfeinerung mittels Full-Matrix-Least-Square, 414 verf. Parameter, $R = 0.0520$, $R_w = 0.0592$ ($w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005F^2)$). Alle nicht-H-Atome anisotrop. Alle H-Atome auf berechneten Positionen (riding model). Die Extrema der letzten Differenzfouriersynthese betragen 2.08 bzw. -2.68 e \AA^{-3} .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57462, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung.

Literatur

- M. Wieser, K. Karaghiosoff und W. Beck, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1081.
- W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 923.
- C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 390; C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1230.
- (a) R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 537; D.W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang und R.D. Rogers, *Organometallics*, **10** (1991) 737; D.W. Macomber, P. Madhukar und R.D. Rogers, *Organometallics*, **10** (1991) 2121; D.W. Macomber und M.-H. Hung, *J. Organomet. Chem.*, **366** (1989) 147; D.W. Macomber, P. Madhukar und R.D. Rogers, *Organometallics*, **8** (1989) 1275; D.W. Macomber und P. Madhukar, *J. Organomet. Chem.*, **433** (1992) 279; (b) J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2431; (c) C. Kelley, M.R. Terry, A.W. Kaplan, G.L. Geoffroy, N. Lugan, R. Mathieu, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, **198–200** (1992) 601.
- A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen und H. Schulten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66** (1933) 237.
- G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, **262** (1984) C38.
- (a) H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger und H.W. Viljoen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1963; (b) L. Linford und H.G. Raubenheimer, *Comm. Inorg. Chem.*, **12** (1991) 113.
- H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984 S. 188.
- C.P. Casey und A.J. Shusterman, *Organometallics*, **4** (1985) 736.
- W. Weigand, G. Bosl und K. Polborn, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1339; W. Weigand, R. Saumweber und P. Schulz, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- Herrn Prof. H. Nöth, München, danken wir für diesen Formulierungsvorschlag.
- P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1567 und dort zit. Lit.
- Vgl. z.B. D.L. Reger, *Acc. Chem. Res.*, **21** (1988) 229.
- W. Knauer, *Dissertation*, München, 1992.
- J. Breimair, B. Niemer, K. Raab und W. Beck, *Chem., Ber.*, **124** (1991) 1059.
- R.G. Severson und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 877.
- H.-J. Müller, U. Nagel und W. Beck, *Organometallics*, **6** (1987) 193.
- B. Niemer, J. Breimair, Th. Völkel, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2237.
- (a) J.W. Faller und K.H. Chao, *Organometallics*, **3** (1984) 927; (b) W.E. Van Arsdale, R.E.K. Winter und J.K. Kochi, *Organometallics*, **5** (1986) 645 und dort zit. Lit.
- (a) W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, **26** (1989) 106; **28** (1990) 15; (b) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **214** (1981) 81; (c) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **38** (1983) 1466; (d) K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 3169.
- C. Malatesta, C. Naldini, G. Simonetta und F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.*, **1** (1966) 255.
- F.R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **6** (1970) 119.
- W.H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1566.
- (a) R.G. Hayter, *J. Organomet. Chem.*, **13** (1968) P1; (b) J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.*, **52** (1973) 361; (c) J.W. Faller und A.M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3388.
- J.A. Connor und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578.