

REAKTIONEN VON DIRHODAN MIT EINIGEN ORGANOMETALL-VERBINDUNGEN

TRAUTE WIZEMANN, HERBERT MÜLLER, DIETER SEYBOLD UND KURT DEHNICKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg und Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1969)

SUMMARY

By reaction of $(\text{SCN})_2$ with the corresponding metal alkyls or metal aryls the following organometal thiocyanates have been prepared: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN} \cdot \text{Py}$, CH_3CdSCN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSCN}$. On the contrary the addition of $(\text{SCN})_2$ leads to the isothiocyanates $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{NCS})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{NCS})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$. Parts of the IR-spectra are discussed.

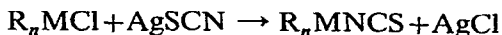
ZUSAMMENFASSUNG

Aus Dirhodan und den entsprechenden Metallalkylen bzw. -arylen werden durch Substitution die folgenden Organometall-thiocyanate hergestellt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN} \cdot \text{Py}$, CH_3CdSCN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSCN}$. Dagegen entstehen bei Addition von Dirhodan die Isothiocyanate $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{NCS})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{NCS})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$. Teile der IR-Spektren werden diskutiert.

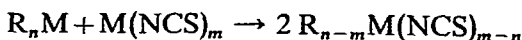
EINLEITUNG

Während Organometall-isothiocyanate $\text{R}_n\text{M}-\text{NCS}$ von zahlreichen Elementen M bekannt sind¹, gibt es bisher nur wenige Beispiele S-gebundener Organometall-thiocyanate, $\text{R}_n\text{M}-\text{SCN}$. Die Gründe hierfür können einerseits in der grösseren thermodynamischen Stabilität der Isothiocyanate, andererseits im Wege ihrer Darstellung gesucht werden. Man erhält sie im wesentlichen durch

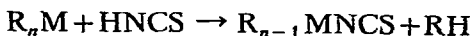
1. Ligandenaustauschreaktionen:



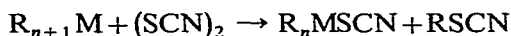
2. Komproportionierung:



3. Reaktion mit Rhodanwasserstoff:



Während nach 1. längere Reaktionszeiten in siedenden Lösungsmitteln die thermodynamisch stabileren Isothiocyanate begünstigen, sind es bei 2. und 3. offenbar kinetische Gründe, die zu denselben Produkten führen, da auf jeden Fall eine M–N- bzw. H–N-Bindung gespalten werden muss. Organometall-thiocyanate sind dagegen bei Verwendung von $(\text{SCN})_2$ als Reaktanten zu erwarten, weil hier Voraussetzung der Reaktion die Spaltung der S–S-Bindung ist:



An Diphenylquecksilber^{2,3}, Triphenylwismut⁴ sowie den Triäthylverbindungen von Al, Ga und In⁵ war dies bereits geprüft worden, in der vorliegenden Publikation soll über die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf einige Alkyl- und Arylverbindungen von Zink, Cadmium und Bor berichtet werden.

ERGEBNISSE

1. Diphenylbor-thiocyanat

Lösungen von Triphenylbor und Dirhodan in Benzol reagieren bei 5° innerhalb weniger Stunden vollständig unter Bildung von Diphenylbor-thiocyanat:



Man erhält das Präparat als hellgelbes, kristallines, hydrolyse-empfindliches Pulver beim Abziehen des Lösungsmittels, bei 72–74° erfolgt Schmelzen unter Zersetzung. In Benzol löst es sich nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen monomer. Die Verbindung besitzt unangenehmen charakteristischen Geruch.

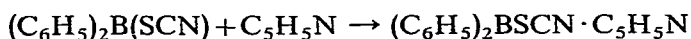
Das ¹¹B-Kernresonanzspektrum (Varian HA 100) weist in benzolischer Lösung ein Signal auf, dessen chemische Verschiebung gegenüber $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als äußerem Standard –45.0 ppm beträgt, es liegt damit im Bereich *sp*²-hybridisierten Bors [z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl} = -47.0 \text{ ppm}$]⁶.

Das IR-Spektrum weist eindeutig auf die Thiocyanatform mit B–S-Bindung hin, die für eine –S–C≡N-Gruppierung eine kurzwellige C≡N-Valenzschwingung ($> 2100 \text{ cm}^{-1}$) und eine langwellige S–C-Valenzschwingung (etwa $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$) erwarten lässt. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums von Triphenylbor, das im Bereich von $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ bekannt war^{7,8} und in der vorliegenden Arbeit bis 200 cm^{-1} ausgedehnt wurde, können dafür die Banden bei 2120 cm^{-1} [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$] und 692 cm^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{S})$] zugeordnet werden. Die von Lappert⁹ dargestellte isomere Verbindung Diphenylbor-isothiocyanat $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCS}$, die ebenfalls monomer ist, jedoch andere Eigenschaften aufweist (farblose, geruchlose Flüssigkeit, Sdp. $114\text{--}116^\circ/0.2 \text{ mm}$), zeigt die C=N-Valenzschwingung deutlich langwelliger bei 2070 cm^{-1} . Die beiden für monomeres $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ zu erwartenden BC_2 -Valenzschwingungen können den gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ neu auftretenden Absorptionen bei 1180 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{BC}_2)$] und 1158 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{BC}_2)$] zugeordnet werden. Im Vergleich zur zweifach entarteten BC_3 -Valenzschwingung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ (Symmetrie D_3), die bei 1245 cm^{-1} angegeben wird⁸, sind sie deutlich langwellig verschoben. Eine Schwingung mit vorwiegend B–S-Valenzschwingungscharakter sehen wir in der intensiven Bande bei 826 cm^{-1} , die ebenfalls im Triphenylbor nicht vorkommt. Für die Zuordnung der Deformationsschwingungen war die Kenntnis des IR-Spektrums von Triphenylbor im langwelligen Bereich unerlässlich. Unterhalb 650 cm^{-1} beobachten

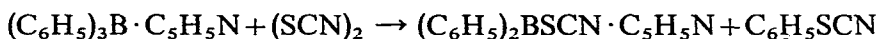
wir für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ Banden bei 640 st, 618 s und 605 st cm^{-1} , die Ringdeformationen angehören, während eine Absorption mittlerer Intensität bei 405 cm^{-1} der zweifach entarteten BC_3 -Deformation zuzurechnen ist, eine schwache Begleitbande bei 413 cm^{-1} gehört dem ^{10}B -Isotop an. Nach dieser Kenntnis lässt sich in der starken Bande bei 529 cm^{-1} die SCN -Deformationsschwingung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ erkennen, in der mittelstarken Bande bei 402 cm^{-1} die BC_2 -Deformation. Weitere Deformationsschwingungen, an denen C–B–S und B–S–N-Gruppen beteiligt sind, beobachtet man bei 478, 462, 447, 332, 295 und 252 cm^{-1} .

II. Diphenylbor-thiocyanat · Pyridin

Diphenylbor-thiocyanat vereinigt sich mit überschüssigem Pyridin in benzolischer Lösung unter Adduktbildung:



Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert das Addukt in Form weisser Kristalle, die sowohl thermisch beständiger sind (Schmp. $153\text{--}155^\circ$ unter Zersetzung) als die des nicht koordinierten Diphenylbor-thiocyanats, als auch weniger hygroskopisch und sauerstoffempfindlich. Im Gegensatz zu Triphenylbor · Pyridin^{9a}, das in Benzol recht wenig löslich ist, löst sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in Benzol und Nitrobenzol gut, wenig hingegen in Äther, Alkohol und Hexan. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt ein Monomeres an. Man kann die Verbindung auch nach einer zweiten Reaktion erhalten, die allerdings infolge des koordinativ gesättigten Boratoms im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ wesentlich langsamer verläuft, als die oben beschriebene Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ mit Dirhodan:

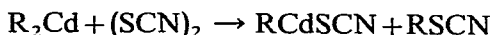


Die Lage des ^{11}B -Kernresonanzsignals beweist mit einer chemischen Verschiebung [Standard $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3/\text{Benzol}$] von -2.75 ppm tetraedrisch koordiniertes Bor, die chemische Verschiebung des zum Vergleich registrierten $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ liegt mit $= -3.92 \text{ ppm}$ in der gleichen Grössenordnung.

In dem sehr bandenreichen IR-Spektrum lassen sich auch nach dem Vergleich mit den Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ nur wenige Banden mit Sicherheit zuordnen. Hierzu gehört die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2128 cm^{-1} , die gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ geringfügig kurzweilig verschoben ist, während die B–S-Valenzschwingung ihre Lage von 826 nach 820 cm^{-1} , die C–S-Valenzschwingung von 692 nach 661 cm^{-1} ändert. Obwohl die Effekte nicht gross sind, lassen sie sich möglicherweise mit dem vom Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs besetzten p_z -Orbital des Bors in Zusammenhang bringen, wodurch die B–S-Bindung die Möglichkeit zur π -Bindung verliert.

III. Methyl- und Äthylcadmium-thiocyanat

Verdünnte Lösungen von Dimethyl- bzw. Diäthylcadmium in Benzol reagieren mit der berechneten Menge Dirhodan, ebenfalls gelöst in Benzol unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$):

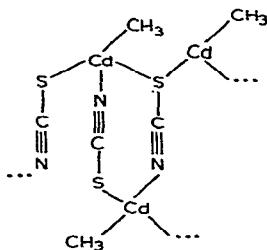


Methyl- und Äthylcadmium-thiocyanat sind weisse, hygroskopische, sauer-

stoffempfindliche, unangenehm riechende, bis 190° (CH_3CdSCN) bzw. bis 170° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$) stabile Festkörper.

In Benzol, CCl_4 , Äther und Nitrobenzol sind sie sehr schwer löslich, wenig löslich sind sie in Acetonitril, leicht löslich hingegen in Pyridin und Dimethylformamid, was auf Solvatbildung hinweist.

Dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) lässt sich eindeutig entnehmen, dass keine SCN^- -Ionen vorliegen, die die CN-Valenzschwingung bei 2066 cm^{-1} aufweisen¹⁰, während die betreffenden Schwingungen der Alkylcadmium-thiocyanate zwischen 2100 und 2200 cm^{-1} liegen. Das thermische Verhalten und die Löslichkeitsverhältnisse lassen sich daher am besten verstehen, wenn man die Verbindungen als Koordinationspolymere auffasst. Die Berücksichtigung des Bestrebens des Cadmiums nach koordinativer Sättigung (Koordinationszahl wahrscheinlich 4), das Auftreten jeweils zweier $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen, die Koinzidenzen in IR und Raman (CH_3CdSCN : IR 2145 m*, 2192 sst; Raman 2152 s-m, 2200 ss; $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$: IR 2142 m-st, 2185 sst; Raman 2150 s-m, 2191 ss), sowie die ungewöhnlich kurzwellige Lage nahe 2200 cm^{-1} , die stets dann beobachtet wird, wenn die SCN-Gruppe sowohl mit dem S-Atom als auch mit dem N-Atom Bindungen betätigt¹⁰ führt zu folgendem wahrscheinlichen Koordinationsprinzip:

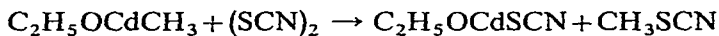


Die Brückenfunktion der SCN-Gruppen äussert sich auch in der langwelligen Verschiebung der SCN-Deformationsschwingung, die in beiden Verbindungen bei 442 cm^{-1} als starke Bande erkennbar ist, beim nicht brückengebundenen Diphenylbor-thiocyanat z.B. liegt sie bei 529 cm^{-1} .

Die gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ verhältnismässig grosse thermische Beständigkeit der Alkylcadmium-thiocyanate spiegelt sich in der kurzwelligen Verschiebung der Cd-C-Valenzschwingung (entsprechend einer Verstärkung der Bindung) von 465 cm^{-1} im $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ (Ref. 10) nach 502 (IR) bzw. 504 (Raman) im CH_3CdSCN ; im $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$ erscheint die Cd-C-Valenzschwingung bei 478 cm^{-1} (IR) bzw. 480 cm^{-1} (Raman), für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ liegt kein Vergleichswert vor. Schwieriger ist eine eindeutige Zuordnung der C-S-Valenzschwingung der SCN-Gruppe, da diese mit CH-Rockingschwingungen zusammenfällt; wir vermuten sie im CH_3CdSCN bei 688 cm^{-1} , im $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$ bei 629 cm^{-1} .

IV. Äthoxycadmium-thiocyanat

In Benzol gelöstes, aus $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zugängliches, tetrameres Äthoxymethylcadmium¹¹ reagiert mit Dirhodan vollständig nach:



* ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark.

Äthoxycadmium-thiocyanat bildet sich danach als in Benzol sehr schwerlöslicher, weisser, hygroscopischer, nur bis etwa 130° beständiger, im Hochvakuum nicht flüchtiger Niederschlag, der vor der Zersetzung keinen Schmelzpunkt aufweist.

Die von Coates *et al.*¹¹ für $(C_2H_5OCdCH_3)_4$ in Analogie zur Struktur von $(CH_3OZnCH_3)_4$ (Ref. 12) vermutete Kubanstruktur, die durch die Aufnahme von IR- und Ramanspektrum gestützt wird (wir beobachten im langwelligen Bereich bei einigen Banden Alternativverbot), scheint nach Substitution der CH_3 -Gruppe durch die SCN-Gruppe verloren zu gehen. Im Gegensatz zu den Alkylcadmium-Thiocyanaten, bei denen die SCN-Gruppe sowohl mit dem S- als auch mit dem N-Atom gebunden ist, kommt für $C_2H_5OCdSCN$ nur die S-gebundene SCN-Gruppe in Betracht. Dafür sprechen die Lage der CN-Valenzschwingung bei 2138 cm^{-1} (es wird nur eine beobachtet) sowie die C-S-Valenzschwingung bei 680 cm^{-1} . Aus der Tatsache des einfachen Auftretens dieser Banden darf man schliessen, dass die SCN-Gruppe nicht brückengebunden ist, da man sonst Gleich- und Gegentaktschwingungen beobachten müsste, die bei tetraedrischer Umgebung des Cadmiums IR-aktiv wären. Als Donator für die Polymerisation des $C_2H_5OCdSCN$ scheint daher nur der Sauerstoff zu fungieren.

V. Dimethyl- und Diphenylwismut-thiocyanat

Auch diese Verbindungen sind aus $(CH_3)_3Bi$ bzw. $(C_6H_5)_3Bi$ durch Substitu-

TABELLE 1

ANALYSENERGEBNISSE

Verbindung	Schmp. (°C)	Mol.-Gew., gef. (ber.)	Analysen, gef. (ber.) (%)			
			C	H	N	S
$(C_6H_5)_2BSCN$	72–74	244 (223)	65.2 (69.98)	4.3 (4.52)	7.1 (6.35)	15.9 (14.37)
$(C_6H_5)_2BSCN \cdot C_6H_5N$	153–155 ^j	296 (302)	72.3 (71.54)	5.4 (5.00)	8.9 (9.21)	10.1 (10.61)
CH_3CdSCN^a	(190 Zers.)		13.2 (12.95)	1.7 (1.63)	7.9 (7.55)	17.3 (17.28)
$C_2H_5CdSCN^b$	(170 Zers.)		17.7 (18.06)	2.5 (2.52)	7.3 (7.02)	16.2 (16.07)
$C_2H_5OCdSCN^c$	(115 Zers.)		15.2 (16.72)	2.3 (2.34)	6.6 (6.50)	14.8 (14.87)
$(CH_3)_2BiSCN$	66		12.0 (12.12)	2.0 (2.02)	4.5 (4.71)	9.6 (10.77)
$(C_6H_5)_2BiSCN$	122		36.9 (33.25)	2.5 (2.52)	3.3 (3.53)	7.8 (8.07)
$(CH_3)_3As(NCS)_2$	83	220 (236)	25.4 (25.38)	4.0 (3.80)	11.7 (11.81)	26.2 (27.00)
$(C_6H_5)_3As(NCS)_2$	122	433 (422)	57.1 (56.87)	3.7 (3.55)	6.5 (6.63)	14.7 (15.17)
$(CH_3)_3Sb(NCS)_2$	168	271 (283)	21.3 (21.19)	3.3 (3.19)	9.9 (9.88)	22.4 (22.63)
$(C_6H_5)_3Sb(NCS)_2$	108	497 (469)	50.5 (51.17)	3.3 (3.19)	6.1 (5.97)	

^a Gef.: Cd, 61.0. Ber.: Cd, 60.59%. ^b Gef.: Cd, 56.6. Ber.: Cd, 56.33%. ^c Gef.: Cd, 51.3. Ber.: Cd, 52.15%.

TABELLE 2

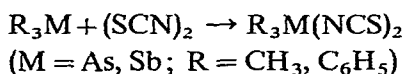
IR-DATEN DER DIORGANYLWISMUT-THIOCYANATE

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\delta(\text{SCN})$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSCN}$	2080 st	764 m	444, 438 m-st
$(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$	2110 st	795 st	440, 450 s

tion mittels Dirhodan in Benzol zugänglich, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSCN}$ wurde bereits beschrieben⁴. Die leicht gelb gefärbten, in Benzol und Nitrobenzol nur sehr wenig löslichen Präparate schmelzen kongruent (vergl. Tabelle 1), kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen konnten nicht ausgeführt werden. Die charakteristischen Absorptionen im IR-Spektrum (Tabelle 2) beweisen die Thiocyanatform (vergl. Abschnitt I).

1.1. Trimethylarsen-, Triphenylarsen-, Trimethylantimon-, und Triphenylantimon-diisothiocyanat

Diese Verbindungen entstehen durch Addition von Dirhodan an die Elementtrialkyle bzw. -triaryle in möglichst hochkonzentrierten benzolischen Lösungen, die Umsetzungen sind exotherm, sie verlangen Kühlung von 0°:



Beide Triphenylverbindungen wurden bereits von Challenger und Mitarbeitern erhalten¹³, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$ aus dem Dichlorid und KSCN durch Ligandenaustausch¹⁴, $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{NCS})_2$ war bislang unbekannt. In Benzol lösen sie sich sämtlich monomer (s. Tabelle 1), bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam unter Gelbfärbung, auch unter Stickstoff. Ihre Schmelzpunkte hängen von der Aufheizgeschwindigkeit ab, reproduzierbare Werte erhält man nur mit frisch umkristallisierten Präparaten und beim Vorwärmen des Schmelzpunktapparates auf etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes (s. Tabelle 1). Im Gegensatz zu den unter I-V besprochenen Substitutionsreaktionen, erhält man bei der Addition von $(\text{SCN})_2$ in den hier untersuchten Fällen stets die Isothiocyanate, wie die IR-Spektren beweisen (Tabelle 3).

TABELLE 3

IR-DATEN DER TRIORGANYLANTIMON- UND TRIORGANYLARSEN-DIISOTHIOCYANATE

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{NCS})$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$	2000 sst (br)	836, 845 s	490 s, 475 m
$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$	2045, 2015 st	843 m	470 s
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{NCS})_2$	2000 sst (br)	861 m	479 m
$(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{NCS})_2$	2040 sst (br)	841 m	489, 475 m

Typisch hierfür sind die Valenzschwingungen der NCS-Gruppe; die Valenzschwingung mit vorwiegend C=N-Charakter ist langwellig verschoben, ihre Intensität ist erheblich grösser als in den Thiocyanaten, die Bandenstruktur infolge Fermiresonanz breit. Aus diesem Grunde lässt sich anhand der Schwingungen der NCS-Gruppen keine Unterscheidung der verschiedenen Möglichkeiten der Ligandenverteilung

bei trigonal-bipyramidaler Umgebung von Arsen und Antimon treffen. Auch die CS-Valenzschwingung ist beweisend für das Vorliegen der Isothiocyanatform, sie liegt in dem zu erwartenden Bereich von $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$.

Offenbleiben muss vorläufig die Frage, ob für das unterschiedliche Verhalten des Dirhodans bei Addition und Substitution in erster Linie kinetische oder thermodynamische Gründe massgeblich sind.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt, Luftfeuchtigkeit wurde ferngehalten. Die Ausgangsprodukte wurden nach den üblichen Verfahren hergestellt und mehrfach durch Umkristallisieren bzw. Vakuumdestillation gereinigt. Benzolische Dirhodanlösungen erhielten wir durch Zutropfen der berechneten Menge Brom zu einer auf 5° gehaltenen Aufschlammung von AgSCN in Benzol. Um Polymerisation des $(\text{SCN})_2$ zu verhindern, wurden diese Lösungen nach Filtration alsbald verwendet.

Die Umsetzungen wurden im Prinzip so ausgeführt, dass etwa 5%ige benzolische Lösungen der Metallalkyle bzw. -aryle unter Rühren tropfenweise mit der berechneten Menge benzolischer Dirhodanlösung versetzt wurden. Soweit Niederschläge entstanden, wurde filtriert, mehrfach mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei Diphenylbor-thiocyanat und seinem Pyridinaddukt wurde nach beendeter Umsetzung das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert.

DANK

Ein Teil der Arbeiten wurde von Herrn Prof. J. Goubeau, Stuttgart unterstützt, wofür ihm herzlich gedankt sei. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Dr. J. Weidlein, Stuttgart, wissen wir Dank für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

- 1 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157; J. S. THAYER UND R. WEST, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 169.
- 2 E. SÖDERBÄCK, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 419 (1919) 266.
- 3 K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 11.
- 4 F. CHALLENGER UND J. F. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1922) 91.
- 5 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 942.
- 6 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, Privatmitteilung.
- 7 D. W. A. SHARP UND N. SHEPHARD, *J. Chem. Soc.*, (1957) 674.
- 8 R. E. WESTON JR., A. TSUKAMOTO UND N. N. LICHTIN, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 436.
- 9 M. F. LAPPERT, H. PYSZORA UND M. RIEBER, *J. Chem. Soc.* (1965) 4256; M. F. LAPPERT UND H. PYSZORA, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 854.
- 9a N. N. GREENWOOD, P. G. PERKINS UND M. E. TWENTYMAN, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 249.
- 10 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, 1966.
- 11 G. E. COATES UND A. LAUDER, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 264.
- 12 G. E. COATES UND D. RIDLEY, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1064.
- 13 F. CHALLENGER, A. L. SMITH UND F. J. PATON, *J. Chem. Soc.*, (1923) 1046.
- 14 A. HANTZSCH UND H. HIBBERT, *Ber.*, 40 (1907) 1513.