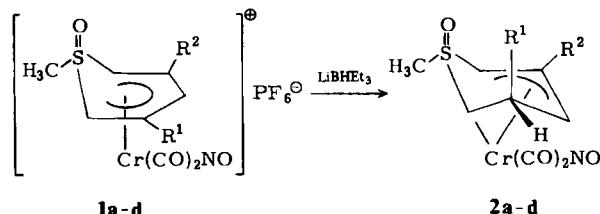


**Neuartige  $\eta^3,\sigma$ -Schwefel-Doppelylidchromkomplexe durch *endo*-Hydridaddition an kationische ( $\lambda^6$ -Thiabenzol-1-oxid)chromkomplexe\*\***

Von Lothar Weber\* und Roland Boese

In kationischen Übergangsmetallkomplexen haben ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden elektrophilen Charakter und addieren Nucleophile kinetisch kontrolliert im Sinne einer *exo*-Addition<sup>[1]</sup>.

Bei der Umsetzung der Kationen **1a-d** mit LiBH<sub>3</sub> beobachten wir den seltenen Fall einer *endo*-Hydridaddition an  $\pi$ -gebundene organische Liganden<sup>[3]</sup>. Hierbei entstehen aus den kationischen ( $\lambda^6$ -Thiabenzol-1-oxid)chromkomplexen [(1-Oxo- $\lambda^6$ -thiin)chromkomplexen] **1** die Verbindungen **2** mit neuartigen doppelylidischen Liganden<sup>[7]</sup>.



1, 2	a	b	c	d
R <sup>1</sup>	Ph	Me	Me	tBu
R <sup>2</sup>	Ph	Ph	Me	Ph

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2d** (Fig. 1) beweist durch die *exo*-Position der 3-*tert*-Butylgruppe eine *endo*-Hydridaddition. Der doppelylidische Heterocyclus ist

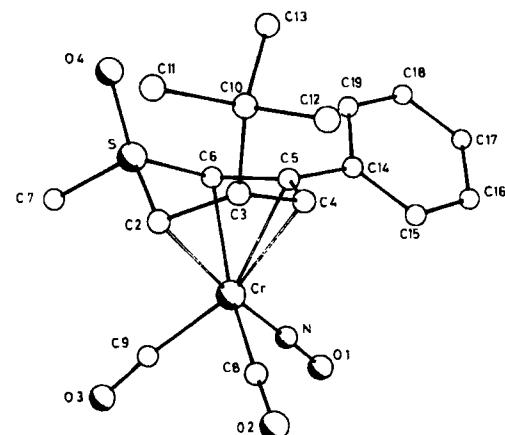
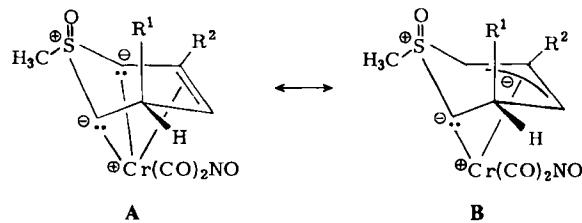


Fig. 1. Struktur des Komplexes **2d** im Kristall [4]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Cr-S 283.9(1), Cr-C2 221.9(4), Cr-C4 224.7(4), Cr-C5 219.3(4), Cr-C6 217.1(4), S-O4 145.6(3), S-C2 171.0(4), S-C6 169.8(4), S-C7 177.9(4), C2-C3 152.2(5), C3-C4 150.3(5), C4-C5 138.2(5), C5-C6 145.6(5); C2-S-C6 95.0(2), S-C2-C3 114.9(3), C2-C3-C4 103.2(3), C3-C4-C5 123.8(3), C4-C5-C6 121.8(3), C5-C6-S 117.8(3).

nunmehr als 4-6 $\eta$ , $\sigma$ -Ligand an das Cr(CO)<sub>2</sub>(NO)-Fragment koordiniert. Der  $\eta^3$ -Allylidteil ist stark verzerrt, so daß die Bindungsverhältnisse am besten durch die Resonanzstrukturen **A** und **B** wiedergegeben werden.

Anders als in der Phosphor-Ylidchemie sind Doppelylidliganden mit Sulfonium-Zentren selten. **2d** ist der erste



Komplex mit einem solchen Liganden, der auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 7. Februar,  
in veränderter Fassung am 28. März 1983 [Z 270]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 620-630

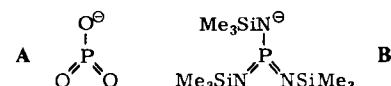
- [1] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **34** (1978) 3047; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 207.
- [3] Nur in einem weiteren Fall wurde *endo*-Hydridaddition beobachtet: A. J. Birch, I. D. Jenkins in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. I, S. 69, Academic Press, New York 1976.
- [4] **2d**: Raumgruppe *Pbcn*;  $a = 903.0(1)$ ,  $b = 1763.3(2)$ ,  $c = 2406.6(4)$  pm,  $V = 3.832(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ,  $R = 0.048$ . Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50427, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Unter Doppelyliden versteht man sowohl Spezies, die an einem Oniumzentrum zwei Carbanionfunktionen enthalten (C-E-C), als auch die Kombination zweier Onium-Carbonion-Einheiten (C-E-C-E). Analoges gilt für Triptyliden.
- [9] Die Schwefel-Doppelylidliganden  $[(CH_2)_2S(O)CH_3]^-$  bzw.  $[(CH_2)_2SCH_3]^-$  werden beschrieben bei: O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **45** (1973) 704; H. Schmidbaur, W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 222; H. Schmidbaur, W. Kapp, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1203; P. Bravo, G. Fronza, G. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C 78; F. B. McCormick, J. A. Gladysz, *ibid.* **218** (1981) C 57.

**P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>⊖</sup> – ein Derivat des monomeren Metaphosphat-Ions als Baustein für einen tricyclischen Rheniumkomplex\*\***

Von Otto J. Scherer\*, Jürgen Kerth und Manfred L. Ziegler

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit der Synthese von R<sub>2</sub>N-P(=NR)<sub>2</sub>, R = SiMe<sub>3</sub> **1**<sup>[1]</sup>, dem ersten bei Raumtemperatur stabilen Derivat der monomeren Metaphosphorsäure HOPO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, wurde die Frage aktuell, ob das formal dem monomeren Metaphosphat-Ion **A** entsprechende Derivat **B** ebenfalls herstellbar ist.



Ausgehend von [Re(CO)<sub>3</sub>(THF)Br]<sub>2</sub> **2** und **1** erhielten wir den tricyclischen Rheniumkomplex **3**<sup>[4]</sup>, der sich vom monomeren Re(CO)<sub>3</sub>(THF)Br formal dadurch ableiten läßt, daß man Br<sup>-</sup> durch den Liganden **B** und Tetrahydrofuran (THF) durch das Doppelylid **1** als 4-Elektronenendonor ersetzt und die beiden Ylideinheiten miteinander verknüpft. Versuche, **3** unter den gleichen Bedingungen aus **2** und dem Dimer von **1**<sup>[3a]</sup> herzustellen, waren erfolglos.

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: L. Weber, *Chem. Ber.*, im Druck.

Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Prof. Dr. M. L. Ziegler  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Promotionsstipendium für J. K. unterstützt.