JOM 23835

Kationische η^2-Thiocarbenkomplexe von Molybdän und Wolfram

J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 27. April 1993)

Abstract

Cyclopentadienyl and hydrotrispyrazolylborato substituted carbyne complexes of molybdenum and tungsten react with dimethyl (alkyl/arylthio)sulfonium tetrafluoroborate to yield cationic η^2-thiocarbene complexes.

Zusammenfassung

Cyclopentadienyl- und hydrotrispyrazolylborat-substituierte Carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram reagieren mit Dimethyl(alkyl/aryl)sulfonium-tetrafluoroborat unter Ausbildung kationischer η^2-Thiocarbenkomplexe.

Key words: Molybdenum; Tungsten; Thiocarbene; Pyrazole

1. Resultate und Diskussion

Übergangsmetallcarbinkomplexe [1–7] werden nach einer einfachen Klassifizierung vornehmlich zwei Gruppen zugeordnet: Die Verbindungen vom "Fischer"-Typ zeichnen sich hierbei durch ein spätes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe und einen elektrophilen Carbinkohlenstoff aus, während die "Schrockschen"-Verbindungen ein elektronenarmes, frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe aufweisen.

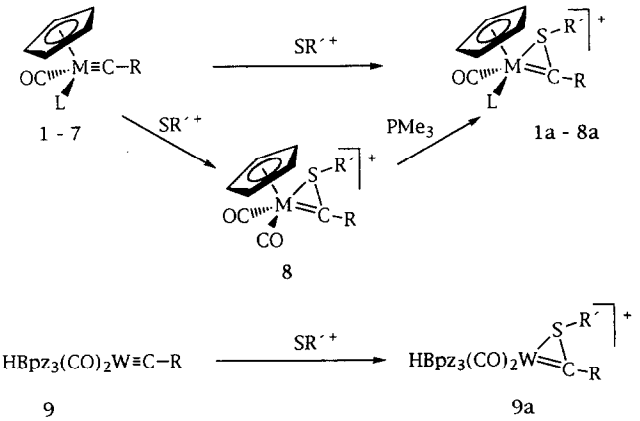
Cyclopentadienyl-substituierte Carbinkomplexe [8–10] $Cp(CO)LM{\equiv}CR$ (**1–8**) (M = Mo, W; L = CO, PMe_3; R = Me, Ph, Tol) lassen sich unter diesem Gesichtspunkt bisher nicht einordnen. Entsprechend ihrem nukleophilen Charakter [11–18] erweist sich deren Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen von Fenske [19,20] und Hofmann [21] als elektrophil angreifbar, wie die Umwandlungen von $Cp(CO)_2M{\equiv}CR$ in Acyl- [22,23], zweikernige Alkin- [24] sowie in acyclische [14,15] und cyclische Carbenverbindungen [16–18] beweisen. Für die hierzu zählenden η^2-Thiocarbenkomplexe stellt die Addition eines Methylthio-Kations an die M≡C-Einheit einen sehr einfachen Syntheseweg dar. Dieser erlaubt neben der Variation des Substituenten R ebenfalls die Änderung des Liganden L sowie den Austausch der Cyclopentadienyl- gegen die Hydrotrispyrazolylborato-Gruppe [25]. In einer übersichtlich ablaufenden Reaktion setzen sich cyclopentadienyl-substituierte Carbinkomplexe $Cp(CO)LM{\equiv}CR$ (**1–7**) (M = Mo, W; L = CO, PMe_3; R = Me, Ph, Tol) sowie $HBpz_3(CO)_2W{\equiv}C$-Tol (**9**) mit Dimethyl(alkyl/arylthio)sulfonium-tetrafluoroborat [26] unter Überbrückung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit einem SR'^+-Kation zu orange bis rot gefärbten, diamagnetischen η^2-Thiocarbenkomplexen (**1a–9a**) um. Die Darstellung von **8a** erfolgt vorteilhafter über die Zwischenstufe **8**, welche anschließend in einer CO/PMe_3-Substitution zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Die neuen, in Aceton, Acetonitril und Dichlormethan gut löslichen Verbindungen erweisen sich bei Raumtemperatur als stabil, jedoch bedingt luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Bezüglich ihres chemischen Verhaltens unterscheiden sich die Komplexe **1a–8a** signifikant von **9a**. Während erstere einen nukleophilen bzw. ambivalenten Carbenkohlenstoff [27] aufweisen, zeichnet sich **9a** durch einen elektrophilen aus und gleicht somit An-

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

0022-328X/94/$07.00
SSDI 0022-328X(93)23835-L

© 1994 – Elsevier Sequoia. All rights reserved



Scheme 1.

	1a	2a	3a	4a	5a	6b	6c	7b	7c	8a	9a
M	Mo	Mo	Mo	Mo	Mo	W	W	W	W	W	W
L	CO	CO	PMe_3	PMe_3	PMe_3	CO	CO	CO	CO	PMe_3	CO
R	Me	Tol	Me	Ph	Tol	Me	Me	Ph	Ph	Me	Tol

R': a = Me, b = Et, c = Tol.

gelicis Verbindung $[HBpz_3(CO)_2\overline{W{=}C(H)SMe}][CF_3SO_3]$ [28,29].

Die cyclopentadienyl-substituierten Komplexe **1a–8a** werden u.a. von Lewis-Säuren wie H^+, S, Se, SR^+ sowie PR_2^+ unter Bildung von Metallacyclopropan- bzw. -bicyclobutan-Verbindungen (i) angegriffen [30–33]. Bei den amphiphilen Vertretern besteht im Falle der Umsetzung mit Phosphinen zusätzlich die Möglichkeit einer Ylidreaktion (ii) (Vergl. [17,27,34]).

Die Metall=C_{Carben}-Doppelbindung in **1a–8a** läßt sich ferner in einer Cycloaddition von Azidocarbonsäureestern unter Bildung von 3*H*-1,2,3,4-Triazametallolstrukturen [35] angreifen (iii).

Der hydro(trispyrazolyl)borato-substituierte Carbenkomplex **9a** hingegen zeigt keine Reaktionsbereitschaft gegenüber den oben erwähnten Lewis-Säuren bzw. dem 1,3-dipolaren Azid $N_3(CH_2)_nCOOR$ ($n = 0$, 1; R = Me, Et). Es findet lediglich die für Fischer-Carbenkomplexe typische Addition von Phosphinen am Carbenkohlenstoff unter Ausbildung eines ylidischen Systems statt [33,36,37].

2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Addition des SMe^+-Kations bewirkt in den IR-Lösungsfilmspektren von **1a–9a** eine starke Verschiebung der ν(CO)-Streckschwingungen um *ca.* 80–100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der η^2-Thiocarbenkomplexe **1a–9a** äußert sich die Überbrückung der M≡C-Dreifachbindung durch ein SR'^+-Kation in einer deutlichen Verschiebung der Signale nach niedrigeren Feldstärken. Für die Verbindung **8a** wird ein doppelter Satz von Signalen (Intensitätsverhältnis **8a'/8a"** ≈ 3/1) beobachtet, der mit der Bildung von Isomeren zu erklären ist. Die unter Meßbedingung erfolgende, rasche Zersetzung von **8a** verhindert bisher eine genauere Untersuchung des Isomerengleichgewichts.

Die Umwandlung des acyclischen sp-Carbin- in einen cyclischen sp^2-Carbenkohlenstoff führt in den ^{13}C-NMR-Spektren (Tab. 1) der η^2-Thiocarbenkomplexe (**1a–9a**) zu einer Verschiebung des betreffenden Kohlenstoffsignals um $\Delta\delta \approx 80$ ppm nach höheren Feldstärken. Seine Lage stimmt mit $\delta = 224$–260 ppm mit Werten überein, wie sie für heteroatomhaltige η^2-Carbenkomplexe üblich sind [38]. Acyclische Thiocarbenkomplexe hingegen zeigen chemische Verschiebungen von $\delta = 330$ ppm [39]. Die Dicarbonylverbindungen zeigen für die Metallcarbonylkohlenstoffatome in Übereinstimmung mit der sterischen Anordnung der CO-Liganden im Komplex erwartungsgemäß zwei Signale.

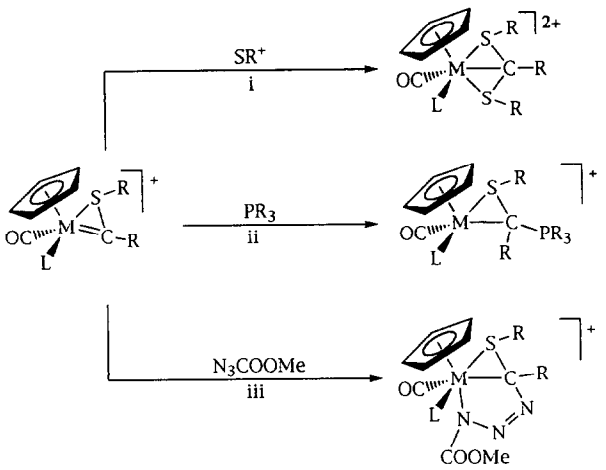
Die ^{31}P-NMR-Spektren (CD_2Cl_2) der trimethylphosphin-substituierten Verbindungen enthalten jeweils ein Signal: **3a** $\delta = 7.82$, **4a** $\delta = 8.05$, **5a** $\delta = 6.24$, **8a** $\delta = -21.78$ ppm ($^1J(^{183}W{-}^{31}P) = 360.3$ Hz). Im FD- (**1a, 2a, 4a, 6b–8a**) bzw. FAB-Massenspektrum (**3a, 5a, 9a**) zeigen die η^2-Thiocarbenkomplexe jeweils das Signal für das Kation $[K]^+$ sowie bei **1a, 3a, 5a** und **9a** zusätzlich das Fragmention $[K - CO]^+$.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 1600 FT-IR mit CaF_2-Küvetten. ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren: JEOL-JNM-GX 270. Chemische Verschiebung: ^{1}H-NMR: rel. $CDHCl_2$: 5.32 ppm; ^{13}C-NMR: rel. CD_2Cl_2 = 53.8 ppm, ^{31}P-NMR: rel. ext. $H_3PO_4 = 0$ ppm. Massenspektren: Finnigan MAT90.

3.1. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-methyl(methylthio)carben]molybdän-tetrafluoroborat (1a)

Eine Lösung von 1.10 g (4.50 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wird bei −40°C unter stetem Rühren mit 0.88 g (4.50 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 10 ml Acetonitril versetzt. Das Reaktionsgemisch erfährt sofort eine Farbvertiefung nach Dunkelrot. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/Ether umgefällt. Ausb.: 1.55 g (91% bez. auf **1**). IR: ν(CO) = 2073vs, 2022vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: $\delta = 6.10$ (s, 5H, C_5H_5); 3.34 (s, 3H, CH_3); 2.31 (s, 3H, SCH_3). Gef: C, 31.54; H, 2.98; Mo, 24.97; S, 8.58; $C_{10}H_{11}BF_4O_2SMo$ (378.0) ber.: C, 31.77; H, 2.93; Mo, 25.38; S, 8.48%.



Scheme 2.

3.2. *Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-(methylthio)-(4-methyl-phenyl)carben]molybdän-tetrafluoroborat (2a)*

Wie unter 3.1. beschrieben werden 1.77 g (5.53 mmol) **2** in 25 ml Dichlormethan bei −30°C mit einer Lösung von 1.08 g (5.53 mmol) Dimethyl(methylthio)-sulfonium-tetrafluoroborat in 3 ml Acetonitril umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhält man **2a** als orangerotes Kristallpulver. Ausb.: 2.39 g (95% bez. auf **2**). IR: ν(CO) = 2061vs, 2012vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.75 (m, 5H, C_6H_5); 6.14 (s, 5H, C_5H_5); 2.48 (s, 3H, SCH_3); 2.46 (s, 3H, CH_3). Gef.: C, 42.53; H, 3.62; Mo, 21.11; S, 7.00; $C_{16}H_{15}BF_4O_2SMo$ (454.1) ber.: C, 42.32; H, 3.33; Mo, 21.13; S, 7.06%.

3.3. *Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)-[η^2-methyl(methylthio)carben]molybdän-tetrafluoroborat (3a)*

1.95 g (6.67 mmol) **3** werden bei Raumtemperatur in 25 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren portionsweise mit 1.31 g (6.67 mmol) Dimethyl(methylthio)-sulfonium-tetrafluoroborat (in 3 ml Acetonitril gelöst) versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das ölige Rohprodukt durch mehrmaliges Umfällen aus Dichlormethan/Ether gereinigt. Man erhält **3a** als gelbes Pulver. Ausb.: 2.64 g (93% bez. auf **3**). IR: ν(CO) = 1989vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 5.75 (d, J(PH) = 1.0 Hz, 5H, C_5H_5);

TABELLE 1. ^{13}C-NMR-Spektren von **1a–9a** in CD_2Cl_2 (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	M=C	M–CO	$C_6H_{4/5}$	C_5H_5/HBpz$_3$	$SCH_{2/3}$	CH_3	$P(CH_3)_3$
1a	260.6	220.7 219.6		98.5	33.7 31.1 [e]		
2a	250.5	222.2 220.2	147.3/141.4 135.2/131.9	98.5	32.3	22.1	
3a	240.0 (d, 12.9 [b]) [e] 237.0 (d, 12.9 [b]) [e]			95.7	33.2 (d, 1.8 [c]) [e] 32.2 (d, 2.8 [c]) [e]		19.7 (d, 33.1 [a])
4a	238.0 (d, 13.9 [b]) [e] 237.0 (d, 9.5 [b]) [e]		143.1/133.2 132.3/130.7	96.1	32.7 (d, 4.4 [c])		19.0 (d, 33.0 [a])
5a	238.0 (d, 13.8 [b]) [e] 237.9 (d, 8.3 [b]) [e]		143.9/141.0 133.6/131.4	96.1	32.6 (d, 4.6 [c])	21.7	19.0 (d, 32.2 [a])
6b	239.9	207.2 206.9		95.0	45.9	24.5 14.1	
7b	232.6	208.0 207.7	144.2/132.8 132.7/130.6	95.3	46.2	14.1	
6c	234.0	207.3 204.7	142.3/133.0 131.0/129.1	95.4		33.4 21.3	
7c	224.2	207.9 206.5	143.7–127.7	95.5		21.3	
8a	222.0 (d, 11.0 [b])	226.4 (d, 4.6 [b])		90.9	33.9 [e], 30.9 [e]		19.4 (d, 35.8 [a])
9a	232.5 (39.5 [d])	213.6 (151.7 [d]) 213.1 (140.6 [d])	147.1–108.4		27.4	22.1	

[a] $^1J(^{31}P\text{–}^{13}C)$. [b] $^2J(^{31}P\text{–}^{13}C)$. [c] $^3J(^{31}P\text{–}^{13}C)$. [d] $^1J(^{138}W\text{–}^{13}C)$. [e] SCH_3/CH_3 bzw. Mo=C/MoCO nicht eindeutig zuzuordnen.

3.04 (d, ^4J(PH) = 2.9 Hz, 3H, CH_3); 2.09 (s, 3H, SCH_3); 1.46 (d, ^2J(PH) = 10.3 Hz, 9H, PCH_3). Gef.: C, 33.46; H, 4.79; Mo, 22.39; S, 8.04; $C_{12}H_{20}BF_4OPSMo$ (426.1) ber.: C, 33.83; H, 4.73; Mo, 22.52; S, 7.52%.

3.4. Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)-[η^2-(methylthio)phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat (4a)

Zu 2.23 g (6.30 mmol) **4** in 30 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.24 g (6.30 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat in 30 ml Acetonitril. Entsprechende Aufarbeitung ergibt **4a** als braunes Pulver. Ausb.: 2.80 g (91% bez. auf **4**). IR: ν(CO) = 1982vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.71 (m, 5H, C_6H_5); 5.87 (d, J(PH) = 1.0 Hz, 5H, C_5H_5); 2.16 (s, 3H, SCH_3); 1.49 (d, ^2J(PH) = 10.3 Hz, 9H, PCH_3). Gef.: 41.64; H, 4.63; Mo, 19.86; P, 5.86; $C_{17}H_{22}BF_4OPSMo$ (488.1) ber.: C, 41.83; H, 4.54; Mo, 19.65; P, 6.34%.

3.5. Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)-[η^2-(4-methyl-phenyl)(methylthio)carben]molybdän-tetrafluoroborat (5a)

Wie unter 3.3. beschrieben werden 2.15 g (5.84 mmol) **5** in 30 ml Dichlormethan langsam mit einer Lösung von 0.15 g (0.88 mmol) Dimethyl(methylthio)-sulfonium-tetrafluoroborat in 3 ml Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man **5a** als braunes Pulver. Ausb.: 2.73 g (93% bez. auf **5**). IR: ν(CO) = 1980vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.62 (m, 4H, C_6H_4); 5.85 (d, J(PH) = 1.0 Hz, 5H, C_5H_5); 2.42 (s, 3H, CH_3); 2.14 (s, 3H, SCH_3); 1.50 (d, ^2J(PH) = 9.8 Hz, 9H, PCH_3). Gef.: C, 42.73; H, 5.00; Mo, 19.26; S, 6.09; $C_{18}H_{24}BF_4OPSMo$ (502.2) ber.: C, 43.05; H, 4.82; Mo, 19.10; S, 6.38%.

3.6. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-(ethylthio)methylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (6b)

Zu einer Lösung von 0.49 g (1.48 mmol) **6** in 10 ml Acetonitril gibt man bei −30°C 0.33 g (1.47 mmol) Ethyl(ethylthio)methylsulfonium-tetrafluoroborat in 5 ml Acetonitril gelöst, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches unmittelbar nach Dunkelrot umschlägt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und aus Dichlormethan/Diethylether/Pentan umkristallisiert. Man erhält ein oranges Kristallpulver. Ausb.: 0.67 g (94% bez. auf **6**). IR: ν(CO) = 2066vs, 2005vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 6.06 (s, 5H, C_5H_5); 3.00 (s, 3H, CH_3); 2.51 (q, 2H, SCH_2); 1.35 (t, 3H, CH_2CH_3). Gef.: C, 27.42; H, 2.63; W, 37.80; $C_{11}H_{13}BF_4O_2SW$ (479.9) ber.: C, 27.53; H, 2.73; W, 38.31%.

3.7. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-methyl(tolylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat (6c)

Eine Lösung von 0.21 g (0.63 mmol) **6** und 0.15 g (0.61 mmol) Di-*p*-tolyldisulfid wird in 5 ml Nitromethan gelöst und auf −20°C abgekühlt. Dazu gibt man 0.09 g (0.61 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat und läßt die Lösung auftauen. Nach 3 h wird das Rohprodukt mit Diethylether gefällt und nach zweimaligem Umfällen aus Dichlormethan/Diethylether im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **6c** als oranges Pulver. Ausb.: 0.26 g (76% bez. auf **6**), IR: ν(CO) = 2069vs, 2013vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.26 (s, 4H, C_6H_4); 6.08 (s, 5H, C_5H_5); 3.06 (s, 3H, CH_3); 2.36 (s, 3H, Tol-CH_3). Gef.: C, 35.21; H, 2.97; W, 32.94; S, 5.82; $C_{16}H_{15}BF_4O_2SW$ (542.0) ber.: C, 35.46; H, 2.79; W, 33.92; S, 5.92%.

3.8. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-(ethylthio)phenylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (7b)

Wie bei 3.6. beschrieben werden 0.42 g (1.07 mmol) **7** in 10 ml Acetonitril bei −30°C mit 0.25 g (1.07 mmol) Ethyl(ethylthio)methylsulfonium-tetrafluoroborat umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man **7b** in Form eines orangeroten Pulvers. Ausb.: 0.51 g (88% bez. auf **7**). IR: ν(CO) = 2058vs, 2001vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.75 (m, 5H, C_6H_5); 6.15 (s, 5H, C_5H_5); 2.65 (q, 2H, SCH_2); 1.38 (t, 3H, CH_3). Gef.: C, 35.36; H, 2.85; W, 33.50; S, 6.05; $C_{16}H_{15}BF_4O_2SW$ (542.0) ber.: C, 35.46; H, 2.79; W, 33.92; S, 5.92%.

3.9. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[η^2-(tolylthio)methylcarben]wolfram-tetrafluoroborat (7c)

Wie unter 3.8. beschrieben werden 0.20 g (0.51 mmol) **7** und 0.18 g (0.51 mmol) Di-*p*-tolyldisulfid in 5 ml Nitromethan bei −20°C mit 75 mg (0.51 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung erhält man **7c** als oranges Pulver. Ausb.: 0.25 g (81% bez. auf **7**). IR: ν(CO) = 2062vs, 2007vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.59 (m, 9H, $C_6H_{4/5}$); 6.09 (s, 5H, C_5H_5); 2.34 (s, 3H, CH_3). Gef.: C, 41.19; H, 2.90; S, 5.15; $C_{21}H_{17}BF_4O_2SW$ (604.1) ber.: C, 41.75; H, 2.74; S, 5.30%.

3.10. Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)-[η^2-methyl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat (8a)

0.65 g (1.7 mmol) **8** werden bei −78°C in 25 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren portionsweise mit einem geringen Überschuß an PMe_3 versetzt. Nach 5 min wird das Produkt bei −78°C aus Dichlormethan/Ether gefällt, mehrmals mit Pentan gewaschen und das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Nach Umfällen aus Dichlormethan/Ether erhält man

8a als oranges Pulver. Ausb.: 0.82 g (94% bez. auf **8**). IR: ν(CO) = 1977vs cm^{-1}. ^{1}H-NMR: **8a'**: δ = 5.76 (d, J(PH) = 1.5 Hz, 5H, C_5H_5); 2.15 (s, 3H, CH_3); 2.78 (s, 3H, SCH_3); 1.66 (d, ^2J(PH) = 9.8 Hz, 9H, PCH_3). **8a''**: δ = 5.71 (d, J(PH) = 1.5 Hz, 5H, C_5H_5); 2.97 (s, 3H, CH_3); 2.88 (s, 3H, SCH_3); 1.74 (d, ^2J(PH) = 9.8 Hz, 9H, PCH_3), Gef.: C, 28.36; H, 3.98; $C_{12}H_{20}BF_4OPSW$ (426.1) ber.: C, 27.35; H, 3.92%.

3.11. Dicarbonyl(η^3-hydrotrispyrazolylborato)[η^2-(methylthio)(4-methylphenyl)carben]wolfram-tetrafluoroborat (9a)

Eine Lösung von 0.39 g (0.7 mmol) **9** in 5 ml Dichlormethan wird bei −30°C unter stetem Rühren mit 0.14 g (0.7 mmol) Dimethyl(methylthio)sulfoniumtetrafluoroborat in 20 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch erfährt sofort eine Farbvertiefung nach Dunkelrot. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen sowie aus Dichlormethan/Ether/Pentan umkristallisiert. Man erhält **9a** als rotviolette Kristalle. Ausb.: 0.45 g (93% bez. auf **9**). IR: ν(CO) = 2049vs, 1972s cm^{-1}. ^{1}H-NMR: δ = 7.56 (m, 4H, C_6H_4); 9.64 (s, B-H); 8.25–6.49 (m, 9H, B-pz); 2.52 (s, 3H, CH_3); 2.55 (s, 3H, SCH_3). Gef.: C, 34.75; H, 2.88; N, 12.38; S, 4.78; $C_{16}H_{15}BF_4O_2SW$ (690.0) ber.: C, 34.82; H, 2.92; N, 12.18; S, 4.65%.

Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Amari und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem., 85* (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12* (1973) 564.
2 L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc., 97* (1975) 2935.
3 P.R. Sharp, S.J. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc., 103* (1981) 965.
4 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res., 19* (1986) 342.
5 H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem., 27* (1987) 51.
6 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlag, Weinheim, 1988.
7 F.R. Kreißl, *Transition Metal Carbyne Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1993.
8 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem., 112* (1976) C27.
9 E.O. Fischer, T.L. Lindner G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreißl und J.O. Besenhard, *Chem. Ber., 110* (1977) 3397.
10 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber., 112* (1979) 3376.
11 M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 493.
12 S.J. Holmes und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc., 103* (1981) 4599.
13 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc., 102* (1980) 6570.
14 F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem., 270* (1984) C45.
15 J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone und A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta, 100* (1985) 23.
16 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem., 89* (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25* (1986) 904.
17 W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem., 408* (1991) C5.
18 N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch., Teil B45* (1990) 921.
19 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc., 103* (1981) 4677.
20 R.F. Fenske in *Organometallic Compounds*: Synthesis, Structure and Theory, Texas A&M University Press, College Station, 1983, S. 305.
21 P. Hofmann in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 113.
22 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem., 96* (1984) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23* (1984) 640.
23 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, H. Keller, J. Riede und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem., 320* (1987) 83.
24 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem., 258* (1983) C37.
25 M. Green, J.A.K. Howard, A.P. James, C.M. Nunn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 187.
26 H. Meerwein, K.F. Zenner und R. Gipp, *Ann. Chem., 688* (1965) 67.
27 F.R. Kreißl und C.M. Stegmair, *Chem. Ber., 124* (1991) 2747.
28 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics, 5* (1986) 2481.
29 H.P. Kim und R.J. Angelici, *Organometallics, 5* (1986) 2489.
30 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber., 122* (1989) 289.
31 F.R. Kreißl und N. Ullrich, *J. Organomet. Chem., 426* (1992) C8.
32 F.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, im Druck.
33 J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair und F.R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
34 W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem., 443* (1993) C33.
35 W. Schütt, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
36 F.R. Kreißl in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes* Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 151.
37 R.J. Angelici in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989, S. 123.
38 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *J. Organomet. Chem., 270* (1984) C4.
39 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem., 84* (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11* (1972) 141.