

METALLOORGANISCHE LEWISSÄUREN

XX *. REAKTIONEN VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ (L = CO, PR₃; M = Mo, W; X = BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆) MIT SCHWEFEL-HALTIGEN LIGANDEN

GÜNTER URBAN, KARLHEINZ SÜNKEL und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1985)

Summary

The compounds $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ (L = CO, PR₃; M = Mo, W; X = BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆) react with H₂S, *p*-MeC₆H₄SH, Ph₂S and Ph₂SO(L') to give ionic complexes $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$. Also sulfur-bridged complexes, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W-SH-W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{AsF}_6^-$ and $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}-\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph-M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$, have been obtained. Reactions with SO₂ and CS₂ have been examined.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ (L = CO, PR₃; M = Mo, W; X = BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆) reagieren mit H₂S, *p*-MeC₆H₄SH, Ph₂S und Ph₂SO(L') zu den ionischen Komplexen $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$. Auch Schwefel-verbrückte Komplexe, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W-SH-W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{AsF}_6^-$ und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}-\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph-M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$, wurden erhalten. Reaktionen mit SO₂ und CS₂ wurden untersucht.

Einleitung

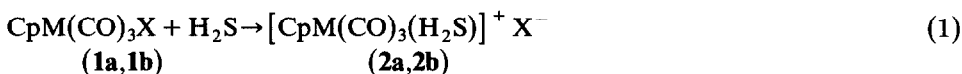
Die schwach koordinierten Fluoroanionen in den Komplexen Cp(CO)₂LM-X (M = Mo, W; L = CO, PR₃; X = FBF₃, FPF₅, FAsF₅ und FSbF₅) lassen sich unter milden Bedingungen durch Olefine [2,3], Phosphane und Phosphite [3], Acetonitril [2] und O-Donoren wie Wasser [2,4,5], Alkohole [5], Aceton [2,5], offenkettige [5] und cyclische Ether [2,6] substituieren, wobei ionische Komplexe vom Typ $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{LML}']^+ \text{X}^-$ entstehen. Im folgenden berichten wir über Substitutionsreak-

* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

tionen mit Schwefelwasserstoff, Arylmercaptanen, Diarylthioethern, Diphenylsulfoxid, Schwefeldioxid, Schwefelkohlenstoff, sowie mit *N*-Benzylthiocarbamat.

Ergebnisse

Rührt man Lösungen von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ (**1a**) in CH_2Cl_2 bzw. $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FAsF}_5$ (**1b**) in CHCl_3 in einer H_2S -Atmosphäre bei tiefen Temperaturen, so bilden sich bald orange- bis ockerfarbene Niederschläge der Schwefelwasserstoff-Komplexe **2a** und **2b**:

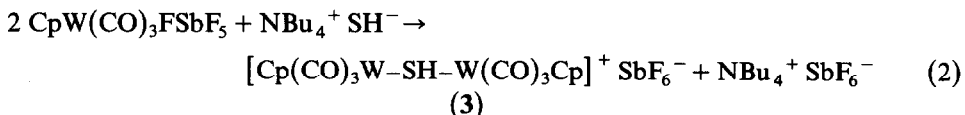


a: $\text{X} = \text{BF}_4$, $\text{M} = \text{Mo}$;

b: $\text{X} = \text{AsF}_6$, $\text{M} = \text{W}$)

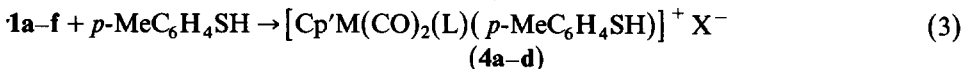
Der Molybdänkomplex **2a** ist äusserst feuchtigkeitsempfindlich und verliert schon bei -78°C langsam H_2S ; die Wolframverbindung **2b** ist dagegen unter Argon und Feuchtigkeitsausschluss bei -25°C mehrere Monate unzersetzt haltbar. Während in den IR-Spektren die $\nu(\text{SH})$ -Bande sehr intensiv erscheint, lässt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das SH-Proton nicht eindeutig identifizieren. Lässt man **2b** in der Kälte mit Et_2O rühren, so bildet sich eine orangegelbe Lösung, die beim Einengen zur Trockene ein gelbes Pulver liefert, das durch sein IR-Spektrum als $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{SH}$ [7] erkannt wird.

Setzt man 2 Äquivalente $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$ (**1c**) in CHCl_3 mit einem Äquivalent $\text{NBu}_4^+ \text{SH}^-$ um, so entsteht der SH-verbrückte Komplex **3** (Gl. 2):



Versetzt man eine Suspension von **3** in Et_2O mit wenig Dicyclohexylamin, so entsteht ein grüner Komplex (IR in Nujol: $\nu(\text{CO})$ 2038m, 1998s, 1945sh, 1928sh, 1918vs, 1895vs cm^{-1} ; vermutlich $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSW}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ [8]).

Durch Reaktion von **1a** sowie von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{FBF}_3$ (**1d**), FAsF_5 (**1e**)) und $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)\text{FBF}_3$ (**1f**) mit *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SH}$ werden die instabilen Mercaptan-Komplexe **4** erhalten (Gl. 3):



Alle Mercaptan-Komplexe reagieren sehr rasch mit Spuren von Wasser, ebenso mit koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton unter Freisetzung des Mercaptans. Deshalb weisen alle Spektren auch die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten auf. Der bei der Reaktion von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ mit Thiophenol nach Gl. 3 in Lösung entstehende, zu **4** analoge Komplex $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{PhSH})]^+ \text{BF}_4^-$ wird mit Ether zum Thiolato-Komplex $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{SPh}$ [9] deprotoniert. Diphenylsulfid liefert mit **1a**, **1c**, **1e** sowie $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ (**1g**) die relativ stabilen Thioether-Komplexe $[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{Ph}_2\text{S})]^+ \text{X}^-$ (**5**).

1c und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$ (**1h**) reagieren mit Diphenylsulfoxid zu den Verbindungen $[\text{CpM}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{SO})]^+ \text{SbF}_6^-$ (**6**).

TABELLE 1

EINGESETZTE AUSGANGSVERBINDUNGEN 1 UND PRODUKTE 2-6 [Cp'(CO)₂LML]⁺ X⁻

Nr.	Cp'	M	L	L'	X
1a	C ₅ H ₅	Mo	CO		FBF ₃
1b	C ₅ H ₅	W	CO		FAsF ₃
1c	C ₅ H ₅	W	CO		FSbF ₃
1d	C ₉ H ₇	W	CO		FBF ₃
1e	C ₉ H ₇	W	CO		FAsF ₃
1f	C ₅ H ₅	W	P(OPh) ₃		FBF ₃
1g	C ₅ H ₅	W	CO		FBF ₃
1h	C ₅ H ₅	Mo	CO		FSbF ₃
2a	C ₅ H ₅	Mo	CO	H ₂ S	BF ₄
2b	C ₅ H ₅	W	CO	H ₂ S	AsF ₆
3	C ₅ H ₅	W	CO	(C ₅ H ₅)(CO) ₃ WSH	SbF ₆
4a	C ₅ H ₅	Mo	CO	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	BF ₄
4b	C ₉ H ₇	W	CO	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	BF ₄
4c	C ₉ H ₇	W	CO	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	AsF ₆
4d	C ₅ H ₅	W	P(OPh) ₃	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SH	BF ₄
5a	C ₅ H ₅	Mo	CO	Ph ₂ S	BF ₄
5b	C ₅ H ₅	W	CO	Ph ₂ S	BF ₄
5c	C ₅ H ₅	W	CO	Ph ₂ S	SbF ₆
5d	C ₉ H ₇	W	CO	Ph ₂ S	AsF ₆
6a	C ₅ H ₅	Mo	CO	Ph ₂ SO	SbF ₆
6b	C ₅ H ₅	W	CO	Ph ₂ SO	SbF ₆

Löst man CpW(CO)₃FPF₅ in flüssigem SO₂ auf, so erhält man eine rote Lösung, die nach Abdunsten des SO₂ einen dunkelroten Feststoff (**7a**) liefert. Auch durch längeres Trocknen im Hochvakuum kann das violette CpW(CO)₃FPF₅ nicht wiedergewonnen werden. Beim Erhitzen von **7a** im Hochvakuum werden SiF₄ (vom Glas), CO und CO₂ freigesetzt und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Zurück bleiben [CpW(CO)₄]⁺ [2] und carbonylfreie Verbindungen. Auch die Reaktion von CpW(CO)₃FSbF₅ mit gasförmigem SO₂ liefert irreversibel eine purpurfarbene Verbindung, **7b**, die beim Erhitzen dieselben Gase freisetzt wie **7a**.

7a und **7b** sind extrem Wasser-empfindlich. Aus einer Suspension der Wolframverbindung in Et₂O/Wasser konnte {[CpW(CO)₃]₂H}⁺ SbF₆⁻ isoliert werden.

Aus einer Lösung von CpMo(CO)₃FBF₃ in CH₂Cl₂ wird mit CS₂ ein schwerlösliches Produkt **8a** isoliert, das sich durch grosse Wasserempfindlichkeit auszeichnet. Frische Nujolverreibungen zeigen wie **7** sehr hohe Carbonylfrequenzen, die schnell an Intensität abnehmen. Daneben lassen sich sowohl IR- als auch ¹H-NMR-spektroskopisch [CpMo(CO)₄]⁺ BF₄⁻, [CpMo(CO)₃(H₂O)]⁺ und {[CpMo(CO)₃]₂H}⁺ identifizieren [2] (siehe experimenteller Teil). Die durch Reaktion von CpW(CO)₃FAsF₅ mit CS₂ erhaltene analoge Wolframverbindung **8b** ist zwar deutlich stabiler als **8a**, aber immer noch sehr wasserempfindlich.

Die Tetrafluorborato-Komplexe CpM(CO)₃FBF₃ (M = Mo, **1a**; M = W, **1g**) bilden mit *N*-Benzyldithiocarbamat [PhCH₂-NHCS₂]⁻ [10], die zweikernigen Neutralverbindungen **9** (Gl. 4):

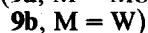
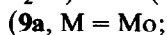
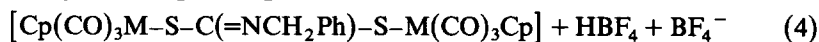
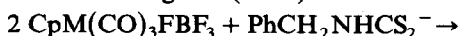


TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2-6 UND 9

Nr.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^f$ (ppm)
2a	2064s, 1960vs, br ^a	2590vs	($\nu(\text{SH})$) ^a 5.76 ^c
2b	2063s, 1965vs, br ^a	2548s	($\nu(\text{SH})$) ^a 6.19 ^d
3	2050vs, 1980sh, 1967sh, 1952vs, 1929vs ^a	2552vw	($\nu(\text{SH})$) ^a 6.03 ^d
4a	2058s, 1968vs, br ^a		
4b	2050s, 1984s, 1964s, 1945sh ^a		
4c	2042s, 1944vs ^b		
4d	1984s, 1926m, 1882sh, 1874m ^a	2428vw	($\nu(\text{SH})$) ^a
5c	2068s, 1995s, 1956vs ^b		
5d	2043vs, 1971s, 1939vs ^a		
6a	2070s, 2050m, 2022s, 1964vs, 1900w ^b	940	($\nu(\text{SO})$) 5.85 ^e
6b	2065s, 2048m, 2011m, 1950vs, 1895sh ^b	910	($\nu(\text{SO})$) 5.97 ^e
9a	2039s, 1968m, 1952vs, 1941vs, 1899w, 1864s ^a	1605m	($\nu(\text{CN})$)
9b	2037s, 1966m, 1943vs, 1853vs ^a	1598m	($\nu(\text{CN})$)

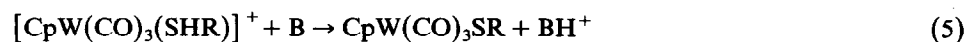
^a In Nujol. ^b In KBr. ^c In CD_2Cl_2 . ^d In CD_3NO_2 . ^e In CDCl_3 . ^f Für C_9H_7 werden Multipletts zwischen δ 6 und 8 ppm gefunden.

Die spektroskopischen Daten dieser roten, in polären und unpolaren organischen Lösungsmitteln unter teilweiser Zersetzung löslichen Verbindungen sind zusammen mit denen von 2-6 in Tab. 2 zusammengefasst.

Diskussion

1. H_2S - und HS^- -Komplexe

Im Unterschied zu den zahlreichen Komplexen mit H_2O ist die Komplexchemie des H_2S -Moleküls auf einige wenige Beispiele beschränkt: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$ [11], $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]$ [12], $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{S})^+ \text{BF}_4^-]$ [13] und $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]^+$ [14]. Der Ruthenium- und Wolfram-Komplex zeichnen sich durch ihre Brönsted-Acidität gegenüber schwachen Basen aus; selbst Bromid kann $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{S})]$ deprotonieren. An d^8 - und d^{10} -Metallkomplexe lässt sich H_2S oxidativ addieren [15,16]. Versuche, H_2S -Komplexe durch Protonierung von Hydrogensulfido-Komplexen zu erhalten, führten zu Dimerisierung mit μ -SH-Brücken [17]. Beim Versuch, $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{S})]$ darzustellen, wurde statt dessen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ erhalten [18]. Die Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit SH^- führte je nach verwendetem Kation zu monomerem $[\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}]^-$ oder dimerem $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-SH})\}^-$, wobei sich das Monomere durch NaOEt nicht deprotonieren lässt, während das Dimere zum Dianion $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-S})^{2-}$ reagiert [17]. $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) konnten durch Einschubung von Schwefel in die Metall-H-Bindung erhalten werden [7]. Meist sind SH-Komplexe nur als Dimere, wie z.B. $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$ [7,19] zu isolieren. Während die Mo-Verbindung **2a** zu instabil für weitergehende Untersuchungen ist, lassen sich **2b** und **3** von schwachen Basen, z.B. Et_2O , wie die oben genannten Pentaammin- und Pentacarbonyl-Komplexe [11,12] deprotonieren (Gl. 5):



2b, $\text{R} = \text{H}$;

3, $\text{R} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$

Auch der Farbwechsel bei der Deprotonierung von **3** von gelb nach grün entspricht dem bei der analogen Reaktion von $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-SH})\}^-$ zu $\{[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-S})\}^{2-}$ [17]. Kürzlich konnte der grüne Komplex $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-S})$ [8] erhalten werden, dessen IR-Spektrum mit dem von uns bei der Deprotonierung von **3** erhaltenen nicht übereinstimmt. Denkbar ist auch eine Decarbonylierung von **3** zu einem, dem ebenfalls bekannten $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ [20] analogen Produkt. Es ergab sich kein Hinweis für die Bildung eines Trismetallasulfoniumkations $\{[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{S}\}^+$, das mit $\text{M} = \text{Mo}$ bekannt ist [21].

2. Mercaptan-, Thioether- und Diphenylsulfoxid-Komplexe

Obwohl eine Vielzahl von Komplexen mit endständigen und verbrückenden Thiolat-Anionen beschrieben wurde [22], sind nur wenige Mercaptan-Komplexe bekannt. Dies liegt vor allem an der durch Koordination erhöhten Acidität des SH-Protons. So wirkt der Thiophenol-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PhSH})]^+$ gegenüber einer Reihe auch schwach basischer Lösungsmittel als Brönsted-Säure [23]. Ebenso wird $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{PhSH})]^+$ bereits mit Ether zu $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{SPh}$ deprotoniert.

Thioether, vor allem die cyclischen und mehrzähligen Vertreter dieser Klasse, besitzen eine umfangreiche Komplexchemie [24]. Als Beispiele seien hier nur $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$ [25], $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PhSMe})]^+$ [26] und $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\text{L})(\text{PhSMe})]^{2+}$ [27] und das instabile $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{S})]$ [28] genannt. Auch in **5** lässt sich der Thioether durch Donorsolventien oder Bromid (KBr-Pressling!) leicht verdrängen.

Bei Sulfoxid-Komplexen [29] kann Metall-O- oder Metall-S-Koordination aus den IR-aktiven $\nu(\text{SO})$ -Banden abgeleitet werden. Bei S-Bindung erscheint $\nu(\text{SO})$ oberhalb 1090 cm^{-1} , bei O-Bindung unterhalb 950 cm^{-1} [30]. So wird für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{OSMe}_2)_3]^{2+}$ [31] $\nu(\text{SO})$ bei 926 cm^{-1} (in Nujol; O-Koordination) gefunden, für die analoge Iridiumverbindung in Lösung hingegen $\nu(\text{SO})$ 1128 cm^{-1} (S-Koordination). Die IR-Daten von **6** weisen auf Koordination des Liganden über das O-Atom hin, was aus sterischen Gründen plausibel erscheint (vgl. jedoch $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{SO})$ ($\nu(\text{SO})$ 1058 cm^{-1}) [28] und $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{SO})$ [32] ($\text{Ar} = \text{Aryl}$; $\nu(\text{SO})$ $1090\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$).

3. Umsetzungen mit Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff

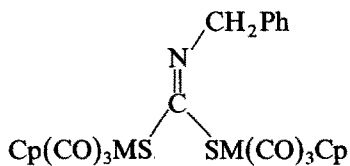
Die Koordinationschemie von SO_2 und CS_2 ist vielfältig [33]. Sowohl einkernige Komplexe mit η^1 - [34] oder η^2 -Koordination [35] als auch zwei- und mehrkernige Verbindungen mit η^1 - [36], η^2 - [37] oder η^3 - [38] -Koordination sind bekannt. Hinweise auf die Bindungsart können auch aus den IR-Daten [33] und im Fall der SO_2 -Komplexe, aus der Reversibilität der Bindung und der Sauerstoffempfindlichkeit entnommen werden.

Die Verbindungen **7** und **8** konnten bisher wegen ihrer grossen Instabilität nicht eindeutig charakterisiert werden. Aus den IR-Spektren lassen sich jedoch folgende Schlüsse ziehen: wegen der hohen Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden müssen SO_2 und CS_2 als starke π -Akzeptoren wirken. Für CS_2 -Komplexe wird dies als typisch für η^2 -Koordination angesehen [39]. Die Vielzahl der CO-Banden in **7** und **8** spricht für eine mindestens dimere, möglicherweise auch polymere Struktur. Für $\nu(\text{E}=\text{X})$ werden in den als charakteristisch bezeichneten Bereichen keine intensiven Banden beobachtet. Die Banden bei 965 und 876 cm^{-1} sind allerdings vergleichbar denen im η^2 - η^1 -verbrückten Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})\text{SO}_2]_2$ ($\nu(\text{SO})$ 1043 und 919

cm^{-1}) [38a] und in $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{O}-\text{S}(\text{OSbF}_5)\text{CH}_3]$ ($\nu(\text{SO})$ 990, 870 und 845 cm^{-1}) [40]. Bei der Pyrolyse von **7** konnte niemals SO_2 festgestellt werden; offensichtlich ist das SO_2 fester gebunden als CO , das nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu verlieren die SO_2 -Komplexe $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$ und $[\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{SO}_2)]^+ \text{AsF}_6^-$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^+ \text{AsF}_6^-$ im Vakuum leicht SO_2 unter Koordination des Anions [34a,41]. SiF_4 und CO_2 sind wohl als Folge von Hydrolysereaktionen (wegen der hohen Wasserempfindlichkeit sind **7** und **8** immer mit Spuren von H_2O kontaminiert) am Anion und an koordiniertem CO zu betrachten. Die Bildung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MHM}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+$ unter Einfluss von Wasser lässt auf eine verbrückte Struktur von **7** und **8** schliessen, da die einkernigen Edukte **1** mit Wasser anders reagieren [2,4,5].

4. Reaktion mit Dithiocarbamat

Mit Dithiocarbamatliganden R_2NCS_2^- sind im wesentlichen drei Bindungstypen ($\eta^1; \eta^2; \mu-\eta^1, \eta^1$) beschrieben worden, die alle im Cyclopentadienyl-wolfram-carbonyl-system beobachtet wurden [42]. Ein Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SC}(\text{NR}_2)-\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$ [43] wurde kürzlich beschrieben. Bei der von uns durchgeführten Umsetzung von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{Ph}$ entstehen keine Dithiocarbamato-Komplexe, sondern unter H^+ -Abspaltung die neutralen dimeren Dithiocarbimato-Komplexe **9**:



(**9a**: $\text{M} = \text{Mo}$;

9b: $\text{M} = \text{W}$)

Ein möglicherweise intermediär entstehender, zur oben genannten Eisenverbindung analoger kationischer Komplex wird anscheinend von überschüssigem $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{Ph}$, das als Base wirkt, deprotoniert. Die Verbindungen **9** sind im IR-Spektrum durch das Auftreten einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1600 cm^{-1} charakterisiert. Verbrückende Dithiocarbimato-Komplexe wurden am Molybdän von Rakowsky-DuBois et al. beschrieben [44]. Vor allem mit Ni , Pd und Pt^{II} sind zahlreiche Dithiocarbimato-Chelat-Komplexe bekannt [45].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Dichlormethan und Chloroform wurden nach üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Schwefelwasserstoff wurde aus Na_2S und Phosphorsäure hergestellt und über Molekularsieb 4 \AA getrocknet. Schwefelkohlenstoff (Merck, Darmstadt) wurde kurz vor Gebrauch unter Argon destilliert und sofort verwendet. Die übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Vorreinigung eingesetzt. Die Ausgangsverbindungen **1** wurden wie früher beschrieben oder analog dargestellt [2,3,5].

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(dihydrogensulfid)molybdän-tetrafluoroborat (**2a**)

Auf 0.33 g $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{BF}_4$ (1.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -196°C 30

min lang im Vakuum H_2S (aus einem auf -70°C gekühlten Schlenkrohr, in das bei -196°C H_2S einkondensiert und dann auf -70°C gebracht wurde) kondensiert. Es wird auf -30°C erwärmt, wobei bald ein roter Niederschlag fällt. Nach langsamem Temperaturanstieg auf -15°C wird zentrifugiert und der isolierte Niederschlag 6.5 h bei -35 bis 0°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: quantitativ.

Wegen der Instabilität von **2a** konnten keine befriedigenden Analysen erhalten werden.

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(dihydrogensulfid)wolfram-hexafluoroarsenat (2b)

0.46 g $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{AsF}_6^-$ werden in 10 ml CHCl_3 suspendiert und bei -40°C mit $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ versetzt, bis Farbumschlag nach violett erfolgt. Das Schlenkrohr wird evakuiert und dann mit H_2S -Gas gefüllt. Nach 90 min wird abzentrifugiert, und die überstehende Lösung abdekantiert. Es wird zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 und einmal mit 10 ml Hexan bei -50°C gewaschen und dann bei -30°C 6 h i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 18.14; H, 1.49; $\text{C}_8\text{H}_7\text{AsF}_6\text{O}_3\text{SW}$ ber.: C, 17.28; H, 1.27%. Molmasse 596.0).

Dicyclopentadienyl(μ -hydrogensulfido)(hexacarbonyl)diwolframhexafluoroantimonat (3)

0.570 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$ (1.0 mol) in 10 ml CHCl_3 werden bei -30°C mit einer Lösung von 0.148 g $\text{N}^+\text{Bu}_4^+ \text{SH}^-$ (0.54 mmol) in 5 ml CHCl_3 behandelt. Nach 30 min wird abzentrifugiert und der Niederschlag 3 mal mit je 5 ml CHCl_3 bei -40°C gewaschen und dann 6 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. (Gef.: C, 20.90; H, 1.71; $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{O}_6\text{SSbW}_2$ ber.: C, 20.60; H, 1.19%; Molmasse 934.8).

Deprotonierung von 2b und 3

Bei -50°C werden zu einer kleinen Probe von **2b** 10 ml Et_2O gegeben, wobei sich bald ein schwarzes Öl unter einer orangen Lösung bildet. Es wird weitergerührt, bis die Kühlbadtemperatur auf -20°C gestiegen ist. Dann wird die Lösung abdekantiert und bei -50°C zur Trockene eingengt. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das 2 h bei -30°C i. Hochvak. getrocknet wird. IR: $\nu(\text{CO})$ 2036s, 1938vs, br (in CH_2Cl_2).

Eine kleine Probe von **3** wird bei -60°C mit 20 ml Et_2O versetzt und langsam auf -20°C erwärmt. Es wird eine Woche bei dieser Temperatur aufbewahrt. Dann wird abzentrifugiert und die schwachgelbe Lösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird bei -35°C mit 20 ml Et_2O und 47 μmol Dicyclohexylethylamin in Et_2O versetzt, wobei augenblickliche Grünfärbung auftritt. Abtrennen der Lösung und erneutes Versetzen mit etherischer Aminlösung werden zweimal wiederholt und die gesammelten Extrakte zur Trockene gebracht.

Tricarbonylcyclopentadienyl(p-methylthiophenol)molybdän-tetrafluoroborat (4a)

0.85 mmol $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C in situ dargestellt und mit 0.12 g (0.97 mol) *p*-Methylthiophenol bei -50°C versetzt. Es tritt sofort Reaktion ein. Das entstehende Öl, das mit Pentan vollständig ausgefällt wird, rührt man mehrere h bei -40°C . Der nun ockerfarbene Niederschlag wird abgefrittet, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 1 d i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 38.66; H, 2.07; $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{S}$ ber.: C, 39.50; H, 2.87%. Molmasse 456.1).

Tricarbonyl(η^5 -indenyl)(p-methylthiophenol)wolfram-tetrafluoroborat (4b)

0.79 mmol ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$)(CO) $_3\text{WFBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -40°C in situ

dargestellt und mit 0.097 g (0.78 mmol) *para*-Methylthiophenol versetzt. Nach etwa 2 h kann bei -50°C ein gelber, flockiger Niederschlag isoliert werden, der fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 38.72; H, 3.08; $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_3\text{SW}$ ber.: C, 38.42; H, 2.35%. Molmasse 594.04).

Das entsprechende Hexafluoroarsenat-Salz **4c** kann analog erhalten werden. (Gef.: C, 31.85; H, 2.10; $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{AsF}_6\text{O}_3\text{SW}$ ber.: C, 32.78; H, 2.17%. Molmasse 696.2).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(triphenylphosphit)(p-methylthiophenol)wolfram-tetrafluoroborat (4d)

0.39 mmol $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{WFBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dargestellt. Wenige Minuten nach Zugabe von 0.05 g (0.40 ml) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ wird mit 10 ml Pentan ein rotes Öl gefällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Rückstand durch Ausrühren mit 10 ml Pentan bei -50°C zur Kristallisation gebracht. Nach Abfritten und dreimaligem Waschen mit je 10 ml Pentan wird 4 h i. Hochvak. getrocknet. (Gef.: C, 44.88; H, 3.52; $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{O}_5\text{PSW}$ ber.: C, 46.52; H, 3.42%. Molmasse 826.2).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(thiophenolato)wolfram

1.30 mmol in situ dargestelltes $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ werden bei -30°C in 10 ml CH_2Cl_2 mit 0.15 ml (1.57 mmol) Thiophenol versetzt. Nach Temperaturanstieg auf -10°C wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl mit 10 ml Et_2O bei -10°C gerührt, bis ein roter Niederschlag ausfällt. Man frittet ab, wäscht dreimal mit je 5 ml Pentan und trocknet 4 h i. Hochvak. IR: $\nu(\text{CO})$: 2026s, 1911vs,br (in KBr). (Gef.: C, 37.70; H, 2.40; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SW}$ ber.: C, 38.03; H, 2.28%. Molmasse 441.1).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfid)molybdän-tetrafluoroborat (5a)

Man stellt 0.82 mmol $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C dar und versetzt bei -50°C mit 0.15 ml (0.94 mmol) Ph_2S . Nach Erwärmung auf -30°C wird mit 10 ml Pentan ein gelbbrauner Niederschlag gefällt, der isoliert, 5 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet wird.

Analog lassen sich auch die anderen Diphenylsulfidkomplexe **5** gewinnen, deren analytische Daten in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfoxid)molybdän-hexafluoroantimonat (6a)

0.60 mmol $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFSbF}_5$ werden bei -30°C in 10 ml CH_2Cl_2 dargestellt und bei -50°C mit 0.16 g (0.79 mmol) Ph_2SO versetzt. Man erwärmt im Laufe von 3 h auf -20°C und fällt mit 10 ml Pentan einen kirschroten Niederschlag aus, der abgefrittet, 4 mal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 h i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 34.01; H, 1.86; $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{MoO}_4\text{Sb}$ ber.: C, 35.17; H, 2.21%. Molmasse 683.1).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylsulfoxid)wolfram-hexafluoroantimonat (6b)

0.63 mmol von in situ dargestelltem $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFSbF}_5$ werden 24 h mit 0.16 g (0.79 mmol) Ph_2SO bei -30°C gerührt. Mit 10 ml Pentan wird ein braunrotes Öl gefällt, von dem die überstehende Lösung abpipettiert wird. Das Öl wird bei RT mit 15 ml Et_2O gerührt, bis ein karminrotes Pulver entsteht, das isoliert, fünfmal mit je

TABELLE 3
ANALYTISCHE DATEN VON 5

	M	Gef. (ber.) (%)	
		C	H
$C_{20}H_{15}BF_4MoO_3S$ (5a)	518.1	46.01 (46.36)	3.16 (2.92)
$C_{20}H_{15}BF_4O_3SW$ (5b)	606.0	38.57 (39.64)	2.82 (2.49)
$C_{20}H_{15}F_6O_3SSbW$ (5c)	755.0	31.12 (31.82)	1.87 (2.00)
$C_{24}H_{17}AsF_6O_3SW$ (5d)	758.2	37.07 (38.02)	2.11 (2.26)

10 ml Pentan gewaschen und einen Tag i. Hochvak. getrocknet wird. (Gef.: C, 28.24; H, 2.00; $C_{20}H_{15}F_6O_4SSbW$ ber.: C, 31.16; H, 1.96%. Molmasse 771.0).

Reaktionen von $Cp(CO)_3WFEF_5$ ($E = P, Sb$) mit SO_2

(a) Etwa 2 ml SO_2 werden in ein Schlenkrohr bei $-50^\circ C$ einkondensiert. Bei Zugabe von etwas $Cp(CO)_3WPF_5$ entsteht sofort eine tiefrote Lösung. Nach 15 min wird das SO_2 bei $-50^\circ C$ i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei langsam auf $0^\circ C$ steigender Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Produkt wird mehrere Tage auf $+85^\circ C$ i. Vak. erhitzt, die entstehenden gasförmigen Produkte fängt man in einer Gasküvette auf. IR-spektroskopisch können SiF_4 (1028 cm^{-1}) CO (2140 cm^{-1}) und CO_2 (2330 cm^{-1}) identifiziert werden.

(b) Festes $CpW(CO)_3FSbF_5$ wird in einem Schlenkrohr auf $-30^\circ C$ gekühlt. Es wird evakuiert und mit SO_2 -Gas gefüllt. Nach mehreren Stunden wird das purpurfarbene Produkt i. Hochvak. bei Temperaturen unter $-10^\circ C$ getrocknet. (Analyse: C, 23.30; H, 1.65%). IR (cm^{-1} , in Nujol): 2173m, 2133s, 2085sh, 2057vs, 1952vs, br ($\nu(CO)$): 1108w, 1067w, 965s, 876m ($\nu(SO)$).

Reaktion von $Cp(CO)_3MoFBF_3$ mit CS_2

0.5 mmol $Cp(CO)_3MoFBF_3$ werden in situ in 20 ml CH_2Cl_2 dargestellt und bei $-40^\circ C$ mit 2.5 mmol CS_2 versetzt. Nach 1 min fällt ein Niederschlag aus, der nach 3 h, wobei eine Temperatur von $-10^\circ C$ erreicht ist, abgefrittet und bei $25^\circ C$ 3 h i. Hochvak. getrocknet wird. IR (cm^{-1} , in Nujol): 2162w, 2143m, 2123w, 2073vs, 2048vs, 2003sh, 1968vs, br ($\nu(CO)$): 1124 ($\nu(CS)$). 1H -NMR (in Aceton- d_6): δ 7.4m, 6.75s, 6.55s, 6.46s ($[CpMo(CO)_4]^+$), 6.17 ($[CpMo(CO)_3(H_2O)]^+$ und $[Cp_2Mo_2(CO)_6H]^+$), 6.11s, $-20.4s$ ($[Cp_2Mo_2(CO)_6H]^+$) (in ppm).

Reaktion von $CpW(CO)_3FAsF_5$ mit CS_2

Etwa 0.30 mmol $Cp(CO)_3WFAsF_5$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ mit 0.02 ml CS_2 (0.33 mmol) versetzt. Der nach 30 min ausfallende braune Niederschlag wird abzentrifugiert und bei $-20^\circ C$ 6 h i. Hochvak. getrocknet. (Analyse: C, 17.71; H, 1.46%). IR (cm^{-1} , in Nujol): 2155m, 2115s, 2050vs, 1978vs, 1950vs ($\nu(CO)$); 1145m ($\nu(CS)$).

*μ -(*N*-Benzylthiocarbimato)bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (9a)*

Etwa 0.9 mmol von in situ dargestelltem $Cp(CO)_3MoFBF_3$ werden bei $-30^\circ C$ in

10 ml CH_2Cl_2 mit 1.25 mmol $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ versetzt. Es tritt fast augenblicklich Verfärbung nach rot auf und ein Niederschlag fällt aus. Nach 18 h sind 10°C erreicht und es wird abgefrittet. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und mit 10 ml Et_2O gerührt. Der entstandene pulverige Niederschlag wird isoliert und 4 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. (Gef.: C, 43.02; H, 2.96; N, 2.07; $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ ber. C, 42.9; H, 2.55; N, 2.09%. Molmasse 671.4).

μ -(N-Benzylthiocarbimato)bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (9b)

In eine Lösung von etwa 0.9 mmol $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -27°C 1.0 mmol $\text{NaS}_2\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gegeben, wobei sofortige Rotfärbung auftritt. Nach 4 h sind -10°C erreicht und es wird abgefrittet. Der grauschwarze Rückstand wird mit dreimal 10 ml Et_2O gewaschen, die vereinigten Filtrate werden auf Trockeneis gestellt. Nach 18 h wird der entstandene Niederschlag isoliert und 1 h i. Hochvak. bei RT getrocknet. (Gef.: C, 34.69; H, 2.55; N, 1.67; $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}_2\text{W}_2$ ber.: C, 34.00; H, 2.02; N, 1.65%. Molmasse 847.2).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für die Förderung dieser Arbeiten. Frl. D. Motz danken wir für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 231.
- 2 W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214.
- 3 K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 474.
- 4 K. Schlöter, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3775.
- 5 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 6 K. Schlöter und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 985.
- 7 (a) W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Liu, G. Thiel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1682; (b) vgl. auch A. Shaver, J. Hartgerink, R.D. Lal, P. Bird und N. Ansari, *Organometallics*, 2 (1983) 938.
- 8 M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 9 R. Havlin und G.R. Knox, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1108.
- 10 (a) D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 233; (b) E.J. Kupchik und P.J. Calabretta, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 973.
- 11 C.G. Kuehn und H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 689.
- 12 (a) M. Herberhold und G. Süß, *J. Chem. Res.*, (M) (1977) 2720; (b) M. Herberhold und G. Süß, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 375.
- 13 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1009.
- 14 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 15 A.M. Mueiting, P. Boyle und L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 44.
- 16 K. Osakada, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L5 und dort zitierte Literatur.
- 17 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604.
- 18 M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3147.
- 19 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1560.
- 20 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543.
- 21 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 998.
- 22 Vgl. z.B. (a) D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 66; (b) P.M. Treichel und G.R. Wilkes, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1182; (c) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1471; (d) D.D. Watkins Jr. und T.A. George, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 71; (e) I.B.

- Benson, S.D. Killops, S.A.R. Knox und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1137; (f) J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, M.R. Caira, R.B. English, R.J. Haines und L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1077.
- 23 P.M. Treichel und L.D. Rosenhein, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 942.
 - 24 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
 - 25 M.J.H. Russell, C. White, A. Yates und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 849.
 - 26 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329.
 - 27 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107.
 - 28 W. Strohmeier und J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1871.
 - 29 Vgl. z.B. J.A. Davies und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79.
 - 30 W.L. Reynolds, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 1.
 - 31 C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1654.
 - 32 W. Strohmeier, G. Popp und J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 165.
 - 33 Reviews: (a) D.M.P. Mingos, *Trans. Met. Chem.*, 3 (1978) 1; (b) G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 182; (c) P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; (d) I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161.
 - 34 (a) mit SO₂: z.B. G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1234; G.A. Gott, J. Fawcett, C.A. McAuliffe und D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1283; (b) mit CS₂: L. Ruiz-Ramirez, T.A. Stephenson und E.S. Switkes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1770.
 - 35 (a) mit SO₂: R.R. Ryan und D.C. Moody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 503; (b) mit CS₂: M. Herberhold, M. Süss-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 191.
 - 36 mit SO₂: M. Angoletta, P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) C40.
 - 37 mit CS₂: J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
 - 38 (a) mit SO₂: G.D. Jarvinen, G.J. Kubas, R.R. Ryan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 305; (b) mit CS₂: J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici und J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 656; H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 105; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2968.
 - 39 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192.
 - 40 R.G. Severson und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 877.
 - 41 R. Mews, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 669.
 - 42 H.B. Abrahamson, M.L. Freeman, M.B. Hossain und D. van der Helm, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2286.
 - 43 D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.
 - 44 D.J. Miller und M. Rakowsky-DuBois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4925.
 - 45 (a) R. Schierl, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 649; (b) C.A. Tsipis, I.J. Meleziadis, D.P. Kessissoglou und G.A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L19 und dort zitierte Literatur.