

Arbeitsvorschrift

Eine Aufschlammung von 8 g (0.03 mol) frisch sublimiertem Al_2Cl_6 in 100 mL *n*-Hexan und 30 mL CH_2Cl_2 wird mit 11.1 g (0.03 mol) **1** versetzt und 2 h erhitzt. Nach Abkühlen entstehen zwei Phasen; die untere enthält die Aluminiumsalze. Diese Phase wird abgetrennt, mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und auf -15°C abgekühlt. **3** kristallisiert aus, **2** wird als amorphes Pulver nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Ausbeuten: 7.3 g (45%) **2** und 1 g (5%) **3**.

Eingegangen am 26. Mai,
veränderte Fassung am 11. Juli 1986 [Z 1790]

- [1] E. A. V. Ebsworth in A. G. McDiarmid (Hrsg.): *The Bond to Carbon*, M. Dekker, New York 1968, S. 1.
[2] H. Bürger, *Angew. Chem.* 85 (1973) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 474.
[3] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74 (1962) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 327.
[4] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 33.
[5] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1600.
[6] A. H. Cowley, M. C. Cushner, P. E. Riley, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 624.
[7] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 281.
[8] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 47.
[9] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 871; N. Vater, *Dissertation*, Universität Göttingen 1984.
[10] **2**: $F_p = 120^\circ\text{C}$ (Zers.); Molmasse osmotrisch in $\text{CHCl}_3 = 553/2$; ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.8\text{--}1.2$ (m, CHMe_2), 1.36 (NCMe_3), 1.53 (NHCMe_3), 3.58 (NH); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.34$ (SiC), 17.97, 18.18, 18.23, 18.81 (SiCC_2), 31.39 (NCC_3), 34.11 (NHCC_3), 51.50 (NC), 59.27 (NHC); ^{15}N -NMR (CDCl_3 , MeNO_2 ext.): $\delta = -311.7$ (NCMe_3), -309.9 (NHCMe_3 , $J_{\text{NH}} = 60$ Hz); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 30.05$.
[11] **3**: ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 33.46$ (NCC_3), 60.6 (NC); ^{15}N -NMR (CDCl_3 , MeNO_2 ext.): $\delta = -296.8$ ($J_{\text{NH}} = 65$ Hz); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 30.8$.
[12] D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 1173; U. Thewalt, F. Stollmeier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209.

Die Struktur eines Propadienylnatrium-Derivats – Konkurrenz zwischen Ladungsdelokalisierung durch Resonanz und Ladungslokalisierung durch das Gegenion**

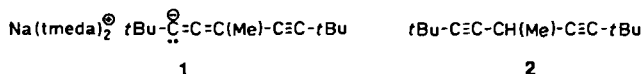
Von Christian Schade, Paul von Ragué Schleyer*, Maren Geißler und Erwin Weiss*

Energien^[1], Strukturen^[2], Reaktivitäten^[3] und Reaktionsmechanismen^[4] der oft irreführend als „Carbanionen“ bezeichneten Verbindungen können entscheidend von den Alkalimetall-Gegenionen beeinflusst werden. Ein bemerkenswertes Beispiel dafür ist 3-[Bis(tetramethylethylendi-amin)natrium]-2,2,5,8,8-pentamethyl-nona-3,4-dien-6-in **1**^[5], das Natriumsalz von 2,2,5,8,8-Pentamethyl-3,6-nonadiin **2**. Verbindung **1** ist zugleich das erste Propadienylnatrium-Derivat („Allenynatrium“-Derivat), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Interessant ist der Vergleich mit den Kristallstrukturen zweier weiterer Propadienyllithium-Derivate^[8], von denen eines direkt mit **1** verwandt ist. Beide sind dimer, **1** dagegen ist monomer.

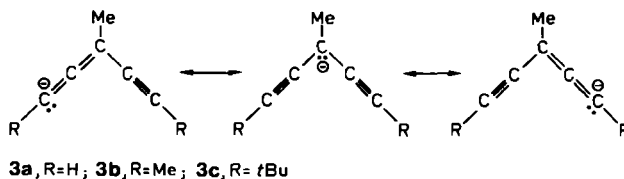
[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Schade
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. M. Geißler
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



„Freie“ Carbanionen werden durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert, während in den entsprechenden Organometallverbindungen eine stärker lokalisierte negative Ladung für eine maximale elektrostatische Wechselwirkung mit dem Alkalimetall-Gegenion günstiger sein kann^[9]. Dies wird durch die Befunde bei **1** bestätigt, in dem die negative Ladung weitgehend lokalisiert ist.



Während die qualitative Theorie (und MNDO-Rechnungen)^[10] eine resonanzstabilisierte, symmetrische Struktur vom Propargyl-Typ für die freien Carbanionen **3a** und **3b** vorhersagt, zeigt die Kristallstruktur von **1** (Abb. 1),

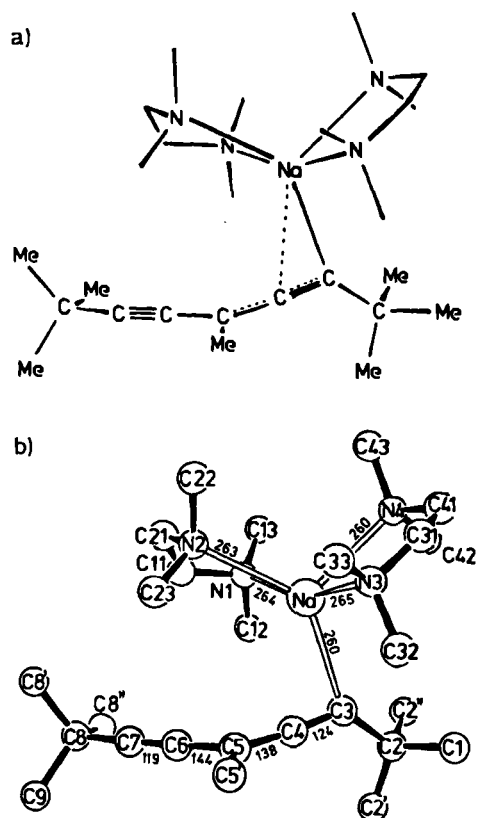


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. a) Strichzeichnung. b) SHAKAL-Zeichnung mit gerundeten Bindungslängen [pm]. Monoklin $P2_1/n$, $a = 1005.3(4)$, $b = 1943.8(4)$, $c = 1620.1(4)$ pm, $\beta = 99.78(3)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 0.9455$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELXS), Verfeinerung bis $R = 0.090$ (ungewichtet) mit 1794 Reflexen $|F| > 4\sigma(F)$, gemessen bis $\theta = 20^\circ$, anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt; mit berechneten H-Lagen isotrop verfeinert. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel $^\circ$: Na-C3 259.5(9), Na-C4 280.3(9), Na-C5 345.2, Na-N (gemittelt) 264.6, C2-C3 152.5(14), C3-C4 124.4(14), C4-C5 137.9(14), C5-C5' 153.6(12), C5-C6 143.6(13), C6-C7 119.2(13), C7-C8 148.4(13); Na-C3-C4 86.2(6), C3-C4-C5 172.9(9), C1-C2-C3 129.0(8), C4-C5-C6 120.7(8), C4-C5-C5' 121.0(8), N1-Na-N2 71.2(3), N3-Na-N4 70.3(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

daß das Kohlenstoffgerüst die unsymmetrische Topologie eines Allenyl-Anions besitzt. Folglich muß die Resonanzstabilisierung beträchtlich reduziert sein. Das Natrium-Ion wechselwirkt nicht mit dem Carbanion als Ganzem, sondern ist nur an C3 gebunden. Die Bindungslängen $r(\text{C3C4}) = 124$ und $r(\text{C4C5}) = 138$ pm weisen 1 als Allenyl-Derivat aus. Die entsprechenden Bindungslängen aus ab-initio-Rechnungen für Allenylnatrium, Allenyllithium und für das freie Allenyl-Anion (ca. 127 bzw. 134 pm) stimmen recht gut mit den röntgenographisch bestimmten Bindungslängen in 1 und in zwei Allenyllithium-Derivaten überein (Tabelle 1). Dagegen sind die Bindungslängen $r(\text{C5C6}) = 144$ und $r(\text{C6C7}) = 119$ pm in 1 sehr ähnlich denen von Propin, die mit Mikrowellenspektroskopie zu 146 bzw. 121 pm bestimmt wurden^[11]. Der Wert für Allen ist 131 pm.

Da die Anionen 3 wegen ihrer Größe nicht in der gleichen Güte wie die in Tabelle 1 aufgeführten Allenylsysteme mit ab-initio-Verfahren berechnet werden können, haben wir MNDO auf 3a und 3b angewendet. In beiden Fällen sind symmetrische Geometrien begünstigt, und es konnten keine Minima für allenartige Strukturen auf den MNDO-Hyperflächen gefunden werden: Eine schrittweise Verkleinerung des Winkels RCC in 3a oder 3b (Annäherung an die Allenylgeometrie) ließ die Energie stetig zunehmen. Zum Beispiel sind Strukturen mit einem Winkel RCC von 129° (dem experimentellen Wert in 1) um 14 bzw. 19 kcal/mol energiereicher. Dieses Ergebnis legt nahe, daß in 1 die Ladungslokalisierung auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Gegenion erfolgreich mit der Resonanzstabilisierung konkurriert.

Tabelle 1. Mit ab-initio-Verfahren (6-31G* opt) berechnete und röntgenographisch bestimmte Strukturen verschiedener Propadienyl-Anionen ($\text{RC}_\alpha=\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma\text{R}'\text{R}''$)^a M⁺.

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
	C _α C _β	C _β C _γ	C _α C _β C _γ	RC _α C _β	MC _α C _β
Rechnungen: R = R' = R'' = H					
Anion (frei) [12] [a, b]	127.6	134.6	175.7	118.5	—
M = Na [a]	127.6	134.0	167.0	122.7	75.8
M = Li [14c]	127.3	134.4	161.4	127.9	71.5
Röntgen-Strukturanalyse: R = <i>t</i> Bu, R' = Me, R'' = CC <i>t</i> Bu					
M = Na 1 [a]	124.4(14)	137.9(14)	172.9(9)	129.0(9)	86.2(6)
M = Li, dimer [8]	128.1(2)	136.5(2)	165.6(1)	121.9(1)	73.3(1)
R = CC <i>t</i> Bu, R' = <i>t</i> Bu, R'' = H					
M = Li, dimer [8]	128.5(3)	132.5(3)	165.6(2)	126.4(2)	73.9(1)

[a] Diese Arbeit. [b] 6-31 + G* opt.

Obwohl wir diese Schlußfolgerung für richtig erachten, muß auch in Betracht gezogen werden, daß derartige Anionen eine mehr lokalisierte Allenylstruktur (C_s-Symmetrie) gegenüber einer π -delokalisierten Propargylstruktur (C_{2v}-Symmetrie) bevorzugen: Mehr s-Charakter am Carbanionzentrum durch sp²-Hybridisierung gegen eine bessere Delokalisierung der Ladung in einer linearen Struktur. Aus ab-initio-Rechnungen resultiert das Vinylanion als stark gewinkelt mit einer Inversionsbarriere von 27 kcal/mol, die im Allenylanion als Folge der Konjugation auf 7 kcal/mol erniedrigt wird^[12]. Gemäß einer Gasphasenphotodetachment-Studie ist C₃H₃[−] eher ein Allenyl- als ein Propargyl-Anion^[13,14], während sich bei MNDO-Rechnungen fälschlicherweise die Propargylstruktur (C_{2v}) als stabiler erweist. Dieser systematische Fehler muß bei der Auswertung der MNDO-Ergebnisse für 3a und 3b bedacht werden.

den. Die zusätzliche Konjugation durch den Alkinsubstituenten in 1 und 3 sollte jedoch die Propargylstruktur begünstigen, und wahrscheinlich ist bei 3a und 3b die Differenz zwischen der Energie einer Struktur mit C_{2v}-Symmetrie und den Energien von Strukturen geringerer Symmetrie nur sehr klein. Eine Ladungslokalisierung durch das Gegenion muß zwangsläufig die Strukturen begünstigen, die von 1 und dem entsprechenden Lithiumderivat angenommen werden.

Die Pentakoordination von Natrium in 1 ist zwar nicht außergewöhnlich^[2b], aber wesentlich dafür, daß 1 monomer ist, denn die analoge Lithiumverbindung Li(thf)-3c ist dimer^[8]. Auf die TMEDA-Liganden ist es auch zurückzuführen, daß das Natrium-Ion nur mit einem Kohlenstoffatom wechselwirkt^[15], statt dihapto-kordiniert zu sein. Dies wird aus dem Vergleich der Bindungswinkel in 1 ($\text{NaC3C4} = 86^\circ$, $\text{C3C4C5} = 173^\circ$) mit den berechneten Winkeln der nichtsolvatisierten Spezies (76° bzw. 167°) deutlich. Ohne Solvation wechselwirkt das Natrium-Ion mit beiden endständigen Kohlenstoffatomen des Allenyl-Anions, weil C3 (C5 in 1) ebenfalls partiell negativ geladen ist. Wegen der Konkurrenz zur Komplexbildung durch zwei TMEDA-Liganden unterbleibt diese stabilisierende Wechselwirkung in 1.

Auch auf die Größe des Winkels am zentralen Kohlenstoffatom der Propadienyl-Einheit wirkt sich die Wechselwirkung mit einem Metall-Ion aus: in 1 ist dieser Winkel mit 173° dem für das freie Allenylanion berechneten (176°) ähnlicher als in Allenylnatrium (167°); mit Li⁺ als Gegenion ist er noch kleiner (Tabelle 1). Der Winkel LiCC beträgt immer etwa 73° , was für eine Dihapto-Bindung des Lithium-Ions spricht. Der Grund für diesen Unterschied zwischen Lithium und Natrium ist die größere Wechselwirkungsenergie des kleineren Li⁺. Beim Vergleich von Lithium- und Natriumverbindungen kann unterschiedliches Verhalten immer wieder auf diesen Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zurückgeführt werden^[16].

Eingegangen am 5. Mai,
veränderte Fassung am 21. Juli 1986 [Z 1758]

- [1] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355; b) *ibid.* 56 (1984) 151.
- [2] a) Organolithium-Verbindungen: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) Organometall-Verbindungen der höheren Alkalimetalle: C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.*, im Druck.
- [3] M. Schlosser: *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Heidelberg 1973; J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 49.
- [4] K. N. Houk, N. G. Rondan, P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2821; E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, Y.-D. Wu, *ibid.* 107 (1985) 5560.
- [5] Zu 2.5 g (13.2 mmol) 2 [6] in 50 mL wasserfreiem Hexan wird bei -10°C unter Argon eine äquimolare Menge *n*-Butyllithium in Hexan mit einem Überschuß Tetramethylethyldiamin (TMEDA) [7] gegeben. Nach 24 h bei -18°C bilden sich 4.6 g (10.8 mmol, 82%) goldfarbene Kristalle von 1.
- [6] W. Neugebauer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
- [7] C. Schade, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) C25.
- [8] H. Dietrich, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht; siehe auch [1a], [2a] und [6].
- [9] P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A. J. Kos, T. Clark, G. W. Spitznagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 882; T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; zur Lithiumparametrisierung vgl. W. Thiel, *QCPE* 1983, 438.
- [11] J. H. Callaman, E. Hirota, K. Kuchitsu, W. J. Lafferty, A. G. Maki, C. S. Pote in K. H. Hellwege, A. M. Hellwege (Hrsg.): *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 7 (Strukturdaten freier mehratomiger Molekeln)*, Springer, Berlin 1976.
- [12] J. K. Wilmschurst, C. E. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4668; vgl. J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 5609.

[13] J. M. Oakes, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2969.

[14] a) Polare Organometall-Verbindungen haben in Lösung bevorzugt Allenylstrukturen, siehe J. Klein in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 1*, Wiley, New York 1978, S. 386. Dies folgt auch aus ab-initio-Rechnungen an Allenyllithium: b) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, P. G. Mezey, I. G. Csizmadia, *J. Phys. Chem.* 67 (1977) 517; c) R. J. Bushby, A. S. Patterson, G. J. Ferbey, B. J. Duke, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 807; d) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2848; e) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoschek, G. Winkelhofer, *Organometallics* 5 (1986) 79.

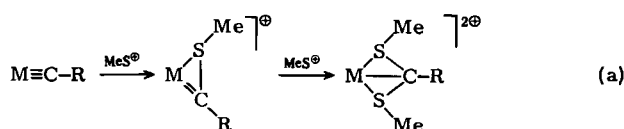
[15] Bei der Quenchreaktion mit D₂O oder mit Me₃SiCl reagiert 1 an C3.

[16] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6973; J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffatt, *ibid.* 108 (1986) 1481.

Schrittweise MeS⁺-Addition an eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung – ein neuartiger Reaktionstyp in der Chemie von Carbinkomplexen**

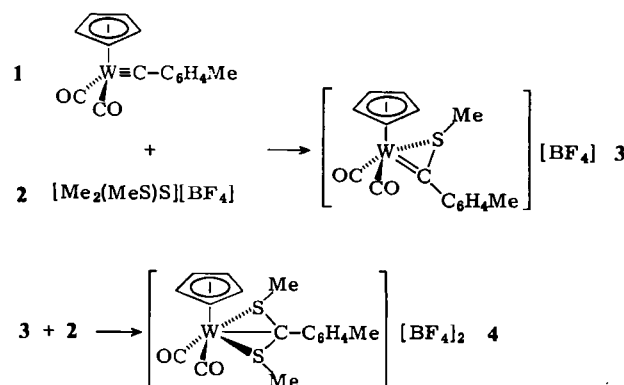
Von Fritz R. Kreißl* und Hans Keller

Bei Carbinübergangsmetallkomplexen dominiert der nucleophile Angriff auf das Carbin-C-Atom^[1-4]; für einen elektrophilen Angriff sind nur wenige Beispiele bekannt: Dabei werden Carben-^[5-8], Acyl-^[9] oder zweikernige Alkin-komplexe^[10] gebildet. Wir fanden nun eine neuartige Re-



aktionsfolge (a) mit einem zweimaligen elektrophilen Angriff auf ein an einer MC-Mehrfachbindung beteiligtes C-Atom.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)-wolfram 1^[11] reagiert schrittweise und übersichtlich mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluorborat 2 zum kationischen η²-Thiocarbenkomplex 3 und darüber hinaus zum zweifach positiv geladenen Dithiawolframabicyclo[1.1.0]butan-Komplex 4^[12]. 3 und 4 fallen als rote bzw. gelbe, bei Raumtemperatur stabile, in CH₂Cl₂ und Acetonitril gut lösliche Feststoffe an. Das Felddesorptionsmassenspektrum von 3 enthält ein Signal bei m/z 456 ([M+H]⁺), das von 4 eines bei m/z 251 (M²⁺). In den in



[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. H. Keller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Lösung aufgenommenen IR-Spektren von 3 bzw. 4 sind zwei sehr intensive CO-Absorptionen zu beobachten, deren Lage im Vergleich zu der bei 1 zu höheren Wellenzahlen verschoben ist ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$: 3 2052, 1995; 4 2105, 2065 cm⁻¹). Ihr Intensitätsverhältnis spricht sowohl bei 3 als auch bei 4 für eine cis-Anordnung beider Carbonylliganden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[13] sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die Lage des Signals für das Carbin-C-Atom von 3 (δ = 233.1) stimmt sehr gut mit den Verschiebungen überein, die für heteroatomhaltige η²-Carbenkomplexe üblich sind^[14], während bei acyclischen Thiocarbenkomplexen chemische Verschiebungen im Bereich von δ = 330 gefunden werden^[15].

Die Addition des MeS⁺-Ions an 1 belegt den nucleophilen Charakter des Carbin-C-Atoms, wie er von Fenske et al. für cyclopentadienylsubstituierte Alkylidinübergangsmetallkomplexe postuliert^[16] und in einer Carbin/Acyl-Umwandlung gezeigt worden ist^[9]. Diese Additionsreaktion läßt sich sehr gut mit der von Angelici et al.^[17] beschriebenen Protonierung eines Thiocarbenkomplexes vergleichen, bei der ebenfalls ein η²-Thiocarbenkomplex gebildet wird. Bisher wurden jedoch weder für diesen η²-Thiocarbenwolframkomplex noch für einen entsprechenden Osmiumkomplex^[17] viele Reaktionen beschrieben, und Beispiele für einen nucleophilen Charakter des Carben-C-Atoms fehlten gänzlich. Mit der Addition eines MeS⁺-Ions an die in 3 vorhandene WC-Doppelbindung wurde nun der elektrophile Angriff eines Kations auf einen Fischer-Carbenkomplex erstmals verwirklicht.

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1768]

- [1] F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 305; F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3283.
- [2] E. O. Fischer, P. Stückler, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 197.
- [3] E. O. Fischer, W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 311.
- [4] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* 110 (1977) 805.
- [5] S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6322; S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4599; S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* 3 (1984) 476.
- [6] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6570.
- [7] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* 3 (1984) 1124.
- [8] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C45.
- [9] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.* 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 640.
- [10] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C37.
- [11] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) C27.
- [12] **Arbeitsvorschriften:** 3: 0.36 g (0.88 mmol) 1 in 20 mL Acetonitril versetzt man bei -30°C mit einer Lösung von 0.15 g (0.88 mmol) 2 in 10 mL Acetonitril (Farbumschlag von Orange nach Rot). Nach 1 h wird nicht umgesetztes 1 mit 4 × je 25 mL Pentan extrahiert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der rote, ölige Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O/Pentan gereinigt; 0.44 g (95%) 3 als oranges Pulver. 4: 0.66 g (1.61 mmol) 1 in 15 mL Acetonitril werden bei -30°C mit 0.63 g (3.23 mmol) 2 in 10 mL Acetonitril umgesetzt (Farbumschlag nach Gelb). Nicht umgesetztes 1 wird wieder mit Pentan extrahiert. Spuren von 3 werden mit je 4 × 25 mL CH₂Cl₂ aus dem nach Entfernen des Acetonitrils erhaltenen Rückstand extrahiert; 1.05 g (97%) 4 als gelbes Pulver.
- [13] ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, CH₃CN-Signal (δ = 1.98) als Standard): 3: δ = 7.73 (m, 4H; C₆H₄), 6.16 (s, 5H; C₅H₅), 2.51 (s, 3H; SCH₃), 2.44 (s, 3H; CH₃); 4: δ = 7.63 (m, 4H; C₆H₄), 6.67 (s, 5H; C₅H₅), 2.61 (s, 6H; 2SCH₃), 2.52 (s, 3H; CH₃). ¹³C-NMR von 3 (90 MHz, CD₃CN, CD₃CN als Standard (δ = 1.2)): δ = 233.1 (W=C), 209.9, 209.3 (W-CO), 145.0, 142.3, 133.9, 131.7 (C₆H₄), 96.0 (C₅H₅), 33.6 (SCH₃), 21.9 (CH₃). ¹³C-NMR von 4 (270 MHz, CD₃CN, CD₃CN als Standard (δ = 62.8)): δ = 193.7 (W-CO), 146.7, 137.0, 133.0, 121.8 (C₆H₄), 98.2 (C₅H₅), 27.9 (W-C), 25.9 (SCH₃), 21.6 (CH₃).