

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet 1892

## Redaktion

G. Fritz  
Karlsruhe

W. Hanke  
Berlin

R. Hoppe  
Gießen

Band 619

12/93

ZAACAB 619(12) 1971-2076 (1993)  
Register 619 R 1 – R 45 (1993)

ISSN 0044-2313  
Z. anorg. allg. Chem.  
2 E 8704 E



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Berlin · Heidelberg

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 619 Heft 12 Dezember 1993 S. 1971–2076

## Inhalt

- Nachruf auf Harald Schäfer..... 1971
- M. Baudler, P. Koch, Ch. Wiaterek (Köln): Beiträge zur Chemie des Phosphors. 226. 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2,4-dioxobicyclo[3.1.0]hexaphosphan,  $P_6Bu_4^1O_2$ ..... 1973
- M. Baudler, B. Wingert (Köln): Beiträge zur Chemie des Phosphors. 227.  $HP_4^{\ominus}$  als Komplexligand: Bildung und Eigenschaften von  $[(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl(P_4H)]$ ,  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrCl(P_4H)]$  und  $[(\eta^5-C_5H_5)_3Zr(P_4H)]$ ..... 1977
- W. S. Sheldrick, T. Häusler (Bochum): Ethylcycloarsoxan,  $(C_2H_5AsO)_n$ , ein Ionophor mit anpassungsfähiger Ringgröße in den Alkalimetallkomplexen  $[Na\{cyclo-(C_2H_5AsO)_4\}_2]SCN$  und  $[K\{cyclo-(C_2H_5AsO)_5\}_2]SCN$ .. 1984
- M. Wieber, N. Graf (Würzburg): Tetra- und Pentacarbonyl-Derivate der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram mit sauerstoff- und schwefelverbrückten Distibanen sowie mit Chlorodiphenylstiban als Komplexligand. 1991
- R. Reinhardt, W. Kaim (Stuttgart):  $\alpha$ -Diimin-Komplexe des Pentamethylcyclopentadienylrhodiums in verschiedenen Oxidationsstufen..... 1998
- J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll (Erlangen): Chemie polyfunktioneller Moleküle. 111. Synthese und Struktur neuartiger spirocyclischer Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit dem Phosphazen-Anion  $[Ph_2P^{\ominus}N^{\ominus}P(Ph_2)N^{\ominus}PPh_2]^{-}$ ..... 2006
- W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz (Aachen): Isolierte  $[M_6S_{14}]$ -Baueinheiten in ternären Sulfiden des Technetiums und Rheniums..... 2015
- A. Lossin, G. Meyer (Hannover):  $Cs_2(H_3O)Pr(CH_3COO)_6$  und  $Cs_2Pr(CH_3COO)_5$ : Synthese, Kristallstrukturen und Thermolyse. Über die analogen Acetate mit Lanthan bis Terbium..... 2021
- A. Lossin, G. Meyer (Hannover):  $CsPr(CO_3)_2$ : Erste Einkristalle eines wasserfreien ternären Selten-Erd-Carbonates..... 2031
- R. Czekalla, W. Jeitschko (Münster): Preparation and Crystal Structure of  $Li_6Zr_2O_7$  and  $Li_6Hf_2O_7$ ..... 2038
- J. Duvigneau, G. Peters, W. Preetz (Kiel):  $^{195}Pt$ -NMR-spektroskopischer Nachweis gemischter Hexahalogenodiplatinate(II),  $[Pt_2Cl_nBr_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$ ..... 2043
- E. Fritsch, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck (München): Metallorganische Lewis-Säuren. L. Addition von Pentacarbonylrhenium- und Triphenylphosphangold-Kationen an anionische Dithiolato-Metall-Komplexe als S-Nukleophile..... 2050

- N. Graf, M. Wieber (Würzburg): Eisen- und Mangankomplexe mit sauerstoff-, schwefel- und methylenverbrückten Distibanen und mit Chlorodiphenylstiban als Liganden..... 2061
- R. Minkwitz, D. Lamek, M. Korn, H. Oberhammer (Dortmund, Tübingen): Über die Gasphasenstruktur von  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  und die Darstellung von  $\text{CF}_3\text{NCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$  (M = As, Sb) und  $\text{CF}_2=\text{NClF}^+\text{SbF}_6^-$ ..... 2066
- F. Hartmann, W. Kläui, A. Kremer-Aach, D. Mootz, A. Strerath, H. Wunderlich (Düsseldorf): Wie steuert man die Koordination in Zinkkomplexen? Untersuchungen mit Hydridotris(3-phenylpyrazolyl)borat als Ligand 2071
- Jahresregister Band **619** (1993) Heft 1–12 ..... R 1–R 45

**Metallorganische Lewis-Säuren. L [1]****Addition von Pentacarbonylrhenium- und Triphenylphosphangold-Kationen an anionische Dithiolato-Metall-Komplexe als S-Nukleophile**Elke Fritsch, Kurt Polborn<sup>1)</sup>, Christian Robl<sup>1)</sup>, Karlheinz Sünkel<sup>1)</sup> und Wolfgang Beck\*

München, Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1993.

*Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Die „Metallorganischen Lewis-Säuren“  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (**1**) und  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (**2**) setzen sich mit den Dithiolato-Metallkomplexen  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  ( $\text{mnt} = \text{maleonitrildithiolato}$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Zn}$ ) und  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{dmit} = \text{dimercaptioisotrithiono}$ ) zu den Komplexen  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{mnt}$  (**3**),  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{mnt})]$  (**4**),  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$  (**5**) und  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{dmit}$  (**10**) bzw.  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$  (**6**),  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[(\text{CO})_5\text{Re}]\text{M}(\text{mnt})_2\}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ , **7**, **8**),  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2(\text{mnt})_2$  (**9**) und  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{Ni}(\text{dmit})_2$  (**11**) um. Die Strukturen von **3**, **4** und **5** wurden röntgenographisch bestimmt. In **4** ist der Chelatligand symmetrisch an das  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Atom gebunden. Im Kristall von **3** entstehen durch schwache  $\text{Au}-\text{Au}$ -

Wechselwirkungen Ketten ( $d_{\text{Au}-\text{Au}} = 309 \text{ pm}$ ). Die trans-anti-Konfiguration im Komplex **5** wird aus sterischen Gründen auch für die analogen Komplexe **6** und **11** angenommen. Während **1** mit  $\text{K}_2[\text{M}(\text{dto})_2]$  ( $\text{dto} = \text{dithiooxalato}$ ,  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) die erwarteten Bis(triphenylphosphangold)-Addukte **12** und **13** bildet, ergibt **2**  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2(\text{dto})_2$  (**14**) als stabiles Endprodukt. Das Triphenylphosphangold-Analogon **15** erhält man durch Reaktion von **1** mit  $\text{K}_2\text{dto}$ .  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{FeNO}(\text{dto})_2$  (**16**) kann als primäres Produkt der Reaktion von **2** mit  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{dto})_2]^{2-}$  isoliert werden.  $\text{Re}(\text{CO})_5^+$  und  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  können an die verbrückenden S-Atome von  $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2-}$  unter Bildung von **17** und **18** addiert werden.

**Organometallic Lewis Acids. L.****Addition of Pentacarbonylrhenium and Triphenylphosphinegold Cations to Anionic Dithiolato Metal Complexes as S-Nucleophiles**

**Abstract.** The organometallic Lewis Acids  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (**1**) and  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (**2**) react with the dithiolato metal complexes  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  ( $\text{mnt} = \text{maleonitrildithiolato}$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Zn}$ ) and  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{dmit} = \text{dimercaptioisotrithiono}$ ) to give the complexes  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{mnt}$  (**3**),  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{mnt})]$  (**4**),  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$  (**5**),  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{dmit}$  (**10**) and  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$  (**6**),  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[(\text{CO})_5\text{Re}]\text{M}(\text{mnt})_2\}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ , **7**, **8**),  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2(\text{mnt})_2$  (**9**) and  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{Ni}(\text{dmit})_2$  (**11**), respectively. The compounds **3**, **4** and **5** have been characterized by x-ray structural analysis. In **4** the chelate ligand is symmetrically coordinated to the  $\text{Au}^{\text{I}}$  atom. Weak  $\text{Au}-\text{Au}$  ( $d_{\text{Au}-\text{Au}} = 309 \text{ pm}$ ) interactions lead to the formation of chains in the crystal

of **3**. The trans-anti configuration in **5** can also be assumed for the complexes **6** and **11** for sterical reasons. Compound **1** reacts with  $\text{K}_2[\text{M}(\text{dto})_2]$  ( $\text{dto} = \text{dithiooxalato}$ ,  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) to give the expected bis(triphenylphosphinegold) adducts **12** and **13**. Complex **2**, however, affords with dithiooxalato metal dianions the compound  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2(\text{dto})_2$  (**14**) as final product.  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{dto}$  (**15**) is obtained by reaction of **1** with  $\text{K}_2\text{dto}$ .  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{FeNO}(\text{dto})_2$  (**16**) can be isolated as an unstable adduct from the reaction of **2** with  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{dto})_2]^{2-}$ .  $\text{Re}(\text{CO})_5^+$  and  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  can be added to the bridging S atoms of  $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2-}$  to give **17** and **18**.

**Keywords:** Dithiolato metal complexes; pentacarbonylrhenium; triphosphinegold; preparation; crystal structure

<sup>1)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

## Einleitung

Die Chemie der Metall-dithiolate wird in mehreren Übersichtsartikeln ausführlich behandelt [2–7]. Neuere Arbeiten befassen sich vor allem mit den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Systeme als eindimensionale Leiter bzw. Supraleiter [8, 9], IR-absorbierende Farbstoffe in Lasern [10], Materialien für die optische Datenspeicherung [11] oder, kombiniert mit langkettigen Substituenten, als Flüssigkristalle [12].

In den letzten Jahren haben sich einige Gold-Komplexe mit Dithiolat- bzw. Thioglucoseliganden als anti-Tumor- und anti-Arthritis-wirksame Verbindungen, analog zum Auranofin, herausgestellt [13]. Im Zusammenhang mit diesen biologischen Studien ist auch das Interesse an der Synthese und strukturellen Charakterisierung von Goldthiolato-Komplexen gewachsen [14]. Eine weitere interessante Eigenschaft der Dithiolat-Liganden, ihre Fähigkeit, ungewöhnliche Oxidationsstufen von Metallen zu stabilisieren, hat zur Isolierung der ersten echten Gold(II)-Verbindung,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  geführt [15]. Der dimere Gold(II)-Komplex  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Au}(\text{i-mnt})\text{Cl}]_2$ , der strukturell den  $\text{Au}^{\text{II}}$ -Ylidien ähnelt, zeigt einen der kürzesten bekannten Au—Au-Abstände (2,55 Å) [16]. Bei der Reaktion von  $\text{Na}_2\text{mnt}$  mit  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  entsteht der Pseudo-Au(II)-Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^+[\text{Au}(\text{mnt})_2]^-$  [17].

Die Schwefelatome in den dianionischen Dithiolatkomplexen sind sehr nukleophil. Ihre Alkylierung war schon früh Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Es wurde zunächst angenommen, daß sich  $\text{Ni}(\text{mnt})_2^{2-}$  nicht methylieren läßt [18]. *Vlcek* berichtete, daß der Komplex bei Verwendung eines großen Überschusses an Methylidid vollständig S-methyliert wird und dann dissoziiert [19].

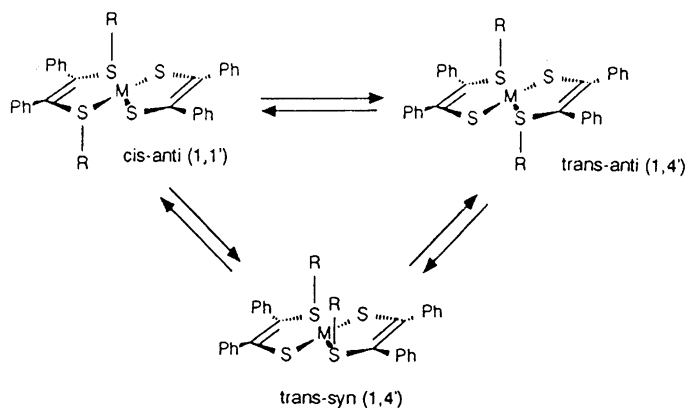
Hingegen fanden *Hoyer et al.*, daß Alkylierungen an Nickelchelaten des Maleodinitril-Dithiolates nur bis zur Stufe des mono-S-alkylierten Komplexes verlaufen [20]. EHT-Berechnungen zeigten, daß die Elektronendichte an allen vier S-Atomen aufgrund des -M-Effektes der CN-Gruppe deutlich erniedrigt ist. Eine Zweitalkylierung ist damit erschwert [21].

$[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]^{2-}$  und  $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) lassen sich dagegen problemlos zweimal alkylieren. *Schrauzer* und *Hoyer* kamen zu unterschiedlichen Ergebnissen, was den Angriffsort der Zweitalkylierung angeht [21, 22]. Neuere Ergebnisse zeigen, daß vorwiegend 1,4'- und 1,1'-Addukte gebildet werden, die in Lösung im Gleichgewicht vorliegen (Schema 1) [24].

Die Alkylierungsprodukte  $\text{M}[\text{S}(\text{SEt})\text{C}_2\text{H}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) und  $\text{Ni}[\text{S}(\text{SR})\text{C}_2\text{Ph}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{CHPh}, \text{Anthracenyl}$ ) wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert [23, 24].

Verschiedene Übergangsmetall-Komplexe mit dem Dimercapto-isotrithion-Dianion wurden zuerst von *Steimecke et al.* dargestellt [25]. Sie verdienen speziell wegen ihrer ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften Beach-

tung. Nichtstöchiometrische Verbindungen des Typs  $\text{M}_x[\text{M}'(\text{dmit})_2]_2$  zeigen aufgrund von kurzen S—S-Kontakten im Kristall elektrische Leitfähigkeit. Vier Komplexe mit dem dmit-Liganden ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{M} = \text{TTF}, \text{Me}_4\text{N}$ ) weisen sogar Supraleitfähigkeit auf [26–29]. Reaktionen dieser Komplexe mit organometallischen Verbindungen sind kaum untersucht. Erst vor kurzem wurde die Darstellung von Organylzinn-Derivaten des dmit-Liganden durch Umsetzung von  $\text{Zn}(\text{dmit})_2^{2-}$  mit  $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$  beschrieben [30].



Schema 1

Nach Arbeiten von *Coucouvanis et al.* addieren sich koordinativ ungesättigte Metallfragmente wie  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2^+$  und  $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2^+$  oberhalb und unterhalb der  $\text{MS}_4$ -Ebene von Maleonitrildithiolato- und Dithiooxalato-Metallkomplexen [31–33].

Dithiooxalat ist ein vielseitiger Ligand und bildet O,O-, S,O- oder S,S-Bis(Chelat)Komplexe [33].

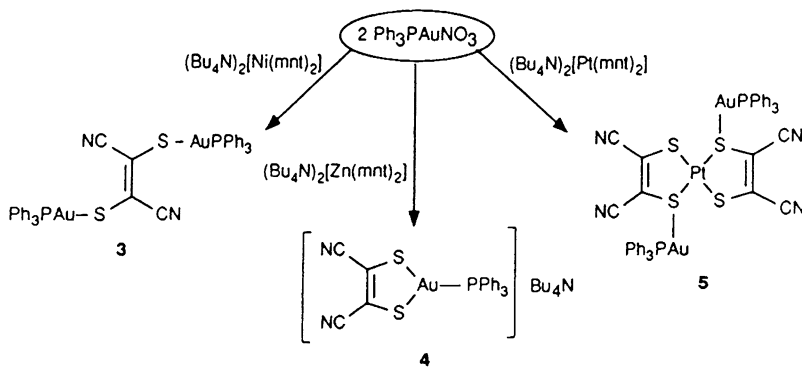
In Fortführung unserer Untersuchungen [34] über die organometallischen Lewis-Säuren  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (1) und  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (2), die isolobal [35] zum Proton bzw. zum Carbenium-Ion sind, soll hier über die Reaktionen dieser Verbindungen mit verschiedenen Dithiolatkomplexen berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### Reaktionen von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ (1) mit Übergangsmetall-mnt-Komplexen

Zur Untersuchung der Reaktivität des  $\text{Ph}_3\text{PAu}$ -Kations gegenüber Dithiolatkomplexen wurden die leicht zugänglichen Ni-, Zn- und  $\text{Pt}(\text{mnt})_2$ -Dianionen ausgewählt. Während die Komplexe  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ ) quadratisch planar gebaut sind, besitzt die Zink-Verbindung eine tetraedrische Struktur [36].

Diese auf den ersten Blick so ähnlichen Komplexliganden zeigen ein sehr unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ , wie Schema 2 zeigt:



Schema 2

Tabelle 1 Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung<sup>a)</sup>

Verbindung Nr.	3	4	5
<i>Kristall-Parameter</i>			
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{AuN}_3\text{PS}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{PtS}_4$
Molmasse (g/mol)	1058,71	841,90	1393,9
Kristallgröße (mm)	0,1 × 0,2 × 0,43	0,3 × 0,3 × 0,44	0,18 × 0,2 × 0,3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /a	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	1201,7 (2)	1043,7(2)	914,9(4)
b (pm)	1891,7(5)	3988,8(7)	1404,2(7)
c (pm)	1723,6(5)	1069,4(2)	1722,9(9)
β (°)	95,46(2)	117,563(13)	95,26(4)
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	3,900	3,9467(12)	2,2040(2)
Z	4	4	2
berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,803	1,417	2,100
μ(MoKα, mm <sup>-1</sup> )	7,716	3,889	10,117
<i>Meßparameter</i>			
Diffraktometer	CAD 4	Siemens R3m/V	Synthex R3
Meßtemperatur (K)	294	295	293
Meßbereich 2θ (°)	4–46	5–50	2–40
Scangeschw. (°/min)	1–3	2,44–14,65	2–6
Scanbreite (°)	0,90	1,10	1,70
gemessene Reflexe	2859	7608	4520
symm. unabh. Reflexe	2631	6943	2084
beobachtete Reflexe	2411 (mit I > 2σ(I))	4695 (mit  F  > 3σ( F ))	1615 (mit  F  > 4σ( F ))
<i>Strukturlösung und Verfeinerung</i>			
Strukturlösung	Siemens SHELXTL PLUS	Siemens SHELXTL	Siemens SHELXTL PLUS (VMS)
Absorptionskorrektur	empirisch	face-indexed numerical	semiempirisch
min./max. Transmission	0,9852/0,9987	0,2770/0,3561	0,0532/0,0787
Nicht-H-Atome	anisotrop	anisotrop	anisotrop
H-Atome	geometr. positioniert	geometr. positioniert	geometr. positioniert
R	3,37%	5,20%	3,35%
R <sub>w</sub>	3,97%	2,41%	3,50%
verfeinerte Parameter	181	408	139
Restelektr.dichte [e × 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	max. 1,23 min. -0,66	max. 0,60 min. -0,75	max. 0,84 min. -0,62

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57391 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die monoanionischen Komplexe  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{mnt})_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Au}$ ) zeigen keine Reaktion mit **1**. Dies ist auf die in diesem Fall wesentlich schwächere Nukleophilie der Schwefelatome zurückzuführen. Der Komplex **3** wurde bereits von *Usón* durch die Umsetzung von 2 Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  mit  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{mnt})$  erhalten [17].

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3–5** weisen deutlich unterschiedliche Verschiebungen auf (36,3, 42,4 bzw. 32,7 ppm). Die Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals im Spektrum von **4** ist charakteristisch für Gold(I)-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 [37].

### Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3**, **4** und **5**

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tabellen 2–7 enthalten die Atomparameter sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

**Tabelle 2** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **3** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	U(eq) <sup>a)</sup>
Au(1)	3900(1)	4393(1)	2900(1)	53(1)
S(1)	4915(2)	5148(2)	3735(2)	58(1)
P(1)	2779(3)	3705(2)	2091(2)	83(1)
N(1)	2958(8)	4120(6)	4853(6)	84(3)
C(1)	4682(8)	4886(6)	4686(5)	49(3)
C(2)	3720(9)	4470(7)	4792(6)	59(3)
C(3)	2412(6)	2901(4)	3377(4)	82(4)
C(4)	2069	2301	3760	101(4)
C(5)	1625	1725	3330	120(4)
C(6)	1526	1749	2517	175(4)
C(7)	1870	2349	2135	158(4)
C(8)	2313	2925	2565	86(4)
C(9)	4246(8)	2871(6)	1365(5)	208(5)
C(10)	4765	2625	726	247(5)
C(11)	4440	2888	-18	215(4)
C(12)	3597	3395	-122	259(4)
C(13)	3078	3640	517	167(4)
C(14)	3403	3378	1260	115(4)
C(15)	548(8)	3857(6)	1481(6)	221(5)
C(16)	-373	4246	1168	299(5)
C(17)	-279	4975	1065	312(5)
C(18)	735	5314	1277	285(5)
C(19)	1656	4924	1590	199(5)
C(20)	1563	4196	1693	113(4)

<sup>a)</sup> äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

Die röntgenographische Untersuchung der Verbindung **3** (Abb. 1) bestätigt die vermutete trans-planare Struktur, die auch für den analogen Komplex **9** (siehe unten) angenommen werden kann.

Im Kristall werden durch Au—Au-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen Ketten gebildet (Abb. 2). Solche Au—Au-Wechselwirkungen wurden von *Schmidbaur et al.* häufig gefunden und auf relativistische

**Tabelle 3** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **4** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	U(eq) <sup>a)</sup>
Au	4632(1)	6534(1)	4802(1)	67(1)
P	3220(2)	6952(1)	3466(2)	56(1)
S(1)	5898(2)	6083(1)	4313(2)	79(1)
S(2)	5727(2)	6354(1)	7236(2)	69(1)
N(1)	8468(7)	5406(2)	6150(7)	79(4)
N(2)	8313(8)	5716(2)	9501(7)	112(5)
N(3)	8749(6)	4326(1)	5887(6)	53(3)
C(1)	7766(8)	5631(2)	6112(7)	56(4)
C(2)	6833(7)	5915(2)	5972(7)	50(4)
C(3)	6775(7)	6024(2)	7166(7)	53(4)
C(4)	7632(8)	5851(2)	8468(8)	70(5)
C(5)	3348(7)	7333(2)	4421(7)	52(4)
C(6)	4544(8)	7370(2)	5694(8)	83(5)
C(7)	4697(9)	7656(2)	6468(9)	100(5)
C(8)	3636(10)	7904(2)	6009(9)	93(6)
C(9)	2428(8)	7867(2)	4745(9)	76(5)
C(10)	2273(7)	7580(2)	3946(8)	64(4)
C(11)	3568(7)	7072(2)	2004(7)	58(4)
C(12)	3148(8)	7376(2)	1323(9)	74(5)
C(13)	3377(10)	7450(2)	183(10)	97(6)
C(14)	4004(9)	7215(3)	-291(10)	101(6)
C(15)	4420(8)	6910(3)	366(10)	102(6)
C(16)	4214(7)	6839(2)	1514(9)	76(5)
C(17)	1282(7)	6849(2)	2557(9)	61(4)
C(18)	477(8)	6860(2)	3300(9)	76(5)
C(19)	-981(9)	6753(2)	2600(12)	96(6)
C(20)	-1555(9)	6641(2)	1231(12)	99(6)
C(21)	-755(9)	6631(2)	525(10)	97(5)
C(22)	664(8)	6730(2)	1185(8)	78(4)
C(23)	8507(7)	4000(2)	5082(7)	60(4)
C(24)	8739(8)	4011(2)	3798(8)	87(5)
C(25)	8612(9)	3666(2)	3197(8)	100(6)
C(26)	8811(10)	3658(2)	1899(9)	135(7)
C(27)	10311(7)	4448(1)	6466(7)	58(4)
C(28)	11462(7)	4191(2)	7322(7)	64(4)
C(29)	12937(7)	4364(2)	8080(7)	76(4)
C(30)	14120(7)	4113(2)	8999(8)	94(5)
C(31)	7823(7)	4609(2)	4938(7)	62(4)
C(32)	6191(7)	4548(2)	4360(8)	84(5)
C(33)	5323(8)	4832(2)	3302(9)	88(5)
C(34)	5405(9)	4808(2)	1933(9)	120(6)
C(35)	8379(7)	4258(2)	7084(7)	61(4)
C(36)	8522(7)	4549(2)	8038(7)	63(4)
C(37)	8012(8)	4445(2)	9098(8)	92(5)
C(38)	8312(8)	4702(2)	10251(8)	113(6)

<sup>a)</sup> äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

Effekte zurückgeführt [38]. In **3** treten zwei Symmetrieelemente auf, ein Symmetriezentrum zwischen C(1) und C(1a) und eine zweizählige Achse, die Au(1) mit Au(1a) verbindet. Der Au—S-Abstand in **3** ist in etwa genauso lang wie der in  $\text{Ph}_3\text{PAuSAR}$ -Komplexen [14]. Interessant ist auch ein Vergleich mit der von *Fackler* beschriebenen Struktur des Komplexes  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{-mnt}$  [39]. In letzte-

**Tabelle 4** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	U(eq) <sup>a)</sup>
Pt	5000	0	5000	47(1)
S(1)	2539(4)	-269(2)	5032(2)	53(1)
C(1)	2380(14)	-1478(9)	4726(7)	51(4)
C(2)	907(19)	-1857(11)	4690(9)	74(5)
N(1)	-269(17)	-2132(10)	4668(8)	96(5)
C(3)	3559(14)	-1971(9)	4610(7)	51(4)
C(4)	3432(18)	-2954(12)	4407(10)	83(5)
N(2)	3384(14)	-3736(10)	4236(8)	88(4)
S(2)	5318(4)	-1553(2)	4646(2)	60(1)
Au	1819(1)	655(1)	3943(1)	51(1)
P	1142(4)	1593(2)	2902(2)	50(1)
C(11)	1368(15)	944(8)	2014(7)	47(3)
C(12)	166(18)	433(10)	1656(9)	76(5)
C(13)	437(20)	-175(12)	1049(11)	98(6)
C(14)	1789(18)	-208(11)	769(10)	84(5)
C(15)	2904(19)	304(11)	1080(10)	87(5)
C(16)	2729(17)	904(10)	1714(9)	76(5)
C(21)	-760(14)	1983(9)	2857(8)	51(4)
C(22)	-1191(17)	2827(10)	2482(8)	70(4)
C(23)	-2673(17)	3099(11)	2454(9)	72(4)
C(24)	-3650(18)	2552(11)	2821(9)	78(5)
C(25)	-3217(16)	1735(10)	3196(8)	67(4)
C(26)	-1761(15)	1454(10)	3211(7)	58(4)
C(31)	2182(14)	2664(9)	2898(8)	51(4)
C(32)	2687(15)	3075(9)	3599(8)	57(4)
C(33)	3395(15)	3954(10)	3646(9)	67(4)
C(34)	3556(16)	4426(10)	2961(8)	66(4)
C(35)	3091(15)	4025(9)	2257(8)	60(4)
C(36)	2405(15)	3169(9)	2217(8)	56(4)

<sup>a)</sup> äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tabelle 5** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in **3**

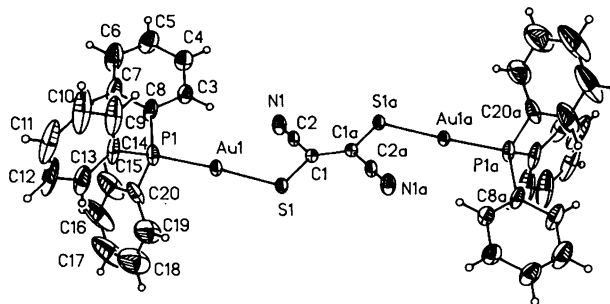
Au1—S1	229,4(4)	P1—Au1—S1	175,4(1)
Au1—P1	225,8(5)	Au1—Au1 a—S1 a	81,6(1)
Au1—Au1 a	309,3(3)	Au1 a—Au1—P1	102,1(1)
C1—S1	175,9(10)	C2—C1—S1	118,5(7)
C1—C2	142,6	C1 a—C1—S1	122,4(11)
C1—C1 a	133,6(18)	C1 a—C1—C2	118,8(11)
C2—N1	114,2(15)	C1—C2—N1	177,3(11)

**Tabelle 6** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in **4**

Au—P	224,6(2)	P—Au—S1	132,5(1)
Au—S1	242,9(2)	P—Au—S2	138,6(1)
Au—S2	241,7(2)	S1—Au—S2	88,8(1)
N1—C1	114,5(10)	Au—S2—C3	99,9(3)
N2—C4	113,4(10)	Au—S1—C2	99,9(3)
C1—C2	145,5(10)	S1—C2—C1	116,3(6)
C3—C4	143,7(10)	S2—C3—C4	116,4(6)
S2—C3	173,5(7)	S2—C3—C2	125,4(5)
S1—C2	171,7(6)	S1—C2—C3	125,9(5)
C2—C3	137,6(12)	C1—C2—C3	117,8(6)
		C2—C3—C4	118,2(7)

**Tabelle 7** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in **5**

Pt—S1	228,9(4)	S1—Pt—S2	89,9(1)
Pt—S2	229,0(4)	S2—Pt—S1 a	90,1(1)
S1—Au	232,6(4)	Pt—S1—C1	101,8(5)
S2—C3	170,8(13)	Pt—S1—Au	95,4(1)
S1—C1	178,0(13)	C1—S1—Au	106,5(4)
C1—C2	144,6(21)	S1—C1—C3	120,2(10)
C4—N2	113,7(22)	C1—C2—N1	178,1(18)
C2—N1	113,9(23)	C1—C3—S2	126,7(10)
C3—C4	170,8(13)	C3—C4—N2	177,3(17)
C1—C3	131,2(18)	S1—C1—C2	114,5(10)
Au—P	226,5(4)	C2—C1—C3	125,2(12)
		C1—C3—C4	119,9(13)
		C4—C3—S2	113,4(11)
		Pt—S2—C3	101,3(5)

**Abb. 1** Struktur von **3** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

rem Fall liegen im Kristall isolierte Moleküle vor. Der Au—Au-Abstand ist mit 315,6 pm etwas länger als in **3** (309,3 pm), der P—Au—S-Winkel wegen der sterischen Wechselwirkung der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Gruppen kleiner als  $180^\circ$ .

Der Komplex **4** ist unseres Wissens der erste planare (Winkelsumme am Au-Atom = 359,90) Gold(I)-Komplex mit einem symmetrisch gebundenen Schwefel-Chelatliganden (Abb. 3). Gold(I)-Verbindungen der Koordinationszahl 3 beschränken sich ansonsten auf den Typ  $(\text{PR}_3)_2\text{AuX}$ , wobei X ein Halogenid [40, 41], ein Pseudohalogenid [42] oder  $\text{SnCl}_3^-$  [43] darstellt. Bei den wenigen röntgenographisch untersuchten Verbindungen wie  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$  [40] und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{SCN}$  [42] ist die Geometrie um das Goldatom fast ideal trigonal planar, mit P—Au—P-Winkeln um  $128^\circ$ . Bei der Reaktion von Gold(I)-Verbindungen mit Dithiocarboxylaten entstehen hingegen Goldkomplexe der Koordinationszahl 2 [44–47].

Im Gegensatz zu anderen trigonal planaren Gold(I)-Komplexen mit einzähnigen Liganden ist der Komplex **4** sehr stark verzerrt. Der S(1)—Au—S(2)-Winkel beträgt nur  $88,8^\circ$ , die P—Au—S-Winkel sind stark aufgeweitet und außerdem untereinander verschiedenen ( $138,6^\circ$  und  $132,5^\circ$ ). Die Au—S-Abstände sind fast gleich lang (242,9 und 241,7 pm) und liegen zwischen dem in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuSCN}$  (246,8 pm) [42] und den



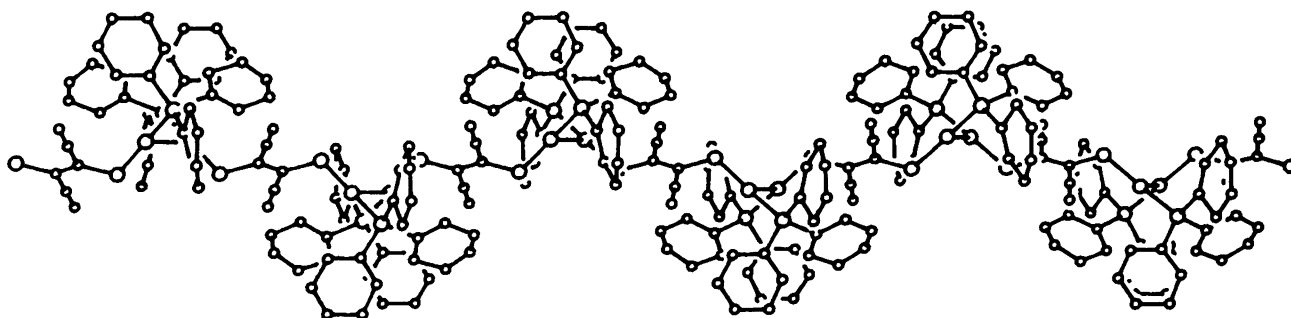


Abb. 2 Ketten von 3 im Kristall

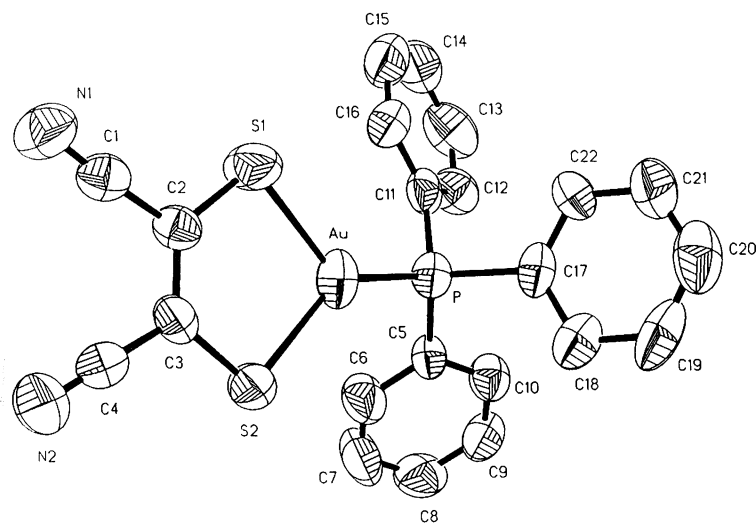


Abb. 3 Struktur von 4 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Au—S-Bindungsängen der zweifach-kordinierten Gold-Komplexe mit Dithioliganden (232–236 pm) [44–46].

Durch die Röntgenstrukturanalyse ließ sich die erwartete trans-anti-Anordnung in dem Bis(triphenylphosphan)gold-Addukt 5 verifizieren (Abb. 4).

Wahrscheinlich liegt in Lösungen von 5 auch bei tiefen Temperaturen kein Gleichgewicht zwischen trans-anti, cis-anti und trans-syn-Struktur vor, weil die Schwefelinversion oder cis-trans-Isomerisierung durch die sperrigen  $\text{Ph}_3\text{PAu}$ -Liganden zu sehr behindert wird.

Die Au—S-Bindungen sind mit 232,6(4) pm in 5 wesentlich kürzer als die Ag—S-Abstände in Coucouvanis' Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  (270–290 pm) [31] und liegen im Bereich kovalenter Au—S-Abstände. Zwischen den Au- und Pt-Atomen liegt keine Wechselwirkung vor. Dafür sieht man schwache intermolekulare Au—N-Wechselwirkungen (Abb. 5). Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Bindungslängen C(1)—S(1) (178,0(13) pm) und S(2)—C(3) (170,8(13) pm). Die Pt—S-Abstände in 5 entsprechen mit 229 pm denen in  $\text{Pt}[\text{S}(\text{SEt})\text{C}_2\text{H}_5]_2$  [23]. Der Pt—S—Au-Winkel weicht mit  $95^\circ$  erheblich vom idealen Maß  $109^\circ$  ab. Dies ist vermutlich einem Packungseffekt zuzuschreiben. Die Pt—S<sub>4</sub>-Einheit in 5 ist praktisch planar. Der Abstand

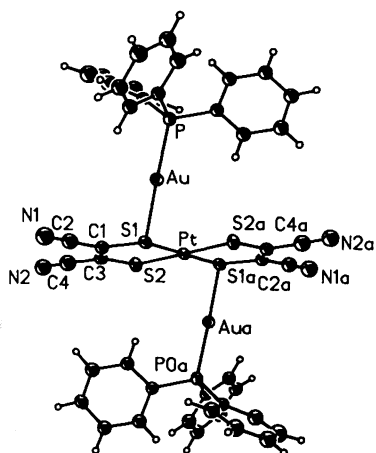


Abb. 4 Struktur von 5 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

zwischen den  $\text{PtS}_4$ -Ebenen verschiedener Moleküle ist im Vergleich zu dem zu  $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{2-}$  isostrukturellen  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$  [4] stark vergrößert, wobei aber die Pt-Atome immer noch übereinander zu liegen kommen. Die  $\text{Ph}_3\text{PAu}$ -Liganden stehen in einem fast rechten Winkel auf der  $\text{PtS}_4$ -Ebene.

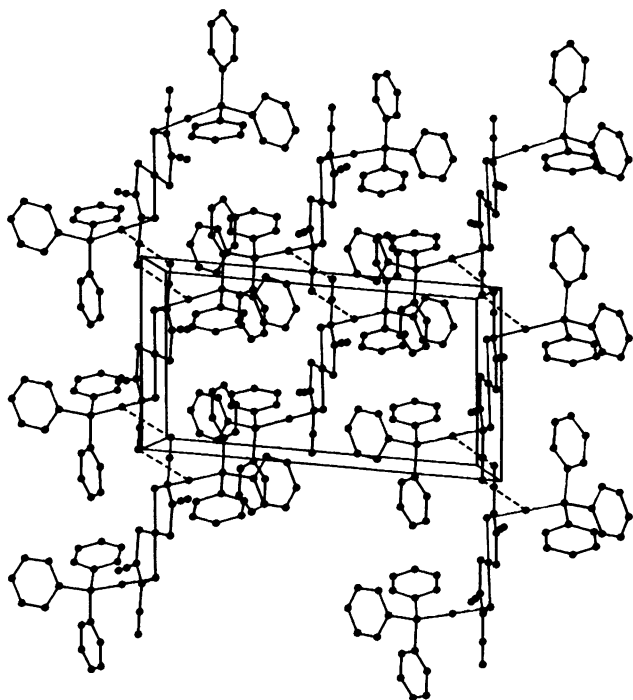


Abb. 5 Elementarzelle von 5

### Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (2) mit Übergangsmetall-mnt-Komplexen

Die Reaktivität des Pentacarbonylrhenium-Kations gegenüber den Dithiolatokomplexen unterscheidet sich von der des Triphenylphosphangold-Kations. Schema 3 gibt einen Überblick über die Resultate.

Setzt man  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$  ein, so lassen sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Reaktionsführung entweder das Bisaddukt **6** oder das Monoaddukt **7** isolieren, auch wenn man in beiden Fällen die doppelte molare Menge an **2** verwendet. In Lösung wandelt sich **6** nach einigen Tagen in **9** um.

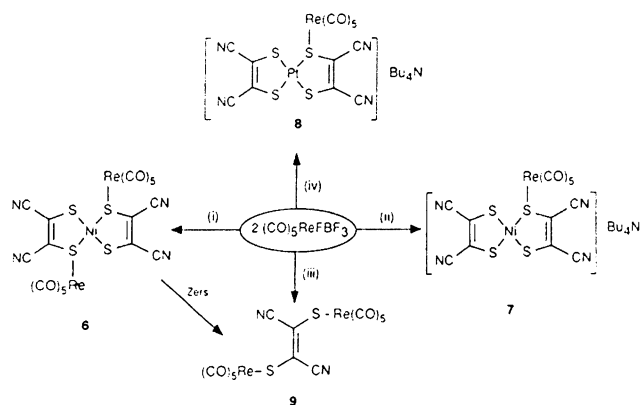
$[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{2-}$  reagiert unabhängig von der eingesetzten Menge zu einem Gemisch von Mono- und Bisaddukt, aus dem sich **8** durch Säulenchromatographie isolieren läßt.

Das  $\text{Zn}(\text{mnt})_2$ -Dianion wird durch den Angriff des Pentacarbonylrhenium-Kations analog der von Vlcek beschriebenen vollständigen Methylierung des  $\text{Ni}(\text{mnt})_2$ -Dithiolats [19] abgebaut, wobei der Komplex **9** gebildet wird, der auch durch die Reaktion von **2** mit  $\text{Na}_2\text{mnt}$  in Wasser zugänglich ist. Für die Komplexe **6** bzw. **9** können die den entsprechenden Triphenylphosphangold-Komplexen **5** bzw. **3** analogen Strukturen angenommen werden.

Gegenüber den monoanionischen Dithiolatokomplexen  $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^-$  und  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$  zeigt auch das Pentacarbonylrhenium-Kation keine Reaktivität.

### Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ (1) und $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (2) mit dem Dimercapto-Isotrithion-Komplex $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ (Schema 4)

Die Umsetzung von  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  mit **1** führt erwartungsgemäß zur Bildung des „diaurierten“ Produkts **10**. Dafür spricht neben der Elementaranalyse besonders das Fehlen einer  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande im IR-Spektrum von **10**, die



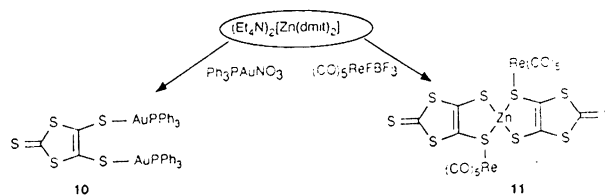
(i):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(ii):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

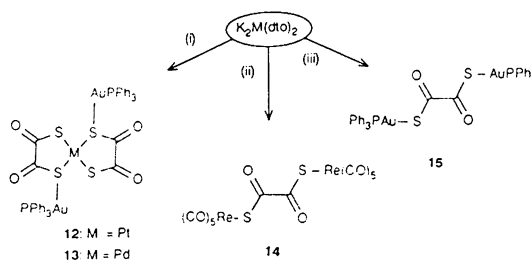
(iii):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(iv):  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

### Schema 3



### Schema 4

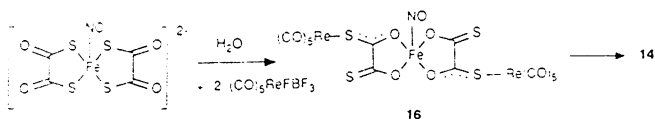


(i):  $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ , 2  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ ,  $\text{MeOH}$

(ii):  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}$ , 2  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

(iii):  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}$ , 4  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

### Schema 5



Schema 6

auch im Bis-benzoyl-dimercapto-isotrithion [25] nicht auftritt. Die Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt mit 35,2 ppm im gleichen Bereich wie die der Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{mnt}$  (**3**) und  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{dto}$  (**15**, s. u.).

Dagegen bleibt das  $\text{Zn}(\text{dmit})_2$ -Dianion bei der Reaktion mit **2** intakt. Auch nach Einsatz eines 4fachen Überschusses an **2** erhält man das Bisaddukt **11**. Dies ist in gewisser Weise erstaunlich, da der Zn-Komplex als Ausgangsverbindung für die Synthese anderer Metall-dmit-Komplexe dient und durch  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  u. ä. Kationen oder durch Benzoylchlorid sehr leicht gespalten wird.

### Reaktionen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ (**2**) und $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ (**1**) mit Dithiooxalato-Übergangsmetallaten (Schema 5)

$(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  reagiert mit den Dithiooxalato-Komplexen  $\text{K}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) ausschließlich zu  $[(\text{CO})_5\text{Re}]_2\text{dto}$  (**14**). Die entsprechende Mangan-Verbindung wurde bereits von Mattes beschrieben [47]. Im Gegensatz dazu lassen sich bei der Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  mit Platin- und Palladium-Dithiooxalat die Bisaddukte **12** und **13** isolieren.

Die Verwendung eines Überschusses an  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  führt zur Spaltung des Dithiooxalatometallats unter Bildung von **15**. Dasselbe Produkt entsteht bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{dto}$ .

Die Reaktion des Chelat-Komplexes  $\text{K}_2[\text{FeNO}(\text{dto})_2] \times \text{H}_2\text{O}$  [48 a] mit **2** liefert in diesem Fall zunächst das gewünschte Bisaddukt **16**, das sich allerdings in organischen Lösungsmitteln schnell unter Bildung von **14** zersetzt (Schema 6). Auch im festen Zustand unter Argon ist der Komplex bei Raumtemperatur nur einige Tage haltbar.

Das IR-Spektrum läßt darauf schließen, daß bei der Reaktion des dto-Komplexes mit  $(\text{CO})_5\text{Re}^+$  ein Wechsel in der Koordination des Liganden vom S,S- zum O,O-Chelat stattfindet, wie er auch bei der Umsetzung von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{dto})_3$  mit den koordinativ ungesättigten Systemen  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}^+$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}^+$  beobachtet wurde [48 b].

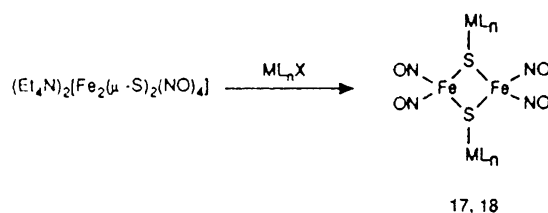
Eine O,S-Chelatstruktur als Zwischenstufe läßt sich ausschließen, weil dies eine hypsochrome Verschiebung der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bande zur Folge hätte.

Durch die Bindung des Pentacarbonylrhenium-Fragments an die S-Atome nimmt die Elektronendichte am Schwefel stark ab und mit ihr die Fe—NO-Rückbindung. Als Folge davon steigt die NO-Bindungsordnung und die  $\nu_{\text{NO}}$ -Bande wird um  $65 \text{ cm}^{-1}$  hypsochrom verschoben. Die  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Banden dagegen sind bathochrom verschoben, im Gegensatz zu den  $\text{Ph}_3\text{PAu}$ -substituierten Pd- und  $\text{Pt}(\text{dto})_2$ -Komplexen. Außerdem taucht eine weitere

Bande bei  $1451 \text{ cm}^{-1}$  auf, die einer  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung zugeordnet werden könnte.

### Reaktionen von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ (**1**) und $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ (**2**) mit $[(\text{ON})_2\text{Fe}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2-}$

Seyferth et al. fanden, daß sich  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}^+$  an die beiden verbrückenden Schwefel-Atome des Roten Roussin'schen Salzes unter Bildung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{NO})_4$  bzw.  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\mu\text{-S}]_2\text{Fe}_2(\text{NO})_4$  addieren lassen [49 a]. An eine S-Brücke von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  wurde  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}^+$  addiert [49 b]. Entsprechend setzen sich  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  zu den Komplexen **17** und **18** um (Schema 7).



$\text{ML}_n\text{X} = (\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (**17**),  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (**18**)

Schema 7

Die Komplexe **17** und **18** entstehen auch bei den Reaktionen der metallorganischen Kationen mit dem schwarzen Roussin'schen Salz,  $\text{Et}_4\text{N}[\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_7]$  sowie mit  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]^{2-}$  [50]. Auch hier finden wir eine Isolobalanalogie: So erhielten Glidewell [50, 51] bei der Reaktion von  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$  mit Aryldiazonium- und Oxonium-Salzen die „Ester“ des roten Roussin'schen Salzes  $(\text{ON})_2\text{Fe}(\mu\text{-SR})\text{Fe}(\text{NO})_2$ .

In dieser Arbeit werden neue Beispiele für die Isolobalbeziehung [35]  $(\text{CO})_5\text{Re}^+$ ,  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+ \leftrightarrow \text{CR}_3^+$  vorgestellt. So verlaufen die Reaktion der organometallischen Lewis-Säuren mit den Metall-Dithiolaten unter Bildung von **5**, **6**, **11–13** und **16** analog zu den von Hoyer, Sieler und Schrauzer beschriebenen Umsetzungen mit Alkylhalogeniden [21, 23, 24]. Die größere Elektrophilie der organometallischen Kationen erlaubt im Falle der Maleodinitridithiolato-Metallkomplexe eine zweifache Addition der kationischen Fragmente an die S-Atome des Dithiolato-komplexes.

### Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{BF}_4$  [52],  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  [53],  $\text{Na}_2\text{mnt}$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cu}$ ),  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}'(\text{mnt})_2]$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Au}$ ) [54],  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  [55],  $\text{K}_2[\text{M}(\text{dto})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) [52] und  $\text{K}_2[\text{FeNO}(\text{dto})_2] \times \text{H}_2\text{O}$  [48 a] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

### Darstellung der Verbindungen 3–16

**$(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{mnt}$  (**3**):** 50 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  (61  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methanol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 128 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (246  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml Methylenchlorid versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der rasch ein

schwach gelber, feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird dieser Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **3** in Methylenchlorid im NMR-Rohr erhalten.

Bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  mit  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  im Verhältnis 2:1 in Methylenchlorid kristallisieren beim Umfällen des Produkts aus Methylenchlorid/Diethylether gelbe Kristalle von  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{mnt}$  und rote Kristalle von  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  nebeneinander aus.

Ausbeute: 103 mg (80%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2213 m, 2196 vs ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1460 m ( $\nu_{\text{C-C}}$ ), 1150 m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1119 m ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ); 855 m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36,6$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (1058,7) ber.: C 45,38, H 2,86, N 2,65, S 6,06; gef.: C 44,96, H 2,88, N 2,69, S 6,94%.

**$\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{mnt})_2$  (4):** 105 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (201  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 80 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{mnt})_2]$  (96  $\mu\text{mol}$ ) in 1 ml Methylenchlorid versetzt. Die gelbe Lösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockne eingeeengt. Der ölige Rückstand wird durch Rühren in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch 4:1 in einen gelben Festkörper überführt, noch zweimal mit wenig Isopropanol gewaschen und bei  $-36^\circ\text{C}$  aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert, wobei hellgelbe Platten von  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{mnt})_2]$  neben gelben Nadeln von **4** auskristallisieren. Bei der Verwendung eines vierfachen Überschusses an  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  entsteht das Zersetzungsprodukt **3**.

Ausbeute: 66,5 mg (41%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2205 sh, 2190 vs, 2159 w ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1461 m ( $\nu_{\text{C-C}}$ ), 1149 m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1118 m ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ), 862 w ( $\nu_{\text{C-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 42,2$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{AuN}_3\text{PS}_2$  (841,9) ber.: C 54,21, H 6,11, N 4,99, S 7,62; gef.: C 54,06, H 6,38, N 5,13, S 7,87%.

**$[\text{Ph}_3\text{PAu}]_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$  (5):** 200 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (384  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methanol suspendiert und unter Rühren mit 90 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  (94  $\mu\text{mol}$ ) in Substanz versetzt. (Verwendet man nicht diesen Überschuss an  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ , so kristallisiert neben dem Produkt immer Edukt aus, weil die Umsetzung nur zu ca. 50% erfolgt). Die Suspension färbt sich orangerot. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird der orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **5** in Methylenchlorid im NMR-Rohr erhalten.

Ausbeute: 58,8 mg (42%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2227 m, 2198 s, 2182 sh ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1503 s ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1153 s ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1108 s ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ), 861 w ( $\nu_{\text{C-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 32,7.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{PtS}_4$  (1394,0) ber.: C 37,91, H 2,17, N 4,02, S 9,20; gef.: C 37,76, H 2,21, N 4,02, S 9,38%

**$(\text{CO})_5\text{Re}_2\text{Ni}(\text{mnt})_2$  (6):** 140,5 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (340  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 140 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  (170  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Es entsteht zunächst eine tief dunkelrote Lösung, aus der nach 5 min ein brauner Niederschlag auszufallen beginnt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension auf die Hälfte eingeeengt, der rotbraune Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml Isopropanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 131,5 mg (78%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2217 w, 2197 m, 2187 sh, 2169 w ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 2153 m, 2094 w, 2057 s, 2049 s,

1992 s, ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1483 s ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1153 m, 1064 m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1108 m ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ), 802 m, 512 w ( $\nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{18}\text{N}_4\text{NiO}_{10}\text{Re}_2\text{S}_4$  (991,6) ber.: C 21,80, N 5,65, S 12,93; gef.: C 21,92, N 5,54, S 12,65%.

**$(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{CO})_5\text{ReNi}(\text{mnt})_2]$  (7):** 70 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (170  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Isopropanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 140 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  (170  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird die dunkelrote Lösung zur Trockne eingeeengt und der ölige Rückstand durch Rühren in Isopropanol in einen roten Festkörper überführt, abzentrifugiert, mehrmals mit je 3 ml Isopropanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 106,5 mg (69%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2234 m, 2210 m, 2196 sh, 2167 m ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 2154 m, 2104 m, 2041 s, 2023 s, 2009 s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1494 s, 1497 m ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1155 m, 512 w ( $\nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{NiO}_5\text{ReS}_4$  (907,8) ber.: C 38,37, H 4,00, N 7,71, S 14,13; gef.: C 38,19, H 4,18, N 7,41, S 13,88%.

**$(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{CO})_5\text{RePt}(\text{mnt})_2]$  (8):** 30 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (73  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 80 mg  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  (83  $\mu\text{mol}$ ) in Methylenchlorid versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der dunkelrote ölige Rückstand über Nacht in 15 ml Isopropanol gerührt. Der entstandene rotbraune Feststoff wird abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml Isopropanol/Wasser 3:1 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Das Gemisch aus Mono- und Bisaddukt kann durch Chromatographie über Kieselgel (wassergekühlte Säule,  $\varnothing$  3 cm, Länge 40 cm) getrennt werden. Mit Methylenchlorid/Isopropanol 4:1 werden nacheinander eine schnell wandernde, dunkelrote und eine rotbraune Zone eluiert. Die zweite Fraktion enthält die Verbindung **8**.

Ausbeute: 29 mg (38%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2223 m, 2199 s, 2191 m, 2166 w ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 2153 m, 2116 w, 2095 m, 2059 s, 2048 s, 1994 s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1486 s ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1156 s ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1107 w ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ), 879 m, 510 m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_5\text{PtReS}_4$  (1044,2) ber.: C 33,36, H 3,48, N 6,71, S 12,28;

gef.: C 33,28, H 3,64, N 6,81, S 12,72%

**$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{mnt}]_2$  (9):** Zu einer wäßrigen Lösung von 90 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (218  $\mu\text{mol}$ ) wird unter Rühren eine Lösung von 20,5 mg  $\text{Na}_2\text{mnt}$  (110  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml dest. Wasser getropft. Nach wenigen Sekunden fällt ein leuchtend gelber Niederschlag aus, der 30 min gerührt, abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{mnt})_2]$  in Methylenchlorid und Aufarbeitung des öligen Produktes in Isopropanol/Wasser.

Ausbeute: 80 mg (92%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2207 sh, 2200 w, 2186 s, 2156 sh ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 2152 m, 2095 m, 2088 m, 2050 s, 2019 s, 1966 s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1446 s ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1156 s, 1125 m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 1108 m ( $\pi_{\text{C-CN}}$ ), 845 m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{14}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Re}_2\text{S}_2$  (792,4) ber.: C 21,21, N 3,53, S 8,09; gef.: C 21,38, N 3,73, S 8,29%

**$(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{dmit}$  (10):** 103 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (198  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Isopropanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 70 mg  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (97  $\mu\text{mol}$ ) in 1 ml Methylenchlorid versetzt. Die rotbraune Suspension wird kurzzeitig klar violettrot, dann fällt ein heller rotbrauner Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml dest. Wasser und 1 mal mit 5 ml Isopropanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (72%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 1056s, 1036m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 35,2.

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_5$  (1114,9) ber.: C 42,02, H 2,71, S 14,38; gef.: C 40,52, H 2,81, S 16,00

**[Re(CO) $_5$ ]Zn(dmit) $_2$  (11):** 80 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (194  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 70 mg  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (97  $\mu\text{mol}$ ) in Substanz versetzt. Aus der dunkelroten Suspension wird nach 30 min Rühren bei RT das Produkt durch Zugabe von 10 ml dest. Wasser vollständig ausgefällt, abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 mg = 85% – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2148m, 2093m, 2083s, 2035s, 2024sh, 2013sh, 1995s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1446s ( $\nu_{\text{C-C}}$ ), 1058s, 1030m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ), 890m ( $\nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{16}\text{O}_{10}\text{Re}_2\text{S}_{10}\text{Zn}$  (1110,6) ber.: C 17,30, S 28,87; gef.: C 17,81, S 28,67%

**(Ph $_3$ PAu) $_2$ [Pt(dto) $_2$ ] (12):** 103 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (198  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 50 mg  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2)_2$  (97  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml dest. Wasser versetzt. Aus der orangefarbenen Lösung fällt bald ein hellorangefarbener Niederschlag aus, der nach 2 h Rühren bei RT abzentrifugiert, zweimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 113 mg (86%) IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 1680m, 1621vs ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1048m, 1027m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 998m ( $\delta_{\text{C-O}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 449vw, 432vw ( $\nu_{\text{Pt-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32,7$   
 $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{PtO}_4\text{S}_4$  (1353,9) ber.: C 35,49, H 2,23, S 9,47; gef.: C 35,52, H 2,39, S 9,19%

**(Ph $_3$ PAu) $_2$ [Pd(dto) $_2$ ] (13):** Darstellung analog **14** aus 105 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (201  $\mu\text{mol}$ ) und 41 mg  $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2)_2$  (96  $\mu\text{mol}$ ). Das Produkt ist ein ockerfarbenes Pulver.

Ausbeute: 106 mg (87%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 1673m, 1613s ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1055m, 1027m ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 998m ( $\delta_{\text{C-O}} + \nu_{\text{C-S}}$ ), 448w, 420sh, w, 317w ( $\nu_{\text{Pd-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33,0$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{P}_2\text{PdO}_4\text{S}_4$  (1265,2) ber.: C 37,97, H 2,39, S 10,14; gef.: C 38,50, H 2,71, S 9,94%

**[Re(CO) $_5$ ]dto (14):** 105 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (254  $\mu\text{mol}$ ) werden in 2 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 57 mg  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4\text{S}_2)_2$  (151  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml dest. Wasser versetzt. Aus der violetten Lösung fällt bald ein hellbeiger Niederschlag aus, der abzentrifugiert, viermal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  mit anderen  $\text{M}(\text{dto})_2$ -Komplexen oder Kaliumdithiooxalat in Wasser entsteht dasselbe Produkt.

Ausbeute: 90 mg (92%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2148w, 2095m, 2058s, 2003vs, 1961s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1645m ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 809m ( $\delta_{\text{C-O}} + \nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{Re}_2\text{S}_2$  (772,7) ber.: C 18,65, S 8,30; gef.: C 18,37, S 7,96%

**(Ph $_3$ PAu) $_2$ dto (15):** 130 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (249  $\mu\text{mol}$ ) werden in 2 ml Methanol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 25 mg  $\text{K}_2\text{dto}$  (151  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml dest. Wasser versetzt. Die Suspension wird kurzzeitig klarer, dann fällt ein flockiger hellbeiger Niederschlag aus, der nach 30 min Rühren bei RT abzentrifugiert, zweimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 123 mg (95%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 1635s ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 835m ( $\delta_{\text{C-O}} + \nu_{\text{C-S}}$ ) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36,6$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (1038,74) ber.: C 43,94, H 2,91, S 6,17; gef.: C 43,15, H 2,98, S 6,11%

**[Re(CO) $_5$ ]Fe(NO)(dto) $_2$  × H $_2$ O (16):** 70 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (169  $\mu\text{mol}$ ) werden unter Argon in 5 ml dest. Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 33 mg  $[\text{K}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{dto})_2] \times \text{H}_2\text{O}$  (81  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml argongesättigtem dest. Wasser versetzt. Aus der schwarzgrünen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur abzentrifugiert, dreimal mit je 1 ml argongesättigtem dest. Wasser gewaschen und zwei Tage im Hochvakuum bei 30–40 °C getrocknet wird. Trotzdem enthält die Verbindung danach noch Wasser, das vermutlich fest im Gitter gebunden ist. Beim Aufnehmen des Produktes in organischen Lösungsmitteln wandelt sich der Komplex schnell, beim Aufbewahren bei Raumtemperatur (sogar unter Argon) langsam in **13** um.

Ausbeute: 60,5 mg (76%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , in Nujol): 2161m, 2095m, 2043vs, 2000vs, 1970sh ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1744s ( $\nu_{\text{NO}}$ ), (1538m, 1508m, 1451m ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1101m, 970w ( $\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-S}}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{FeNO}_{16}\text{Re}_2\text{S}_4$  (996,7) ber.: C 16,87, H 0,20, N 1,41, S 12,87; gef.: C 16,33, H 0,61, N 1,54, S 12,55%

**Fe $_2$ ( $\mu$ -SRe(CO) $_5$ ) $_2$ (NO) $_4$  (17):** 100 mg  $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$  (242  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 70 mg  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{NO})_4]$  (126  $\mu\text{mol}$ ) **[49]** in 3 ml Methanol versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der braune Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 102 mg (86%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Nujol): 2144m, 2078sh, 2026vs, 2000vs, 1920w ( $\nu_{\text{CO}}$ ); 1733vs, 1712s, sh, 1705s, sh ( $\nu_{\text{NO}}$ )

$\text{C}_{10}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Re}_2\text{S}_2$  (948,4) ber.: C 12,67, N 5,91, S 6,76; gef.: C 12,67, N 5,78, S 6,47

Dasselbe Produkt entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Fe}_4(\mu\text{-S})_3(\text{NO})_7]$  bzw.  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$  in Wasser/Methanol.

**Fe $_2$ ( $\mu$ -SAuPPh $_3$ ) $_2$ (NO) $_4$  (18):** Darstellung analog **17** aus 85 mg  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  (163  $\mu\text{mol}$ ) und 50 mg  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2(\text{NO})_4]$  (89,9  $\mu\text{mol}$ ). Das Produkt ist ein rotbraunes Pulver.

Ausbeute: 83 mg (76%) – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Nujol): 1729vs, 1729vs, 1720s ( $\nu_{\text{NO}}$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (1214,4) ber.: C 35,61, H 2,49, N 4,61, S 5,28; gef.: C 35,35, H 2,54, N 4,62, S 5,18

Dasselbe Produkt entsteht bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$  mit  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Fe}_4(\mu\text{-S})_3(\text{NO})_7]$  bzw.  $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$  in Methanol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie, der Wacker Chemie, München, und der Degussa AG, Frankfurt, danken wir für großzügige Förderung. Herrn *Professor Dr. E. Hoyer*, Leipzig, gilt unser herzlicher Dank für die Mitteilung von unveröffentlichten Ergebnissen.

## Literatur

- [1] IL. Mitteilung: *E. Lippmann, C. Robl, H. Berke, H. D. Kaesz, W. Beck*, Chem. Ber. **126** (1993) 933
- [2] *J. A. McCleverty*, Prog. Inorg. Chem. **10** (1968) 49
- [3] *G. N. Schrauzer*, Acc. Chem. Res. **2** (1969) 72
- [4] *R. Eisenberg*, Prog. Inorg. Chem. **12** (1970) 295
- [5] *R. H. Holm, M. J. O'Connor*, Prog. Inorg. Chem. **14** (1971) 241
- [6] *E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schroth*, Z. Chem. **11** (1971) 41

- [7] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Radiochem.* **22** (1979) 303
- [8] P. J. Clemenson, *J. Coord. Chem.* **106** (1990) 171
- [9] A. Underhill, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **43** (1990) 111
- [10] J. J. Mayerle, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazaal, *IBM Techn. Discl. Bull.* **21** (1979) 4176
- [11] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1445
- [12] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazaal, R. J. Cox, A. M. Girou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **56** (1980) 249
- [13] a) C. F. Shaw, III, A. Beery, *Inorg. Chim. Acta* **123** (1986) 213; b) C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, D. T. Hill, L. F. Faucette, G. R. Girard, G. Y. Kuo, C. M. Sung, S. T. Crooke, *J. Med. Chem.* **29** (1986) 218
- [14] M. Nakamoto, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **126** (1993) 605 u. dort zit. Lit.; Übersicht: L. G. Kuz'mina, *Organomet. Chem. (USSR)* **5** (1992) 358
- [15] J. H. Waters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3534
- [16] M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1672
- [17] R. Usón, J. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **52** (1981) 29
- [18] G. N. Schrauzer, R. K. Y. Ho, R. P. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3508
- [19] A. Vlček, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **43** (1980) 35
- [20] a) W. Dietzsch, R. Heber, E. Hoyer, unveröffentl. Ergebnisse; b) C. Gräfe, Diplomarbeit, Universität Leipzig 1977
- [21] P. Eckstein, R. Heber, J. Reinhold, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **440** (1978) 253
- [22] G. N. Schrauzer, H. N. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4297
- [23] J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, R. Kolbe, *Krist. Techn.* **14** (1979) 1121
- [24] G. N. Schrauzer, C. Zhang, E. O. Schlemper, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3371
- [25] G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 49
- [26] L. Valade, J. P. Legros, M. Bousseau, P. Cassoux, M. Garbanskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1908
- [27] J. P. Legros, L. Valade, *Solid State Comm.* **68** (1988) 599
- [28] L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *J. Phys. Fr.* **50** (1989) 151
- [29] H. Kim, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1987**, 1799
- [30] M. S. V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, J. T. S. Irvine, G. Spencer, J. L. Wardell, *J. Organomet. Chem.* **414** (1991) C5
- [31] D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, S. M. Johnson, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1191
- [32] D. Coucouvanis, M. L. Cafferty, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 2081
- [33] a) D. Coucouvanis, D. Piltingsrud, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5556; b) D. Coucouvanis in A. Müller, E. Diemann (Hrsg.) „Transition Metal Chemistry“, Verlag Chemie, Weinheim 1981
- [34] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1405
- [35] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1982) 711
- [36] H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3596
- [37] R. V. Parish, O. Parry, C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2098
- [38] H. Schmidbaur in „Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente“, DFG Forschungsbericht, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992, S. 373; S. S. Pathaneni, G. R. Desiraja, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 319
- [39] M. N. I. Khan, S. Wang, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., *Acta. Crystallogr.* **C44** (1988) 822
- [40] N. C. Baenziger, K. M. Dittimore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 805
- [41] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 3105
- [42] J. A. Muir, M. M. Muir, S. Arias, *Acta. Crystallogr.* **B38** (1982) 1318
- [43] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 278
- [44] J. G. Wijnhoven, W. P. H. Bosman, P. T. Beurskens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2** (1972) 7
- [45] H. Otto, H. Werner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 97
- [46] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, M. George, A. Fügner, F. Götzfried, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1413
- [47] H. Weber, R. Mattes, *Chem. Ber.* **112** (1979) 95
- [48] a) L. Qian, P. Singh, H. K. Ro, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 761; b) D. Coucouvanis, R. E. Coffman, D. Piltingsrud, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5005
- [49] a) A. M. Mazany, J. P. Fackler, M. K. Gallagher, D. Seyferth, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2593; D. Seyferth, M. K. Gallagher, *Organometallics* **5** (1986) 539; Vgl. auch W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried, E. Vielsmaier, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3184; b) W. Bos, J. J. Bour, P. P. J. Schlebos, P. Hageman, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, J. A. C. van Wietmarschen, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta* **119** (1986) 141
- [50] C. Glidewell, R. J. Lambert, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2685
- [51] C. Glidewell, R. J. Lambert, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2061
- [52] W. Beck, K. Raab, *Inorg. Syn.* **26** (1989) 106; **28** (1990) 15
- [53] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.* **1** (1966) 255
- [54] A. Davison, R. Holm, *Inorg. Synth.* **10** (1967) 8
- [55] E. G. Cox, W. Wardlaw, K. C. Wester, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1475

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. W. Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Meiserstr. 1

D-80333 München