

DIE KOORDINATIONSCHEMIE C=S-FUNKTIONELLER VERBINDUNGEN

V *. DITHIOESTER ALS η^1 -, η^2 - UND η^3 -LIGANDEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

WOLFDIETER A. SCHENK*, DORIS RÜB und CHRISTIAN BURSCHKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

Esters of dithiocarboxylic acids $S=C(R)SMe$ ($R = Me, Ph$) coordinate to mono-nuclear transition metal fragments in three different ways. $\eta^1(S)$ -coordination of the $C=S$ group is found in cases of low electron density at the metal, e.g. $M(CO)_5(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($M = Cr, W$) and *cis*- $W(CO)_4(PR_3)(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($PR_3 = P-i-Pr_3, PPhMe_2$). The more electron-rich tricarbonyl complexes occur in two isomeric forms, *fac*- $W(CO)_3(R_2PC_2H_4-PR_2)(\eta^1-S=C(R)SMe)$ and *mer*- $W(CO)_3(R_2PC_2H_4-PR_2)(\eta^2-S=C(R)SMe)$ ($R = Me, Ph$) with the η^2 -dithioester acting as a good π -acceptor ligand. In the compounds *fac*- $M(CO)_3(PR_3)(\eta^3-S=C(Me)SMe)$ ($M = Cr, Mo, W$) and *cis*- $Mo(CO)_2(dppe)(\eta^3-S=C(Me)SMe)$ the dithioester functions as a four-electron ligand with the SMe group also being coordinated to the metal. The three different bonding modes are readily distinguished by ^{13}C NMR spectroscopy. A X-ray structure analysis of *fac*- $W(CO)_3(P-i-Pr_3)(\eta^3-S=C(Me)SMe)$ reveals the allylic-type coordination of the dithioester ligand.

Zusammenfassung

Dithiocarbonsäureester $S=C(R)SMe$ ($R = Me, Ph$) können an einkernige Übergangsmetallfragmente auf drei verschiedene Arten gebunden werden. Bei niedriger Elektronendichte am Metall findet man η^1 -Koordination über den Schwefel der $C=S$ -Funktion, z. B. in den Verbindungen $M(CO)_5(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($M = Cr, W$) und *cis*- $W(CO)_4(PR_3)(\eta^1-S=C(Me)SMe)$ ($PR_3 = P-i-Pr_3, PPhMe_2$). Die elektronenreicheren Tricarbonylkomplexe treten in zwei isomeren Formen auf, *fac*- $W(CO)_3(R_2PC_2H_4PR_2)(\eta^1-S=C(R)SMe)$ und *mer*- $W(CO)_3(R_2PC_2H_4PR_2)(\eta^2-S=C(R)SMe)$ ($R = Me, Ph$), in der η^2 -koordinierten Form wirken die Dithioester als gute π -Akzeptorliganden. Als 4-Elektronen-Ligand unter Einbeziehung der

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

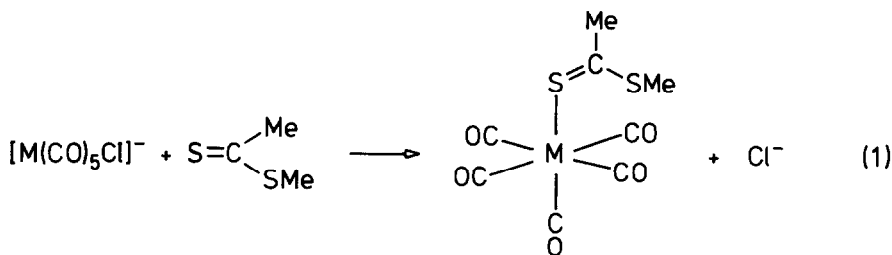
SMe-Gruppe fungiert der Dithioester in den Verbindungen $fac\text{-}M(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $cis\text{-}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$. Zwischen den drei Koordinationsweisen kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie gut unterschieden werden. Eine Röntgenstrukturanalyse von $fac\text{-}\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-i-Pr}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ belegt die allylartige Koordination des Dithioesterliganden.

Einleitung

In einer früheren Veröffentlichung berichteten wir über eine Reaktionssequenz, die die schrittweise Alkylierung und Reduktion von CS_2 in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu Dithioacetalen RSCH_2SR erlaubt [2]. Eine Schlüsselstellung nahmen dabei die Dithioameisensäureester-Komplexe $mer\text{-}\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{SR})$ ein. Sowohl $\eta^1(\text{S})$ - [3–11] als auch $\eta^2(\text{CS})$ -Koordination [12–23] organischer Thiocarbonylverbindungen $\text{XYC}=\text{S}$ sind durch eine Vielzahl von Beispielen belegt, in mehrkernigen Komplexen vermag die $\text{C}=\text{S}$ -Funktion darüberhinaus als brückenbildender 4-Elektronen-Ligand aufzutreten [24–31]. Um zu ermitteln, welchen Einfluss das Metallfragment auf Bindungsweise und Reaktivität des koordinierten Dithioesters hat, haben wir das Verhalten zweier Vertreter dieser Verbindungsklasse, Methylthioacetat und Methylthiobenzoat, gegenüber reaktiven Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Carbonylkomplexen unterschiedlicher Elektrendichte untersucht. Über einen Teil der hier vorgestellten Ergebnisse liegt eine Kurzmitteilung vor [32].

Synthesen

Der in stark polaren, insbesondere protischen Lösungsmitteln rasch verlaufende Austausch von Cl^- gegen Neutralliganden [33] eignet sich gut zur Darstellung der Pentacarbonylkomplexe **1** und **2** (Gl. 1). **1** und **2** fallen in Form tiefroter luftstabiler Kristalle an, die in allen gängigen organischen Solventien unzersetzt löslich sind. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Wolframverbindung **2** zeigen, dass die Resonanzen des Dithioesters bei Koordination kaum verschoben werden (Tab. 1, 2). Auch die CS -Valenzschwingung weicht nur wenig von der des freien Esters ab, ein sicherer Beleg für $\eta^1(\text{S})$ -Koordination. In dieser Koordinationsweise fungiert der Dithioester wie erwartet als guter Donor, wie sich aus den Werten der CO -Valenzschwin-



$M = \text{Cr: 1}, \text{W: 2}$

1, 2

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER DITHIOESTER-KOMPLEXE

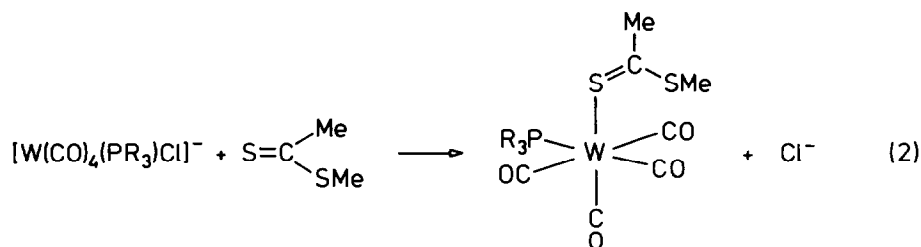
Verbindung	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Lösungs- mittel
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (1)	2061w, 1944vs, 1922m	THF
$\text{W}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (2) ^a	2069w, 1948vs, 1936m	Hexan
<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P-i-Pr}_3)(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (3)	2007m, 1914s, 1898s, 1885s	Hexan
<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (4)	2009m, 1920m, 1903vs, 1886s	Hexan
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (5)	1926s, 1837s	CH_2Cl_2
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe})$ (6)	1919s, 1825s, 1800 sh	Aceton
<i>mer</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (7)	2011w, ^b , 1887s	THF
<i>mer</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe})$ (8)	2001w, 1937m, 1895s	THF
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (9)	1924s, 1833s, 1809s	THF
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\eta^1\text{-S}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe})$ (10)	1928s, 1834s	THF
<i>mer</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (11)	1998w, 1925m, 1870s	THF
<i>mer</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe})$ (12)	1999w, 1928m, 1876s	THF
<i>fac</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (13)	1979s, 1896s	THF
<i>fac</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (14)	1990s, 1901s, 1891s	Hexan
<i>fac</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P-i-PrPh}_2)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (15)	1987s, 1898s, 1880sh	THF
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (16)	1988s, 1892s	THF
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-i-Pr}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (17)	1983s, 1885s	THF
<i>fac</i> - $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (18)	1983s, 1885s	THF
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\mu, \eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})]_2$ (19)	2000s, 1933s, 1894s	THF
<i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (20)	1907s, 1819s	CH_2Cl_2

^a $\nu(\text{CS})$ (Nujol) 1192 cm^{-1} . ^b Mittlere Bande verdeckt durch das *fac*-Isomer 5.

gungsfrequenzen (Tab. 1) und der Lage der ^{13}C -Resonanzen der Carbonylgruppen ableiten lässt [34].

Völlig analog erhält man die Tetracarbonylkomplexe 3 und 4 (Gl. 2), die sich in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften eng an 1 und 2 bzw. andere Komplexe vom Typ *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4\text{LL}'$ [33,35] anschliessen.

Zur Darstellung noch elektronenreicherer Tricarbonylkomplexe eignet sich am besten ein indirektes photochemisches Verfahren (Gl. 3), das sich schon bei der Synthese analoger Olefin-, CS_2 - und SO_2 -Komplexe bewährt hatte [36–38]. Bei der Umsetzung des Acetonderivats mit Methylthioacetat bildet sich zunächst der tiefviolette Komplex 5. Die faciale Koordinationsgeometrie von 5 geht eindeutig aus dem Bandenmuster im IR-Spektrum und der Äquivalenz der beiden Phosphorkerne im ^{31}P -NMR hervor. Letzteres belegt auch die $\eta^1(\text{S})$ -Verknüpfung des Dithioesters,



$\text{PR}_3 = \text{P-i-Pr}_3$: 3, PPhMe_2 : 4

3, 4

TABELLE 2

¹³C- UND ³¹P-NMR-DATEN DER DITHIOESTER-KOMPLEXE (in CD₂Cl₂)

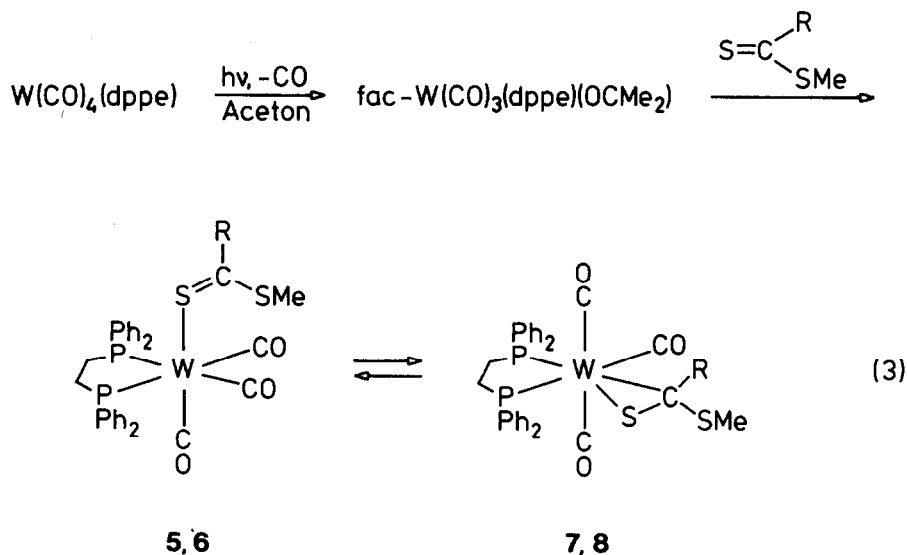
Verb. Nr.	¹³ C-NMR			³¹ P-NMR		
	δ(C=S) (ppm)	δ(CCH ₃) (ppm)	δ(SCH ₃) (ppm)	δ (ppm)	¹ J(W-P) (Hz)	² J(P-P) (Hz)
2	232.5	37.3	20.5 ^a			
3				38.2	226	
5				42.8	225	
7				41.4		13
				43.8		
8				41.0	198	14
				41.5	210	
11	66.4	38.2	24.0 ^b	13.0	202	16
				18.6	190	
12	68.7		25.7 ^c	13.3	185	18
				20.3	193	
13	111.2	27.1	23.4 ^d	52.7		
15	103.2	27.1	24.4 ^e	38.9		
16	91.0 ^f			19.7	183	
17	85.3	25.2	24.6 ^g	29.3	181	
18	85.5	25.3	24.5 ^h	22.8	180	
20				47.9		19
				69.0		

^a Weitere Signale: CO (*cis* zu S) 197.3(s), CO (*trans* zu S) 201.4(s); ¹H-NMR: CCH₃ 2.80(s), SCH₃ 2.70(s). ^b Weitere Signale: CO (*cis* zu P) 198.4(s), 199.2 (dd, 5, 11 Hz), CO (*trans* zu P) 214.9 (dd, 9, 24 Hz), PCH₃ 19.4 (d, 29 Hz), 19.1 (d, 29 Hz), 18.1 (d, 28 Hz), 18.0 (d, 29 Hz), PCH₂ 32.2 (dd, 31, 16 Hz), 28.5 (dd, 29, 14 Hz). ^c Weitere Signale: CO (*cis* zu P) 198.2(s), 198.6(s), CO (*trans* zu P) 215.0 (d, 14 Hz), C₆H₅ 150.8(s), 127.4(s), 126.7(s), 124.7(s), PCH₃ 19.1 (d, 29 Hz), 19.0 (d, 32 Hz) 18.5 (d, 32 Hz), 18.0 (d, 29 Hz), PCH₂ 32.1 (dd, 32, 18 Hz), 28.4 (dd, 31, 14 Hz). ^d Weitere Signale: CO 234.8, 235.6, 239.5, ²J(P-C) nicht aufgelöst. ^e Weitere Signale: CO 226.1 (d, 13 Hz), 227.8 (d, 10 Hz), 229.2 (d, 18 Hz), C₆H₅ 128–135(m), P-CH 25.6 (d, 19 Hz), CH₃ 18.4(s), 17.9(s). ^f Weitere Signale wegen Probenzersetzung nicht eindeutig zuzuordnen. ^g Weitere Signale: CO 221.1 (d, 7 Hz), 223.4 (d, 10 Hz), 224.5 (d, 9 Hz), P-CH 26.3 (d, 17 Hz), CH₃ 20.9(s), 20.0(s). ^h Weitere Signale: CO 221.0 (d, 9 Hz), 223.3 (d, 10 Hz), 225.0 (d, 10 Hz), P-C₆H₁₁ 26–36(m).

da bei η²(CS)-Koordination das Molekül chiral und die beiden *cis* zum Thioesterliganden stehenden Phosphorkerne diastereotop wären.

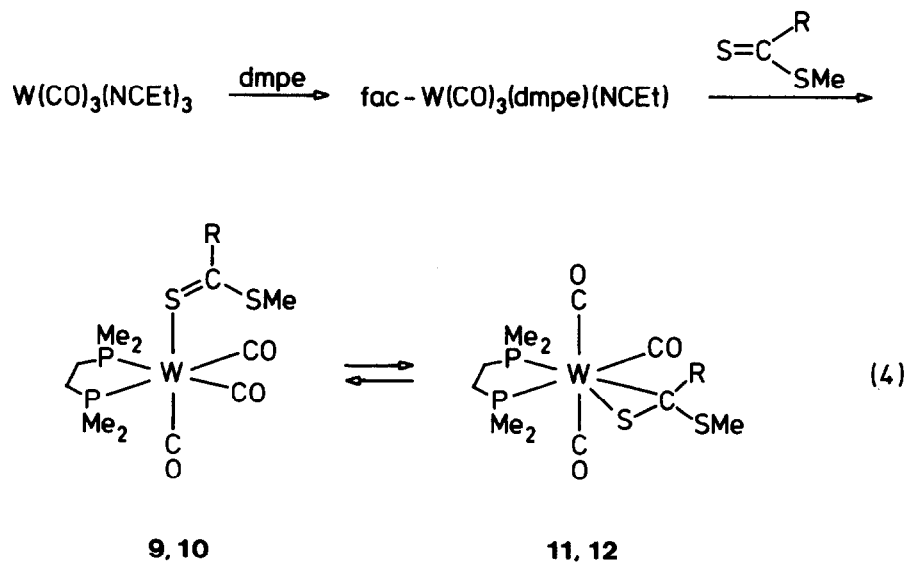
5 und der nur in Lösung erhältliche Methyldithiobenzoat-Komplex 6 setzen sich in Lösung langsam mit ihren meridionalen Isomeren 7 bzw. 8 ins Gleichgewicht. Die Lage des Gleichgewichts ist vom Rest R und der Polarität des Lösungsmittels abhängig. So liegt in THF neben 5 etwa 35% 7 vor, während im stärker polaren Ethanol keine Isomerisierung mehr beobachtet wird. 6 isomerisiert bedeutend bereitwilliger, so dass aus dem Gemisch reines, rotes 8 durch Kristallisation als Tetrachlorethen-Solvat abgetrennt werden kann. 8 schliesst sich in seinen Eigenschaften eng an den analogen Dithioameisensäureester-Komplex an, bei dem die η²-Koordination der C=S-Funktion spektroskopisch eindeutig belegt ist [2].

Die facialen dmpe-Derivate 9 und 10, die auf thermischem Wege erhalten werden (Gl. 4), isomerisieren ebenfalls leicht. Während der recht langsam verlaufenden Bildungsreaktion liegen 9 und 10 nur in geringer Stationärkonzentration vor und können in der Reaktionslösung anhand ihrer IR-Absorptionen im Carbonylbereich nachgewiesen werden. Die Endprodukte 11 und 12 fallen in Form roströter Kristalle

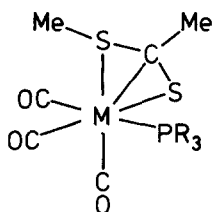
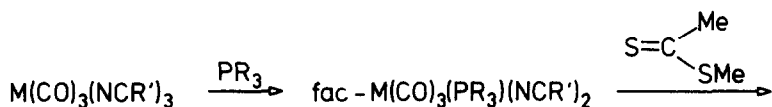


R = Me: **5, 7**, Ph: **6, 8**

an, die in Hexan nur sehr wenig, in allen anderen üblichen Solventien recht gut löslich sind. Ihre meridionale Geometrie geht wiederum aus den IR- und ^{31}P -NMR-Spektren hervor, die η^2 -Koordinat ion des Dithioesters wird vor allem durch die enorme Hochfeldverschiebung des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs im ^{13}C -NMR belegt.



R = Me: **9, 11**, Ph: **10, 12**



M = Cr, PR₃ = PPh₃: **13**

(5)

M = Mo, PR₃ = PCy₃: **14**, Pi-PrPh₂: **15**

M = W, PR₃ = PPh₃: **16**, Pi-Pr₃: **17**, PCy₃: **18**

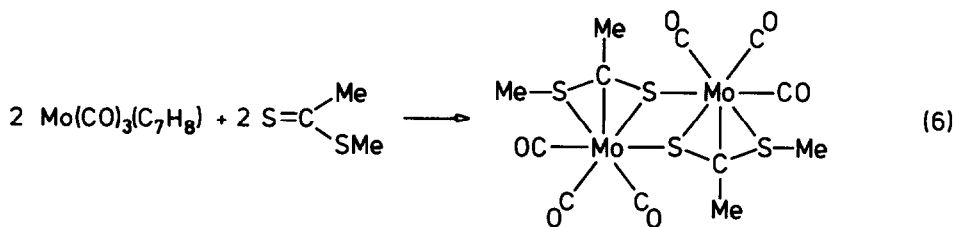
13 - 18

Um zu versuchen, das zweite Schwefelatom des Dithioesters in die Koordination einzubeziehen, wurden einige Bis(nitril)tricarbonyl-Komplexe mit Methylthioacetat umgesetzt (Gl. 5). **13** bis **18** fallen bei dieser Reaktion als orange-farbene kristalline, luftstabile Substanzen an. Im IR-Spektrum zeigen sie zwei intensive Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, typisch für faciale Anordnung der CO-Liganden. Im ³¹P-NMR fallen die niedrigen Kopplungskonstanten ¹J(¹⁸³W-³¹P) auf, die als Indiz für formal 7-fache Koordination des Wolframs zu werten sind. Im ¹³C-NMR sind die Signale der CO-Gruppen durch Kopplung mit dem Phosphor zu Dubletts aufgespalten. Unerwarteterweise sind bei **17** und **18** alle drei Kopplungskonstanten ²J(³¹P-¹³C) sehr klein, d. h. keine der drei CO-Gruppen steht exakt *trans* zum Phosphor, was auf eine stark verzerrte Koordinationsgeometrie hindeutet (siehe unten). Die Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs findet sich jetzt im Bereich um 100 ppm, offenbar haben auch die Bindungsverhältnisse am Dithioester gegenüber der normalen η²-Koordinat ion bedeutende Änderungen erfahren. Erwähnenswert ist weiterhin, dass aufgrund der Chiralität dieser Moleküle bei **15** und **17** diastereotop CH₃-Gruppen an den Phosphinliganden zu beobachten sind.

Nachdem sich die η³-Dithioester-Komplexe **13** bis **18** als stabil und gut zugänglich erwiesen hatten, lag es nahe, entsprechende Tetracarbonylderivate aus substituierlabilen Verbindungen wie Cr(CO)₄(NBD), Mo(CO)₄(NBD) [39] (NBD = Norbornadien) oder W(CO)₄(pip)₂ [40] (pip = Piperidin) zu synthetisieren. Aus dem Molybdänderivat entstand dabei unter CO-Verlust eine tiefrote Verbindung der analytischen Zusammensetzung [Mo(CO)₃(S=C(Me)SMe)], die sich nach Gl. 6 gezielt darstellen lässt.

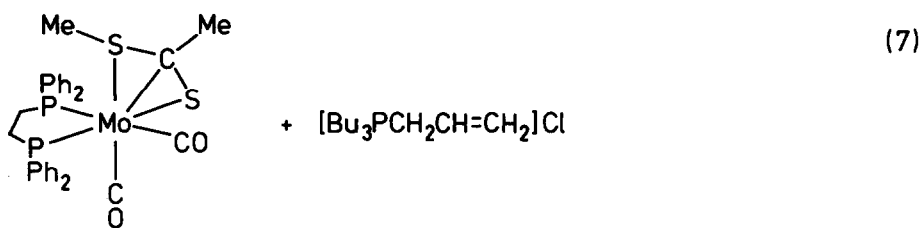
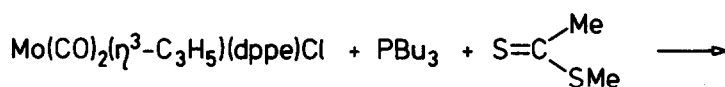
Über die Anlagerung eines weiteren Metallfragments an den koordinierten Dithioester haben wir schon an anderer Stelle berichtet [32,41]. Für **19** wäre im Prinzip auch eine polymere Struktur zu diskutieren, wegen der recht guten Löslichkeit in chlorierten Kohlenwasserstoffen und THF bevorzugen wir jedoch die in Gl. 6 gezeigte dimere Formulierung. Eine analoge Konstitution wurde kürzlich für die Verbindung [Mo(CO)₂(PEt₃)(S₂CPEt₃)]₂ strukturanalytisch nachgewiesen [42].

Zur Synthese eines noch elektronenreicheren η³-Komplexes haben wir zunächst versucht, am leicht zugänglichen Mo(CO)₂(dppe)(PPh₂Me)(NCMe) [43] Acetonitril



C_7H_8 = Cycloheptatrien

19



20

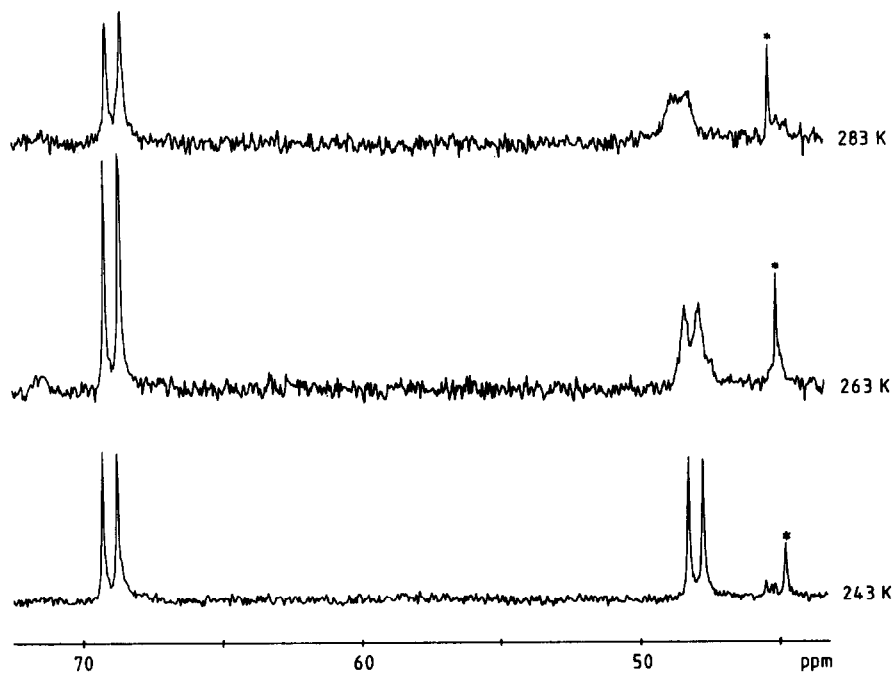


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums von **20** (* Verunreinigung).

und einzähniges Phosphin gegen Methylthioacetat auszutauschen. Dabei bildete sich jedoch ein unübersichtliches Produktgemisch, das die gewünschte Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (**20**) nur in geringer Menge enthielt. **20** wurde schliesslich in einer Eintopfreaktion nach Gl. 7 in guter Ausbeute als tiefgelbes, luftstabilen Kristallpulver gewonnen. Im Infrarotspektrum zeigt **20** zwei etwa gleich intensive CO-Valenzschwingungsabsorptionen, die die *cis*-Stellung der beiden CO-Liganden belegen. Beide Phosphorkerne erweisen sich im ^{31}P -NMR (bei 243 K) wie erwartet als nichtäquivalent. Bei der Erhöhung der Messtemperatur wird nur das Signal bei 48 ppm verbreitert, während das Dublett bei 69 ppm bis 283 K scharf bleibt (Fig. 1). Für dieses Verhalten dürfte eine rasche Umlagerung in ein zweites Isomer verantwortlich sein, das in geringer Menge neben **20** im Gleichgewicht vorliegt und dessen eine Resonanz ebenfalls bei etwa 69 ppm, die andere aber von 48 ppm deutlich abgesetzt auftritt. Eine Rotation des η^3 -gebundenen Liganden, wie sie bisweilen in Allylkomplexen beobachtet wird [44], kann diesen Befund befriedigend erklären.

Beschreibung der Struktur von 17

Figur 2 zeigt eine Ansicht des Moleküls senkrecht auf die Ebene des η^3 -Dithioesterliganden. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 3, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 und Tab. 5 aufgeführt. Die Koordinationsgeometrie lässt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben, wenn man annimmt, dass der η^3 -gebundene Dithioesterligand als 4-Elektronen-Donor fungiert und zwei *cis*-Positionen besetzt. Der Winkel zwischen den beiden gegenüberliegenden CO-Gruppen ($\text{C}(2)\text{--W--C}(3)$) ist auf 101° aufgeweitet, während das *trans*-Ligandenpaar, $i\text{-Pr}_3\text{P}$ und $\text{C}(1)\text{--O}(1)$, so weit zurückgebogen wird, dass es am Wolfram nur noch einen Winkel von 157.6° einschliesst. Diese erhebliche Abweichung von der oktaedrischen Geometrie erklärt, warum alle drei Kopplungen $^2J(\text{P--C})$ im ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** so klein sind. Auch bei der Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-SO}_2)$ konnten wir die ungewöhnlich

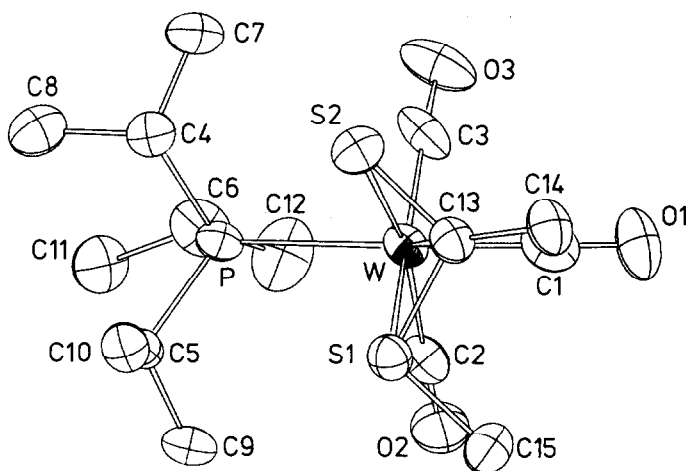


Fig. 2. Molekülstruktur von *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3)(\eta^3\text{-S}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe})$ (**17**).

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN VON *fac*-W(CO)₃(P-*i*-Pr₃)(η^3 -S=C(Me)SMe) (17) (*B*-Werte in 10⁴ pm²)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
W	0.30013(4)	0.39235(2)	0.20693(2)	4.279(18)
P	0.1365(3)	0.3816(1)	0.3324(1)	4.40(11)
S(1)	0.1848(3)	0.5248(1)	0.1252(2)	5.20(12)
S(2)	0.0493(3)	0.3679(1)	0.0823(2)	5.30(13)
O(1)	0.5994(8)	0.3709(5)	0.1270(5)	8.65(48)
O(2)	0.5631(8)	0.4882(5)	0.3512(5)	7.82(46)
O(3)	0.3924(9)	0.2107(4)	0.2538(5)	8.52(46)
C(1)	0.481(1)	0.3812(6)	0.1535(6)	6.01(56)
C(2)	0.468(1)	0.4510(6)	0.3021(6)	5.59(55)
C(3)	0.358(1)	0.2783(7)	0.2389(7)	6.44(59)
C(4)	−0.045(1)	0.3189(6)	0.2921(6)	6.11(55)
C(5)	0.060(1)	0.4793(5)	0.3656(5)	4.69(45)
C(6)	0.241(1)	0.3312(6)	0.4437(6)	7.00(63)
C(7)	−0.020(1)	0.2339(6)	0.2627(7)	7.23(61)
C(8)	−0.157(1)	0.3155(6)	0.3587(7)	7.26(62)
C(9)	0.193(1)	0.5410(5)	0.3977(6)	6.20(54)
C(10)	−0.070(1)	0.5129(5)	0.2850(6)	5.64(51)
C(11)	0.180(1)	0.3532(6)	0.5273(6)	7.04(60)
C(12)	0.414(1)	0.3282(8)	0.4656(6)	8.99(74)
C(13)	0.203(1)	0.4316(5)	0.0663(5)	4.86(46)
C(14)	0.258(1)	0.4326(6)	−0.0217(5)	5.93(52)
C(15)	0.346(1)	0.5885(6)	0.1095(7)	7.31(61)

kleinen Kopplungen ²*J*(P–P) auf eine verzerrte Koordination zurückführen [45].

Die Atome C(15), S(1), C(13) und S(2) des Dithioesters bilden exakt eine Ebene, aus der C(14) mit einem Winkel von 29° herausragt. Die Bindungsabstände C(13)–S(1) und C(15)–S(1) sind nahezu gleich und entsprechen C–S-Einfachbindungen, der Abstand C(13)–S(2) ist mit 174.9 pm kaum kleiner. Ähnliche C–S-Abstände wurden bei Komplexen von Thioformaldehyd [17] und Thiobenzophenon [18] gefunden und belegen die starke Bindungslockerung, die eine Folge der Übertragung von Elektronendichte vom Metall in das π^* -Orbital der C=S-Funktion ist. Die W–S- und W–C-Abstände bewegen sich im Rahmen normaler Einfachbin-

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE IN *fac*-W(CO)₃(P-*i*-Pr₃)(η^3 -S=C(Me)SMe) (17) (in pm, Standardabweichungen in Klammern)

W–C(1)	193.0(10)	C(13)–S(2)	174.9(9)
W–C(2)	200.3(10)	C(13)–C(14)	150.1(12)
W–C(3)	196.3(11)	C(15)–S(1)	180.1(10)
W–P	260.9(2)	C(1)–O(1)	119.0(13)
W–S(1)	256.8(2)	C(2)–O(2)	113.6(12)
W–S(2)	251.3(2)	C(3)–O(3)	115.5(13)
W–C(13)	215.4(8)	P–C	185.6(10) ^a
C(13)–S(1)	178.7(9)	C–C	151(2) ^a

^a Mittelwert.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL IN *fac*-W(CO)₃(P-*i*-Pr₃)(η^3 -S=C(Me)SMe) (17) (in Grad, Standardabweichungen in Klammern)

P-W-C(1)	157.6(3)	C(2)-W-S(1)	93.3(3)
P-W-C(2)	87.1(3)	C(2)-W-S(2)	160.0(3)
P-W-C(3)	84.9(3)	C(3)-W-S(1)	165.1(3)
P-W-S(1)	100.45(7)	C(3)-W-S(2)	98.5(3)
P-W-S(2)	89.91(7)	S(1)-W-S(2)	67.78(8)
P-W-C(13)	124.5(2)	C(15)-S(1)-C(13)	105.6(4)
C(1)-W-C(2)	79.7(4)	S(1)-C(13)-S(2)	106.5(4)
C(1)-W-C(3)	80.0(4)	W-C(13)-C(14)	136.0(6)
C(2)-W-C(3)	100.9(4)	W-C(1)-O(1)	174.6(9)
C(1)-W-S(1)	98.3(3)	W-C(2)-O(2)	175.1(9)
C(1)-W-S(2)	108.6(3)	W-C(3)-O(3)	177.0(9)
C(1)-W-C(13)	77.9(4)	W-P-C	114.2(4) ^a
		C-P-C	104.3(5) ^a

^a Mittelwert.

dungen, wenn man als Vergleich die Komplexe Cp₂(Bu)Nb(μ -CS₂)W(CO)₅ (W-S 256 pm) [46] und PPN[W(CO)₄(PMe₃)CH₃] (W-CH₃ 218 pm) [47] heranzieht.

Diskussion

Dithioester erweisen sich, wie hier anhand zweier einfacher Derivate dargelegt, als Liganden mit vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten. An elektronenarme Komplexfragmente wie M(CO)₅ (M = Cr, W) und W(CO)₄(PR₃) werden sie über ein freies Elektronenpaar am Thion-Schwefel gebunden. In dieser Koordinationsweise wirkt die C=S-Funktion als guter Donor und ist so am besten in der Lage, das Elektronendefizit des Metallfragments auszugleichen. Der Grenzfall zur η^2 (CS)-Koordinationsweise wird in der Tricarbonylreihe erreicht. Während in den facialen Komplexen der Dithioester noch als Donor η^1 -gebunden wird, ist bei meridionaler Anordnung der CO-Gruppen die side-on-Koordinationsweise günstiger. Dem π^* -Orbital der C=S-Funktion steht dann ein *d*-Orbital des Metallatoms zur Rückbindung zur Verfügung, das nur durch Wechselwirkung mit einer CO-Gruppe stabilisiert wird und deshalb energetisch besonders günstig liegt. Der Dithioester wirkt in dieser Koordinationsweise als ausgesprochen guter π -Akzeptorligand, vergleichbar etwa

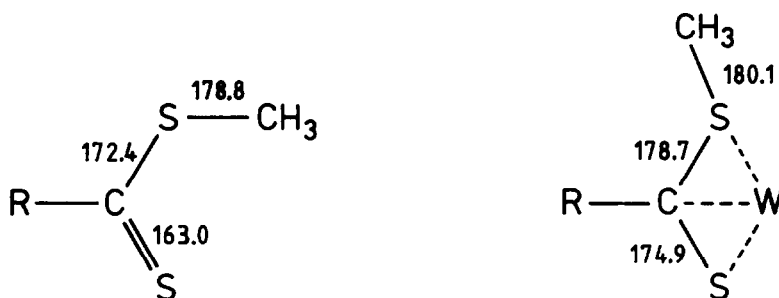
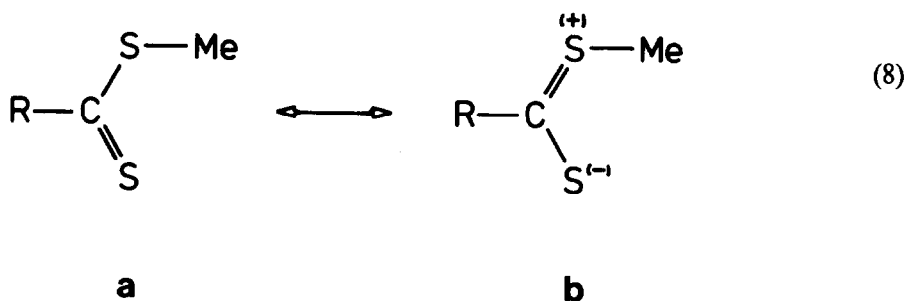


Fig. 3. Vergleich der Bindungsabstände (pm) in 4-*t*-BuC₆H₄C(S)SMe und 17.



mit CS [37] oder Fumarsäuredimethylester [36]. Aufschlussreich ist weiterhin die Gegenüberstellung mit den Thio- und Selenoaldehyd-Komplexen $\text{W}(\text{CO})_5(\text{E}=\text{CHR})$ ($\text{E} = \text{S}$ [48], Se [49]), bei denen trotz der geringeren Elektronendichte am Metall ebenfalls ein η^1/η^2 -Gleichgewicht beobachtet wird. Offenbar wird durch die benachbarte SMe-Gruppe das π^* -Orbital der $\text{C}=\text{S}$ -Funktion deutlich angehoben, so dass bei Thioester-Komplexen die η^2 -Form erst dann wieder auftritt, wenn durch die Einführung von Donorsubstituenten auch die Metallorbitale entsprechend energiereich gemacht werden.

Bietet man dem Dithioester noch eine weitere freie Koordinationsstelle am Metall an, so gelingt es, auch das zweite Schwefelatom in die Koordination einzubeziehen. Der Dithioester wirkt dann als allylartiger 4-Elektronen-Ligand. Für eine Beurteilung der Bindungsverhältnisse in den η^3 -Komplexen ist vor allem ein Strukturvergleich zwischen 17 und dem freien Dithioester 4-*t*-BuC₆H₄C(S)SMe [50] aufschlussreich. Die dort gefundenen C–S-Abstände (Fig. 3) können als Beleg für die Beteiligung zweier mesomerer Grenzstrukturen gelten (Gl. 8), wobei a deutlich überwiegt. Bei Koordination an ein elektronenreiches Übergangsmetallfragment wird in das LUMO dieses allylartigen Systems in erheblichem Masse Elektronendichte übertragen, so dass der Mehrfachbindungscharakter in der CS₂-Einheit praktisch völlig aufgehoben wird. Bisher sind erst wenige vergleichbare Systeme bekannt geworden [42,51–55]. Die leichte Zugänglichkeit der Komplexe 13 bis 20 lässt aber vermuten, dass generell Moleküle mit Heteroatomen in α -Position zu C=E-Einheiten als 4-Elektronen- η^3 -Liganden fungieren können.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ¹H: Varian T 60, ¹³C: Bruker WM 400, ³¹P: Bruker WH 90, IR-Spektren: Perkin–Elmer 283. Die Dithioester wurden nach einer Literaturvorschrift [56] synthetisiert.

1. Pentacarbonyl- η^1 -methyldithioacetat-chrom (I)

Zu einer Lösung von 0.5 ml Methyldithioacetat (5.0 mmol) in 15 ml Ethanol gibt man bei 0°C 1.07 g Et₄N[Cr(CO)₅Cl] (3.0 mmol) [57]. Nach 10 min werden 5 ml Wasser zugetropft, das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.45 g (50%), dunkelrotes

Kristallpulver. (Gef.: C, 30.5; H, 2.08; S, 20.2. $C_8H_6CrO_5S_2$ ber.: C, 32.2; H, 2.03; S, 21.5%).

2. *Pentacarbonyl- η^1 -methyldithioacetat-wolfram (2)*

Man verfährt wie unter 1., lässt jedoch 35 h bei Raumtemp. reagieren. Ausbeute: 0.77 g (60%), dunkelrote Kristalle, Schmp. 45–50° C (Zers.). (Gef.: C, 22.5; H, 1.39; S, 14.2. $C_8H_6O_5S_2W$ ber.: C, 22.3; H, 1.41; S, 14.9%).

3. *Tetracarbonyl-triisopropylphosphin- η^1 -methyldithioacetat-wolfram (3)*

Darstellung wie unter 1. beschrieben. Ausbeute: 1.43 g (85%), dunkelrote Kristalle, Schmp. 95–98° C (Zers.). (Gef.: C, 34.3; H, 5.11; S, 11.3. $C_{16}H_{27}O_4PS_2W$ ber.: C, 34.2; H, 4.84; S, 11.4%).

4. *Tetracarbonyl-dimethylphenylphosphin- η^1 -methyldithioacetat-wolfram (4)*

Darstellung wie unter 1. beschrieben, als Lösungsmittel dient jedoch Isopropanol. Daraus kristallisiert die Verbindung bei 0° C langsam in roten Nadeln. Ausbeute: 0.32 g (20%). (Gef.: C, 31.5; H, 3.10. $C_{15}H_{17}O_4PS_2W$ ber.: C, 33.3; H, 3.17%).

5. *fac-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^1 -methyldithioacetat-wolfram (5)*

Eine Lösung von 3.00 g $W(CO)_4(dppe)$ (4.3 mmol) in 400 ml Aceton wird bis zur vollständigen Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt (125 W-Hg-Hochdruckbrenner). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand bei –20° C mit einer Lösung von 0.5 ml Methyldithioacetat (5.0 mmol) in 50 ml Ethanol aufgenommen. Nachdem sich die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird der tiefviolette Niederschlag abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.50 g (75%), Schmp. 130–132° C (Zers.). (Gef.: C, 48.6; H, 4.19; S, 7.32. $C_{32}H_{30}O_3P_2S_2W$ ber.: C, 49.7; H, 3.91; S, 8.30%). In THF-Lösung wandelt sich **5** langsam in *mer-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^2 -methyldithioacetat-wolfram (7)* um, das Gleichgewichtsgemisch enthält laut ^{31}P -NMR etwa 65% **5** und 35% **7**.

6. *mer-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^2 -methyldithiobenzoat-wolfram (8)*

Eine Lösung von 3.00 g $W(CO)_4(dppe)$ (4.3 mmol) in 400 ml Aceton wird wie unter 5. beschrieben photolysiert. Anschliessend gibt man 0.8 ml (5.0 mmol) Methyldithiobenzoat zu und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält ein tiefblaues Öl, nach Aussage des IR-Spektrums *fac-Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^1 -methyldithioacetat-wolfram (6)*. Dieses wird in 20 ml THF aufgenommen und bei 0° C gelagert, bis die Isomerisierung zu **8** abgeschlossen ist (ca. 48 h, IR-Kontrolle). Durch Einengen und Fällern mit Tetrachlorethen erhält man **8** als C_2Cl_4 -Solvat. Ausbeute: 3.7 g (85%), rostrotes Kristallpulver, Zers.P. 55–70° C. (Gef.: C, 45.7; H, 3.09; S, 7.02. $C_{37}H_{32}O_3P_2S_2W \cdot C_2Cl_4$ ber.: C, 46.8; H, 3.22; S, 6.41%).

7. *fac-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan-propionitril-wolfram*

Zu einer Lösung von 3.70 g $W(CO)_3(EtCN)_3$ (8.5 mmol) [58] in 100 ml Propionitril gibt man 1.45 ml $dmpe$ (7.6 mmol). Nach 24 h wird auf 15 ml eingeeengt, das Produkt mit 50 ml Ether ausgefällt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3.1 g (82%), grünlich-gelbe Kristalle, IR (EtCN): $\nu(CO)$ 1918s, 1822s

cm^{-1} . (Gef.: C, 32.2; H, 4.86; N, 3.66. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{P}_2\text{W} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ber.: C, 32.4; H, 4.73; N, 4.20%).

8. *mer-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan- η^2 -methylthioacetat-wolfram (11)*

Zu einer Lösung von 0.6 ml Methylthioacetat (6.0 mmol) in 30 ml THF gibt man 2.0 g $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{EtCN}) \cdot 0.5\text{EtCN}$ (4.0 mmol). IR-spektroskopisch beobachtet man zunächst die Bildung von *fac-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan- η^1 -methylthioacetat-wolfram (9)*, das sich binnen 7 Tagen vollständig in **11** umwandelt. Man engt auf 5 ml ein, fällt mit 20 ml Ether, wäscht das Produkt mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 1.6 g (76%), rostrotes Kristallpulver, Schmp. 116–117°C (Zers.). (Gef.: C, 26.8; H, 4.02; S, 10.7. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 27.5; H, 4.23; S, 12.2%).

9. *mer-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan- η^2 -methylthiobenzoat-wolfram (12)*

Darstellung wie unter 8. beschrieben, wobei *fac-Tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan- η^1 -methylthiobenzoat-wolfram (10)* als Zwischenprodukt auftritt. Ausbeute: 75%, rostrotes Pulver, Zers. P. 117–124°C. (Gef.: C, 34.2; H, 4.01; S, 10.4. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 34.8; H, 4.13; S, 10.9%).

10. *fac-Tricarbonyl-bis(acetonitril)-triphenylphosphin-chrom*

Zu einer Lösung von 2.00 g $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ (7.7 mmol) in 60 ml Acetonitril gibt man 2.00 g PPh_3 (7.7 mmol). Nach 15 h engt man auf 10 ml ein, tropft 30 ml Ether zu, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Ether und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3.20 g (86%), gelbe Kristalle, IR (MeCN): $\nu(\text{CO})$ 1923vs, 1818s, 1798s cm^{-1} . Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung für den folgenden Versuch verwendet.

11. *fac-Tricarbonyl-triphenylphosphin- η^3 -methylthioacetat-chrom (13)*

Zu einer Lösung von 0.1 ml Methylthioacetat (1.0 mmol) in 10 ml Ethanol gibt man bei 0°C 0.48 g $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2$ (1.0 mmol). Nach 3 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.41 g (81%), orangefarbenes Pulver, Zers. P. 85°C. (Gef.: C, 57.3; H, 4.06; S, 11.9. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{CrO}_3\text{PS}_2$ ber.: C, 57.1; H, 4.20; S, 12.7%).

12. *fac-Tricarbonyl-bis(acetonitril)-tricyclohexylphosphin-molybdän*

Darstellung aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ und PCy_3 wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 55%, hellgelbe Kristalle, IR (MeCN): $\nu(\text{CO})$ 1917s, 1797s cm^{-1} .

13. *fac-Tricarbonyl-tricyclohexylphosphin- η^3 -methylthioacetat-molybdän (14)*

Zu einer Lösung von 0.6 ml Methylthioacetat (6.0 mmol) in 25 ml THF gibt man bei 0°C 2.16 g $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)(\text{MeCN})_2$ (4.0 mmol). Nach 15 min wird die Lösung auf 10 ml eingengt, mit 40 ml Ether versetzt, der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.92 g (85%), orangefarbenes Pulver. (Gef.: C, 49.2; H, 6.71; S, 11.7. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{MoO}_3\text{PS}_2$ ber.: C, 50.9; H, 6.94; S, 11.3%).

14. *fac-Tricarbonyl-bis(acetonitril)-isopropylidiphenylphosphin-molybdän*

Darstellung aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ und $i\text{-PrPh}_2\text{P}$ wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 70%, grünlich-gelbe Kristalle, IR (MeCN): $\nu(\text{CO})$ 1923vs, 1815s, 1795s cm^{-1} .

15. *fac*-Tricarbonyl-isopropylidiphenylphosphin- η^3 -methyldithioacetat-molybdän (15)

Darstellung aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{-i-Pr})(\text{MeCN})_2$ wie unter 13. beschrieben. Ausbeute: 84%, orangefarbenes Kristallpulver. (Gef.: C, 49.9; H, 4.67; S, 11.8. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{MoO}_3\text{PS}_2$ ber.: C, 49.0; H, 4.51; S, 12.5%).

16. *fac*-Tricarbonyl-bis(propionitril)-triphenylphosphin-wolfram

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ und PPh_3 in Propionitril als Lösungsmittel wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 69%, grünlich-gelbe Kristalle, IR (EtCN): $\nu(\text{CO})$ 1920vs, 1817s, 1801s cm^{-1} .

17. *fac*-Tricarbonyl-triphenylphosphin- η^3 -methyldithioacetat-wolfram (16)

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{EtCN})_2$ wie unter 13. beschrieben. Ausbeute: 73%, orangefarbenes Kristallpulver, Zers. P. 135 °C (DTA). (Gef.: C, 45.4; H, 3.18; S, 9.28. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}_2\text{W}$ ber.: C, 45.3; H, 3.33; S, 10.1%).

18. *fac*-Tricarbonyl-bis(propionitril)-triisopropylphosphin-wolfram

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ und P-i-Pr_3 in Propionitril als Lösungsmittel, wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 60%, gelbgrüne Plättchen, IR (EtCN): $\nu(\text{CO})$ 1912s, 1795s cm^{-1} .

19. *fac*-Tricarbonyl-triisopropylphosphin- η^3 -methyldithioacetat-wolfram (17)

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-i-Pr}_3)(\text{EtCN})_2$ wie unter 13. beschrieben. Die Verbindung fällt zunächst als tiefrotes Öl an, das durch Rühren in Ethanol zur Kristallisation gebracht wird. Ausbeute: 84%, hellrote Kristalle, Schmp. 103–105 °C (Zers.). (Gef.: C, 33.7; H, 5.06; S, 12.3. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}_2\text{W}$ ber.: C, 33.7; H, 5.09; S, 12.0%).

20. *fac*-Tricarbonyl-bis(propionitril)-tricyclohexylphosphin-wolfram

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ und PCy_3 in Propionitril als Lösungsmittel wie unter 10. beschrieben. Ausbeute: 72%, gelbgrüne Plättchen, IR (EtCN): $\nu(\text{CO})$ 1919s, 1798s cm^{-1} .

21. *fac*-Tricarbonyl-tricyclohexylphosphin- η^3 -methyldithioacetat-wolfram (18)

Darstellung aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)(\text{EtCN})_2$ wie unter 13. beschrieben. Ausbeute: 68%, orangefarbenes Kristallpulver, Zers. P. 140–145 °C. (Gef.: C, 43.2; H, 5.83; S, 10.1. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{PS}_2\text{W}$ ber.: C, 44.0; H, 6.01; S, 9.80%).

22. *Bis*-(tricarbonyl- μ, η^3 -methyldithioacetat-molybdän) (19)

0.27 g Tricarbonyl-cycloheptatrien-molybdän (1.0 mmol) und 0.2 ml Methyldithioacetat (2.0 mmol) werden in 15 ml Hexan gelöst. Nach 4 d wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.15 g (52%), dunkelrotes Pulver, Zers. P. 115–120 °C. (Gef.: C, 25.6; H, 2.26; S, 22.2. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{S}_4$ ber.: C, 25.2; H, 2.11; S, 22.4%).

23. *Cis*-dicarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan- η^3 -methyldithioacetat-molybdän (20)

6.27 g $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$ [59] (10.0 mmol) und 1.5 ml Methyldithioacetat (15.0 mmol) werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 2.9 ml Tributylphosphin (12.0 mmol) versetzt. Nach 40 h wird das Produkt abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und

im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.20 g (64%), tiefgelbes Pulver, Schmp. 140–145 °C (Zers.). (Gef.: C, 56.5; H, 4.62; S, 8.98. $C_{31}H_{30}MoO_2P_2S_2$ ber.: C, 56.7; H, 4.61; S, 9.77%).

24. Kristallstrukturbestimmung von *fac*- $W(CO)_3(P\text{-}i\text{-}Pr_3)(\eta^3\text{-}S=C(Me)SMe)$ (17)

Für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus THF/Diethylether erhalten. Die Messungen wurden an einem ca. $0.15 \times 0.15 \times 0.15$ mm³ grossen Einkristall durchgeführt (Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator). Drehkristallaufnahmen und eine least-squares-Rechnung mit 15 zentrierten Reflexen im Bereich $2\theta = 15\text{--}19^\circ$ führten zu einer monoklinen Elementarzelle, mit a 8.629(5), b 16.395(7), c 14.889(6) Å, β 104.22(4)°, V 2041 Å³, die Raum für 4 Moleküle bietet (ρ_{exp} 1.7, $\rho_{\text{rö}}$ 1.74 mg/mm³). Die Vermessung eines Quadranten der Reflexionssphäre ($5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$) ergab 3482 Intensitäten, von denen 3101 symmetrieunabhängig und 2083 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 > 3\sigma(I_0)$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt (μ_{Mo} 6.27 mm⁻¹). Als Raumgruppe ergab sich $P2_1/c$ (Nr. 14) aufgrund der systematischen Auslöschungen. Die Lösung der Struktur gelang über Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen, wobei die H-Atome zum Teil lokalisiert, zum Teil auf idealisierten Positionen eingefügt wurden. Nach Verfeinerung über mehrere least-squares-Zyklen (49 Atome, 199 Variable) ergab sich ein R -Wert von $R_1 = 0.032$ (0.057), $R_2 = 0.029$ (0.031) für 2083 (3101) Reflexe. Sämtliche Rechnungen wurden erstellt mit teilweise modifizierten Programmen des Systems Syntex-XTL unter Verwendung analytisch approximierter Formfaktoren für ungeladene Atome und Berücksichtigung anomaler Dispersion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51496, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk und D. Kümmerle, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C25.
- 2 W.A. Schenk und T. Schwietzke, *Organometallics*, 2 (1983) 1905.
- 3 F.A. Cotton und F. Zingales, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 145.
- 4 S.C. Tripathi, S.C. Srivastava und R.D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 457.
- 5 D. De Filippo, A. Lai, E.F. Trogu, G. Verani und C. Preti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 73.
- 6 J. Daub und J. Kappler, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) C5; J. Daub, J. Kappler, K.H. Jogun, J.J. Stezowski und H. Binder, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 239.
- 7 A.R. Siedle, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11 (1975) 345.
- 8 E. Lindner und W. Nagel, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1116.
- 9 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377.
- 10 H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger und A. Lombard, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C11; H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger und C.E. Marais, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 634.
- 11 U.R. Kunze, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 79.
- 12 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 901; *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 73.

- 13 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 583; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 593.
- 14 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 15 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4229.
- 16 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316.
- 17 W.E. Buhro, A.T. Patton, C.E. Strouse, J.A. Gladysz, F.B. McCormick und M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1056.
- 18 M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 841.
- 19 S.W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B.F. Hoskins und R.J. Steen, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3700.
- 20 S.W. Carr, R. Colton und D. Dakternieks, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 720.
- 21 D. Touchard, P.H. Dixneuf, R.D. Adams und B.E. Segmüller, *Organometallics*, 3 (1984) 640.
- 22 J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala und J.E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 53.
- 23 H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 24 H. Patin, G. Mignani, R. Dabard und A. Benoit, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) C21; A. Benoit, J.Y. Le Marouille, C. Mahe und H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) C67; E.K. Lhadi, H. Patin und A. Darchen, *Organometallics*, 3 (1984) 1128.
- 25 H. Alper, N.D. Silavwe, G.I. Birnbaum und F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582; H. Alper, F.W.B. Einstein, R. Nagai, J.F. Petrigiani und A.C. Willis, *Organometallics*, 2 (1983) 1291; H. Alper, F.W.B. Einstein, F.W. Hartstock und A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 173.
- 26 R.D. Adams, N.M. Golembeski und J.P. Selegue, *Organometallics*, 1 (1982) 240; R.D. Adams und D.A. Katahira, *ibid.*, 1 (1982) 460; R.D. Adams, J.E. Babin und M. Tasi, *ibid.*, 5 (1986) 1920.
- 27 M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 315; M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 28 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1; W.A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, C.K. Nanila, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189.
- 29 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 30 D. Seyferth, G.B. Womack, L.C. Song, M. Cowie und B.W. Hames, *Organometallics*, 2 (1983) 928; D. Seyferth, G.B. Womack, M. Cowie und B.W. Hames, *Organometallics*, 3 (1984) 1891.
- 31 G.J. Kruger, L. Linford, H.G. Raubenheimer und A.A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 69; H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 109.
- 32 W.A. Schenk, D. Rüb und Ch. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 967; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 971.
- 33 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 253.
- 34 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132, und dort zitierte Literatur.
- 35 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 195.
- 36 W.A. Schenk und H. Müller, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3618.
- 37 W.A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C41.
- 38 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2615.
- 39 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961), 2037.
- 40 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.
- 41 W.A. Schenk, D. Rüb und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 305.
- 42 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *Organometallics*, 1 (1982) 778.
- 43 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 261.
- 44 J.W. Faller und B.C. Whitmore, *Organometallics*, 5 (1986) 752.
- 45 F.-E. Baumann, Ch. Burschka und W.A. Schenk, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1211.
- 46 J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J.E. Guerchais, R. Mercier und J. Douglade, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 301.
- 47 D.J. Darensbourg und R. Kudarski, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3672.
- 48 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954.
- 49 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 50 G. Adiwidjaja und J. Voss, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 256; *J. Chem. Res. (M)*, (1977) 2923.
- 51 J. Hyde, K. Venkatasubramanian und J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 414; M. Tatsumisago, G. Matsubayashi, T. Tanaka, S. Nishigaki und K. Nakatsu, *Chem. Lett.*, (1979) 889; M.I. Bruce, T.W. Hambley, M.R. Snow und A.G. Swincer, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 361.

- 52 H. Werner, M. Ebner und W. Bertleff, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1351.
- 53 R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 420.
- 54 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 823.
- 55 J.W. Gosselink, A.M.F. Brouwers, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 397.
- 56 J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92 (1973) 601.
- 57 E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 382.
- 58 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 692.
- 59 B.J. Brisdon, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 225.