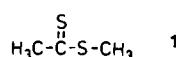


Ein Dithioester als allylartiger 4e-Ligand**

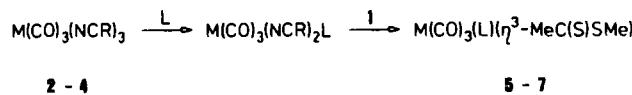
Von *Wolfdieter A. Schenk**, *Doris Rüb* und
Christian Burschka

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Koordinationschemie einfacher organischer Thiocarbonylverbindungen fand in jüngster Zeit lebhaftes Interesse. So werden die in freier Form normalerweise nicht beständigen Thioaldehyde und -ketone durch η^1 - oder η^2 -Koordination an Übergangsmetalle einerseits stabilisiert^[3,4], andererseits zu neuartigen Reaktionen aktiviert^[4,5]. Andere Verbindungen mit C=S-Funktion (z.B. Thioamide, Thioharnstoffe) wurden zwar als Liganden vielfältig eingesetzt^[6], im Hinblick auf ihre Reaktivität im koordinierten Zustand jedoch kaum untersucht. Wir berichten hier über Komplexe des einfachsten stabilen Diethioesters, Methylidithioacetat 1, in denen der Ester als 4-Elektronen-Donor sowohl über die C=S-Doppelbindung als auch über das zweite Schwefelatom an dasselbe Metallzentrum koordiniert ist^[7].



Die Synthese geht von den bekannten Tris(nitril)-Komplexen **2-4** aus, an denen zunächst ein Nitril-Ligand durch ein sperriges Phosphan und danach die beiden anderen durch **1** ersetzt werden. Die Komplexe **5-7** erhält man dabei als orangefarbene kristalline Feststoffe (korrekte Elementaranalysen).



2: M = Cr, R = Me

3: M = Mo, R = Me

4: $M = W$, $R = Et$

5: M = Cr, L = PPh₃

8: M = Mo, L = PPh₃, iPr₂NH

$$7: M = W, L = P/Pr,$$

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Komplexe 5-9. THF = Tetrahydrofuran. NMR-Messungen in CD_2Cl_2 .

Komplex	IR (THF) [cm ⁻¹]	¹³ C-NMR δ [α]	³¹ P-NMR δ	³¹ P-NMR $J(W-P)$ [Hz]
5	1979 s, 1896 s	111.2	52.7	
6	1987 s, 1898 s, 1880 sh	103.2	38.9	
7	1983 s, 1885 s	85.3	29.0	181
8	2065 w, 1998 s, 1937 vs, 1894 s	84.0	29.1	188
9	2010 w, 1927 m, 1891 s	56.2	22.3	198

[a] Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs.

Die recht hohen CO-Valenzschwingungsfrequenzen (Tabelle 1) belegen die hohe π -Acceptorfähigkeit des Dithioester-Liganden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt die Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs bei etwa $\delta = 100$ auf (Tabelle 1), also deutlich abgesetzt sowohl von den Werten

des freien Esters ($\delta = 234.1$)^[8] als auch von denen der bisher bekannten η^2 -Komplexe ($\delta = 47$ bis 60)^[2, 9]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **7** zeigt schließlich, daß der Dithioester als allylartiger 4e-Ligand fungiert (Abb. 1). Die Atome C15, S1, C13 und S2 liegen exakt in einer Ebene, die Bindungslängen C13–S1 (1.79 Å), C13–S2 (1.75 Å) und W–C13 (2.154 Å) entsprechen Einfachbindungen.

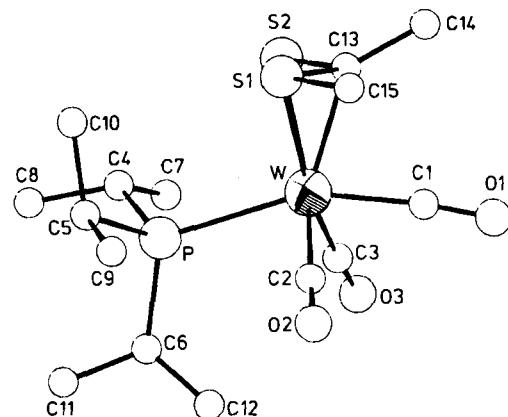
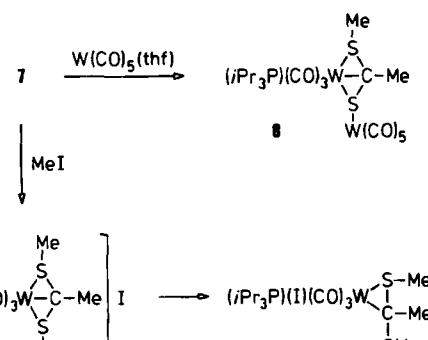


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z=4$, $a=8.629(5)$, $b=16.395(7)$, $c=14.889(6)$ Å, $\beta=104.22(4)^\circ$, $\rho_{\text{mer}}=1.74$, $\rho_{\text{exp}}=1.7$ mg/mm³, $R_1=0.032$ (0.057), $R_2=0.029$ (0.031) für 2083 (3101) Reflexe ($I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I)$). 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.

Auch bei η^3 -Koordination ist der Dithioester einem elektrophilen Angriff zugänglich. So erhält man aus 7 und $\text{W}(\text{CO})_6(\text{thf})$ glatt den Zweikernkomplex 8.



Mit Methyliodid entsteht das gelbe Additionsprodukt **9**, das sich überraschend als Nichtelektrolyt erweist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** findet man die Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs bei $\delta = 56.2$, also im typischen Bereich für η^2 -Koordination. Offenbar greift das im ersten Schritt freigesetzte Iodid-Ion das Metall nucleophil an und verdrängt eines der beiden koordinierten Schwefelatome. **9** enthält ein stabilisiertes Dithiocarbenium-Ion als 2-Elektronen-Donor. Über analoge ionische Verbindungen $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{RSC(H)SR'})]\text{X}$ hatten wir schon früher berichtet (dppe = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$)²¹.

Arbeitsvorschrift

5: 1.30 g (5.0 mmol) **2** werden in 40 mL Acetonitril gelöst und mit 1.30 g (5.0 mmol) PPh_3 versetzt. Nach 16 h bei 20°C engt man auf 10 mL ein und tropft 30 mL Diethylether zu. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und anschließend in 50 mL Ethanol suspendiert. Nach Zu-

[*] Prof. Dr. W. A. Schenk, Dipl.-Chem. D. Rüb, Dr. C. Burschka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Die Koordinationschemie C=S-funktioneller Verbindungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 1. Mitteilung: [1]; 2. Mitteilung: [2].

gabe von 0.50 mL (5.0 mmol) 1 färbt sich die Lösung sofort tiefrot; nach 1 h engt man auf 25 mL ein und fällt das orangefarbene Produkt 5 durch Zutropfen von 5 mL Wasser aus. Ausbeute 1.65 g (65%), Zers. 85°C.
6, 7: Analog erhält man 6 in 80% Ausbeute, $F_p = 90^\circ\text{C}$ (Zers.), und 7 in 70% Ausbeute. $F_p = 103\text{--}105^\circ\text{C}$ (Zers.).

8: 0.46 g (1.30 mmol) W(CO)₆ werden in 100 mL THF bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt. Danach setzt man 0.64 g (1.20 mmol) 7 zu und engt im Vakuum langsam auf 5 mL ein. Nach Zugabe von 15 mL Hexan fällt **8** als orangefarbenes Pulver aus. Ausbeute 0.68 g (66%), *Fp* = 107–110°C (Zers.).

9: Zu einer Lösung von 1.44 g (2.70 mmol) 7 in 20 mL Aceton gibt man bei 20°C 1.0 mL (16.0 mmol) Methyliodid. Nach 24 h filtriert man, engt die Lösung auf 2 mL ein und fällt 9 mit 10 mL Diethylether aus. Ausbeute 0.52 g (29%), gelbes Kristallpulver, $F_p = 115\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 14. Juni,
veränderte Fassung am 18. Juli 1985 [Z 1352]

- [1] W. A. Schenk, T. Schwietzke, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C41.
 - [2] W. A. Schenk, T. Schwietzke, *Organometallics* 2 (1983) 1905.
 - [3] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 377; W. E. Buhr, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056; M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315; H. Werner, W. Paul, *ibid.* 96 (1984) 68 bzw. 23 (1984) 58; H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C55.
 - [4] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) C41; W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396.
 - [5] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 841.
 - [6] Siehe als Beispiele F. A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem. I* (1962) 145; S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 457; D. De Filippo, A. Lai, E. F. Trogu, G. Verani, G. Preti, *ibid.* 36 (1974) 73; E. Lindner, W. Nagel, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1116; H. tom Dieck, M. Form, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 19.
 - [7] Zweikernige Komplexe mit $RC(S)SR'$ -Brücke: A. Benoit, J. Y. LeMarouille, C. Mahe, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) C67; D. Seydel, G. B. Womack, L. C. Song, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* 2 (1983) 928; G. J. Kruger, L. Linford, H. G. Raubenheimer, A. A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 69.
 - [8] G. Dauphin, A. Cuer, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 557.
 - [9] D. Touchard, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, B. E. Segmüller, *Organometallics* 3 (1984) 640; J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 53.

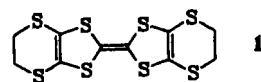
β -(ET)₂AuI₂, ein organischer Volumensupraleiter mit $T_c = 3.2$ K bei Normaldruck**

Von *Eberhard Amberger**, *Helmut Fuchs* und *Kurt Polborn*

Seit 1971 werden anorganische Supraleiter technisch hergestellt^[1]. Die höchste Sprungtemperatur T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) fand man beim metastabilen Nb_3Ge (23.2 K); sie ließ sich auch mit $\text{Al}_5\text{-Nb}_3\text{Si}$ nicht übertreffen^[2]. Aus theoretischen Gründen erscheinen heute organische Supraleiter für die Erzielung höherer Sprungtemperaturen aussichtsreicher^[3]. 1981 entdeckte man den ersten organischen Normaldruck-supraleiter, das Perchlorat des Radikalkation-Dimers von Tetramethyltetraselenafulvalen ($\text{TMTSF}_2\text{ClO}_4$) ($T_c = 1 \text{ K}$)^[4].

Von dem Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen **1** („BEDT-TTF“ oder „ET“)^[5] fand man 1983 das erste, allerdings erst unter Druck supraleitende Radikalkationensalz (ET)₂ReO₄ ($T_c \approx 2$ K, $p > 4.5$ kbar)^[6]. In der Zwischen-

zeit^[9]) gelang die Synthese von vier Normaldrucksupraleitern: $\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{I}_3$ ($T_c = 1.2\text{--}1.6\text{ K}$)^[7, 8], $\gamma\text{-}(\text{ET})_3(\text{I}_3)_{2.5}$ ($T_c \approx 2.5\text{ K}$)^[7], $\varepsilon\text{-}(\text{ET})_2\text{I}_3(\text{I}_8)_{0.5}$ ($T_c \approx 2.5\text{ K}$)^[7] und $\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ ($T_c = 1.7\text{--}2.8\text{ K}$)^[9, 10].



Supraleitung scheint bei ET-Verbindungen nur dann aufzutreten, wenn bestimmte Schichtanordnungen der nahezu ebenen ET-Moleküle vorliegen. Die ET-Radikalkationen bilden die für alle quasi-eindimensionalen „organischen Metalle“ typischen Stapel. Die locker gepackten ET-Stapel sind jedoch nicht entlang der kürzesten Kristallperiode angeordnet^[7b]. Das (ET)₂X-System gehört damit zu einer strukturell neuen Klasse organischer Leiter, bei denen die intermolekularen Schwefelabstände der „Seite an Seite“ liegenden ET-Moleküle kleiner als die intramolekularen Schwefelabstände im Stapel sind. Die Anionen liegen in Kanälen und Höhlungen zwischen den ET-Stapeln. Wir berichten hier über die Synthese von (ET)₂X-Verbindungen mit den Anionen IBr_2^- , I_2Br^- und AuI_2^- , die wie das isostrukturelle (ET)₂I₃ zweidimensionale organische Leiter sind (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristalldaten und T_c von supraleitenden und nicht supraleitenden β -(ET)₂AuI₃-Kristallen und von Polyhalogenid-ET-Verbindungen.

	$\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ [10] [a]	$\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ [10] [b]	$\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{I}_3$ [7]	$\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ [9, 10]	$\alpha\text{-}(\text{ET})_2\text{I}_3$ [7]
<i>a</i> [Å]	6.600(3)	6.603(1)	6.609	6.593(1)	10.785
<i>b</i> [Å]	8.986(3)	9.062(2)	9.083	8.975(2)	9.172
<i>c</i> [Å]	15.364(3)	15.285(2)	15.267	15.093(4)	17.39
α [°]	95.07(2)	94.48(2)	85.63	93.79(2)	82.08
β [°]	96.18(3)	95.65(2)	95.62	94.97(2)	96.92
γ [°]	110.66(3)	109.93(2)	70.22	110.54(2)	89.13
<i>V</i> [Å ³]	839.79	849.53	852.2	828.7(3)	1690.3
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>Z</i>	1	1	1	1	2
$\rho_{\text{ber.}}$	—	2.38	2.24	—	2.26
<i>T_c</i> [K]	3.2	< 1.2	1.2–1.6	1.7–2.8	(M–I) [c]

[a] Mit chemisch hergestelltem $n\text{Bu}_4\text{NaLi}_2$. [b] Mit elektrochemisch hergestelltem $n\text{Bu}_4\text{NaLi}_2$. [c] Metall-Impuls-Übergang

Der Ersatz des linearen I_3^{\ominus} durch das kleinere lineare IBr_2^{\ominus} in $\beta-(ET)_2I_3$ bewirkt eine T_c -Steigerung von 1.2-1.6 K auf 1.7-2.8 K. Der hier beschriebene Weg zu noch höheren Sprungtemperaturen besteht im Ersatz der Interhalogenid-Ionen durch lineare Metallhalogenid- oder -cyanid-Ionen $(X-M-X)^{\ominus}$, z. B. AuI_2^{\ominus} , $AuBr_2^{\ominus}$ und $Au(CN)_2^{\ominus}$. Wir haben durch Elektrokristallisation, die wichtigste Methode zur Züchtung von Einkristallen organischer Supraleiter, $\beta-(ET)_2AuI_2$ erhalten, das bei 3.2 K unter Normaldruck supraleitend wird. Dies ist bisher die höchste T_c , die ohne Druck, nachträgliches Dotieren (z. B. mit I_2 -Dampf) oder Tempern bei organischen Supraleitern gefunden wurde (siehe^[16]). $\beta-(ET)_2AuI_2$, das in 1,1,2-Trichlorethan (TCE) als schwarze, kantige Nadeln erhalten wurde, erwies sich als Volumensupraleiter. Neben der genauen Einhaltung der experimentellen Bedingungen bei der Elektrokristallisation ist besonders wichtig, daß AuI_2^{\ominus} chemisch und nicht elektrochemisch synthetisiert wird. Aus Tetrahydrofuran

[*] Anmerkung bei der Korrektur (11. Oktober 1985): Etwa zeitgleich mit der Einreichung dieser Zuschrift wurde auch von Williams et al. über β - Li_2Aul_2 als Normaldrucksupraleiter berichtet, wobei für verschiedene Kristalle der Beginn der Supraleitung („onset temperature“) mit 3.98 bis 4.98 K angegeben wurde [16].

[*] Prof. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. H. Fuchs, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Für die T_c -Messungen danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann, H. Veith und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.