

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE 1 – 412

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, IX¹⁾

π -Komplexe von 1-Alkyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxiden mit Dicarboxylnitrosylchrom, -molybdän und -wolfram

Lothar Weber

Fachbereich Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 9. April 1980

Die 1-Alkyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid-Chromkomplexe **2a** – **f**¹⁾ werden durch NOPF₆ in CH₂Cl₂ bei –70°C unter Bildung der kationischen Dicarboxylnitrosyl-Spezies **3a** – **f** oxidiert. Die Isolierung analoger stabiler Komplexe von Molybdän und Wolfram gelingt, wenn sich am Schwefel stark elektronenspendende und sperrige Substituenten wie CH(CH₂Ph)₂ oder CH(SiMe₃)₂ befinden.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, IX¹⁾

π -Complexes of 1-Alkyl-3,5-diphenylthiabenzene 1-Oxides with Dicarboxylnitrosylchromium, -molybdenum, and -tungsten

1-Alkyl-3,5-diphenylthiabenzene 1-oxide chromium complexes **2a** – **f**¹⁾ are oxidized by NOPF₆ in CH₂Cl₂ at –70°C, yielding the cationic dicarboxylnitrosyl complexes **3a** – **f**. Stable analogous complexes of molybdenum and tungsten can be isolated if the sulfur atom of the ring is substituted by electron releasing and bulky groups such as CH(CH₂Ph)₂ or CH(SiMe₃)₂.

Kürzlich berichteten wir über Reaktionen an komplexgebundenem 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (**1a**) in Verbindungen des Typs **1a** · M(CO)₃ (M = Cr, Mo, W)^{1–3)}. Die thermische Reaktion dieser Komplexe mit tertiären Phosphanen führt zur Spaltung der Ring-Metallbindung⁴⁾. Uns interessierte, inwieweit Ligandsubstitutionen am Metalltricarboxyl-Fragment unter Erhaltung der Ring-Metallbindung realisierbar sind.

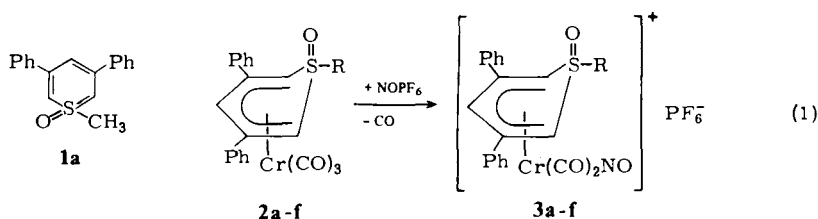
Chem. Ber. 114, 1 – 13 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

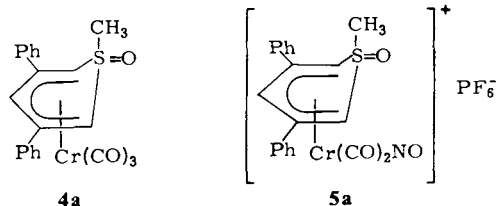
0009 – 2940/81/0101 – 0001 \$ 02.50/0

Präparative Ergebnisse

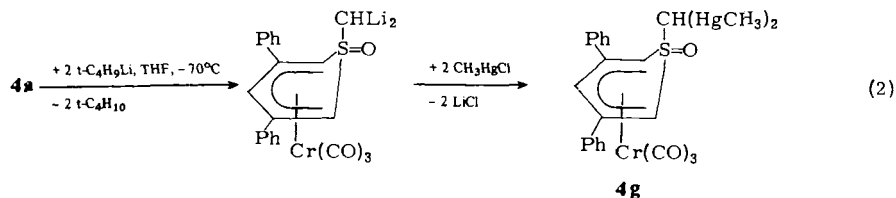
Durch Umsetzung von (*syn*-1-Alkyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)tricarbonylchrom **2a–f** mit überschüssigem NOPF₆ in CH₂Cl₂ bei –70°C lassen sich die kationischen Komplexe **3a–f** erhalten (Gleichung 1).



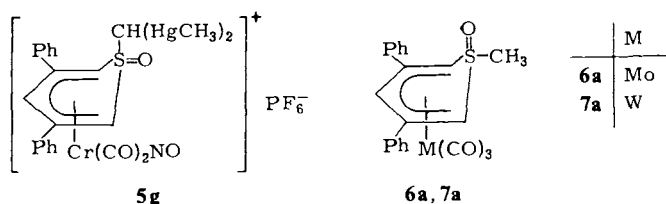
1, 2, 3	R	1, 2, 3	R
a	CH ₃	d	CH(CH ₂ Ph) ₂
b	C ₂ H ₅	e	CH ₂ HgCH ₃
c	[CH ₂] ₂ Ph	f	CH[Si(CH ₃) ₃] ₂



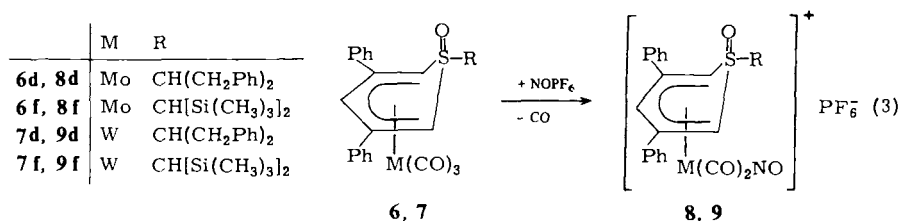
Die Reaktion des zu **2a** isomeren **4a** mit NOPF₆ führt unter analogen Bedingungen nicht zu isolierbaren kationischen Komplexen. Bei –70°C läßt sich mit Ether ein beiger, äußerst thermolabiler Niederschlag ausfällen, in dessen IR-Spektrum starke Carbonylbanden bei 2076 und 2050 cm^{–1} auf die Bildung von **5a**, einem Isomeren von **3a**, hindeuten. Wie Connelly et al.⁵⁾ und Herberhold et al.⁶⁾ übereinstimmend beobachteten, wird die Bildung von Kationen des Typs [(Aren)(CO)₂(NO)Cr]⁺ aus (Aren)(CO)₃Cr von der Natur des Aromaten und den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) beeinflusst. Mit wachsender Methylsubstitution am Aromaten und damit steigendem σ-Donor/π-Akzeptorverhalten sowie verstärkter Metall-Ringbindung⁷⁾ und wachsender sterischer Abschirmung derselben steigt die Ausbeute an den kationischen Komplexen. Aus der Lage der ν(CO)-Banden in den IR-Spektren von **2a** und **4a** läßt sich entnehmen, daß der Ring im braunen Isomeren **4a** das geringere Donorvermögen besitzt⁸⁾. Durch Einführung zweier Methylquecksilbergruppen an die S-Methylgruppe von **4a** wird rotes **4g** erhalten (Gleichung 2), in welchem der Ringligand etwa das σ-Donor/π-Akzeptorvermögen von Mesitylen in [C₆H₃(CH₃)₃](CO)₃Cr⁹⁾ besitzt.



Aus der Reaktion von **4g** mit NOPF_6 läßt sich ein ockergelber, uneinheitlicher Feststoff isolieren. Durch fortschreitende Zersetzung scheiterten alle Reinigungsversuche. Im Bereich der Metallcarbonylstreckschwingungen zeigt das Reaktionsprodukt starke Banden bei 2070 und 2036 sowie eine intensive $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1742 cm^{-1} . Durch IR-Spektrenvergleich mit **3e** wird nahegelegt, daß **5g** ein Hauptbestandteil des Reaktionsgemisches darstellt. Eine Charakterisierung darüber hinaus ist aber nicht möglich.



Über die Bildung von Kationen des Typs $[(\text{Aren})(\text{CO})_2(\text{NO})\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) wurde unseres Wissens bisher nicht berichtet. Bei Nitrosylierungsreaktionen an $(\text{Aren})(\text{CO})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)¹⁰ und $(\text{Aren})(\text{CO})_2\text{LMO}$ ¹¹ wird übereinstimmend Ringabspaltung beobachtet. Die Umsetzung von **6a** und **7a** mit NOPF_6 führt unter analogen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu keinen stabilen kationischen Produkten, jedoch läßt sich auch hier in den Reaktionsgemischen IR-spektroskopisch eine kationische Spezies durch Banden bei 2060 und 1720 cm^{-1} (für $\text{M} = \text{W}$) nachweisen. Steigert man Donorkapazität und Raumerfüllung des Liganden durch Einführung jeweils zweier Reste wie etwa CH_2Ph oder $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ an die SCH_3 -Gruppe¹, so lassen sich aus der Reaktion von **6f** sowie **7d** und **7f** mit NOPF_6 die gesuchten Komplexe **8f**, **9d** und **9f** isolieren und charakterisieren (Gleichung 3).



Die Molybdänverbindung **8d** entzieht sich wegen ihrer Zersetzlichkeit unter den angewandten Bedingungen einer über das IR-Spektrum hinausgehenden Charakterisierung. Unseres Wissens stellen die Verbindungen **8f**, **9d** und **9f** die ersten kationischen Molybdän- und Wolframdicarbonylnitrosyl-Komplexe dar, die ein organisches 6π -Elektronensystem als weiteren Liganden tragen¹².

Die Chromkomplexe **3a**–**f** sind orangegelbe bis orangerote, diamagnetische und luftstabile Festkörper, die sich in CH_2Cl_2 und CH_3NO_2 unzersetzt, in polaren Lösungsmitteln mit ausgeprägteren Donoreigenschaften wie THF, Aceton und Acetonitril unter Zersetzung lösen. In Dioxan und CHCl_3 sind die Komplexe wenig, in Ether, Benzol sowie gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Osmometrische Molmassebestimmungen in CH_2Cl_2 ergeben Werte, die der Formelmass ohne erkennbare Dissoziation entsprechen. Leitfähigkeitsmessungen der Komplexe in CH_2Cl_2 weisen sie jedoch als schwache Elektrolyte aus (Tab. 1). Für **8f**, **7d** und **7f** gilt ein ähnliches Lösungsverhalten, jedoch erfahren Lösungen bei Raumtemperatur generell rasche Zersetzung, so daß eine Molmassebestimmung dieser Substanzen nicht möglich war. Für die Stabilität der untersuchten Komplexe gilt bezüglich der Metalle $\text{Cr} \gg \text{W} > \text{Mo}^{13)}$ und bezüglich der Ringliganden **1f** > **1d** \gg **1a**.

Tab. 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit (K und Λ) in CH_2Cl_2

Verbindung	$c \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$	$K \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
3a	$2.67 \cdot 10^{-6}$	$11.5 \cdot 10^{-6}$	4.3
	$1.33 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	6.4
	$6.74 \cdot 10^{-7}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$	9.2
3b	$3.00 \cdot 10^{-6}$	$13.7 \cdot 10^{-6}$	4.6
	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$10.1 \cdot 10^{-6}$	7.0
	$8.49 \cdot 10^{-7}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	9.7
3c	$3.44 \cdot 10^{-6}$	$15.7 \cdot 10^{-6}$	4.6
	$1.74 \cdot 10^{-6}$	$12.2 \cdot 10^{-6}$	7.0
	$8.26 \cdot 10^{-7}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	10.3
3d	$3.19 \cdot 10^{-6}$	$25.2 \cdot 10^{-6}$	7.9
	$1.60 \cdot 10^{-6}$	$20.5 \cdot 10^{-6}$	12.8
	$7.53 \cdot 10^{-7}$	$15.6 \cdot 10^{-6}$	20.7
3e	$3.02 \cdot 10^{-6}$	$13.3 \cdot 10^{-6}$	4.4
	$1.51 \cdot 10^{-6}$	$10.0 \cdot 10^{-6}$	6.6
	$7.55 \cdot 10^{-7}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	9.7
3f	$2.83 \cdot 10^{-6}$	$21.2 \cdot 10^{-6}$	7.5
	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$16.7 \cdot 10^{-6}$	11.8
	$7.07 \cdot 10^{-7}$	$13.0 \cdot 10^{-6}$	18.4
8f	$2.66 \cdot 10^{-6}$	$18.0 \cdot 10^{-6}$	6.8
9d	$2.33 \cdot 10^{-6}$	$26.0 \cdot 10^{-6}$	11.2
	$1.22 \cdot 10^{-6}$	$19.5 \cdot 10^{-6}$	16.0
	$6.51 \cdot 10^{-7}$	$14.5 \cdot 10^{-6}$	22.3
9f	$2.39 \cdot 10^{-6}$	$22.5 \cdot 10^{-6}$	9.4
	$1.18 \cdot 10^{-6}$	$17.0 \cdot 10^{-6}$	14.4
	$5.96 \cdot 10^{-7}$	$12.5 \cdot 10^{-6}$	21.0

Spektren

IR-Spektren (Tab. 2): Die kationischen Chromkomplexe der lokalen C_s -Symmetrie zeigen zwei starke Carbonylbanden und eine intensive Nitrosylbande, die endständig gebundenen Liganden entsprechen. Diese Banden sind in ihrer Lage mit denen der analogen $[(\text{Aren})(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^+$ -Komplexe⁵⁾ vergleichbar. Beim Übergang von den Chromverbindungen zu den entsprechenden Molybdän- und Wolframverbindungen erfährt die Nitrosylbande eine deutlichere Frequenzerniedrigung ($29\text{--}41 \text{ cm}^{-1}$) als die

Carbonylbanden (max. 19 cm^{-1}). Die Banden der S=O-Valenzschwingungen werden beim Übergang von den neutralen Tricarbonylkomplexen zu den kationischen Dicarbo-
nynitrosylkomplexen um etwa 23 cm^{-1} kurzzeitig verschoben. In allen Komplexen findet sich für $\nu(\text{PF})$ eine starke Bande bei ca. 840 cm^{-1} , die für das freie PF_6^- -Ion mit lokaler O_h -Symmetrie charakteristisch ist.

Tab. 2. $\text{CO}^{\text{a)}$ -, $\text{NO}^{\text{a)}$ -, $\text{PF}^{\text{b)}$ -, und $\text{S=O}^{\text{b)}$ -Valenzschwingungen der dargestellten Verbindungen und einiger Komplexe des Typs $[(\text{Aren})(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^+$ in cm^{-1}

Verb.	$\nu(\text{PF})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{S=O})$
4g		1957, 1894, 1855	—	1152
6f		1958, 1877	—	1171
7f		1956, 1870	—	1174
3a	843	2069, 2034	1756	1218
3b	840	2071, 2036	1756	1205
3c	840	2071, 2034	1758	1212
3d	841	2069, 2026	1761	1203
3e	840	2069, 2032	1751	1196
3f	ca. 840 ^{g)}	2076, 2044	1749	1197
5g	840	2070, 2036	1742	1183
8d^{b)}	845	2078, 2030	1725	1206
8f	ca. 840 ^{g)}	2074, 2034	1720	1193
9d	840	2060, 2020	1720	1203
9f	ca. 840 ^{g)}	2067, 2025	1710	1198
A^{c)}		2073, 2027	1763	—
B^{d)}		2069, 2022	1760	—
C^{e)}		2065, 2016	1758	—

a) In CH_2Cl_2 . — b) In Nujolverreibung. — c) $\text{A} = [(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^{+5}$. — d) $\text{B} = (\text{C}_6\text{HMe}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^{+5}$. — e) $\text{C} = [(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^{+5}$. — g) Von $p(\text{SiMe}_3)$ teilweise überlagert.

¹H-NMR-Spektren (Tab. 3): Die Komplexierung des kationischen $[(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}]^+$ -Fragments an das Thiabenzoloxid-Gerüst bewirkt im Vergleich mit den entsprechenden Tricarbonyl-Komplexen Tieffeldverschiebungen von 0.97 bis 1.23 ppm für die Ringprotonen 2-, 6-H und 0.82 bis 0.84 ppm für 4-H. Bei den entsprechenden Molybdän- und Wolframanalogen fällt die Abschirmung von 4-H mit 0.88 bis 1.07 ppm größer aus als die von 2-, 6-H (0.66 bis 0.77 ppm). Die zum Schwefelatom α -ständigen Protonen der Seitenkette werden in **3a** – **c** nur geringfügig (0.05 bis 0.11 ppm) tieffeldverschoben. Im auffälligen Gegensatz hierzu erfahren die S-Methinprotonen in **3d**, **3f**, **8f**, **9d** und **9f** Hochfeldverschiebungen von 0.42 bis 0.68 ppm. Der Übergang von neutralem **2e** zum kationischen **3e** bewirkt eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ für die Methylprotonen von 17 Hz und 29 Hz für die Methylenprotonen der am Schwefel gebundenen CH_3HgCH_2 -Gruppe.

Die ¹H-NMR-Spektren der π -gebundenen Ringe **1d** und **1f** in den komplexen Kationen sind temperaturabhängig. Offensichtlich wird die freie Drehbarkeit der sperrigen Schwefelsubstituenten um die S – C(R)-Bindung bei tiefen Temperaturen so gehindert, daß die lokale C_s -Symmetrie und damit die magnetische Äquivalenz von 2-H und 6-H verlorenght. Daneben treten in den Spektren von **3f**, **8f** und **9f** bei Temperaturen un-

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen^{a)}

Verb.	Temp. °C	$\delta\text{S-R}$	$\delta 2\text{-, 6-H (2H)}$	$\delta 4\text{-H (1H)}$	δPh
2a	20	3.84 (s, 3H, SCH_3)	4.88 s	6.04 s	7.50 (m, 10H)
2b	20	1.68 (t, $J = 7.5$, 3H, SCH_2CH_3) 4.08 (q, $J = 7.5$, 2H, SCH_2)	4.78 s	6.06 s	7.33–7.58 (m, 10H)
2c	20	3.42 (t, $J = 7$, 2H, CH_2Ph) 4.36 (t, $J = 7$, 2H, SCH_2)	4.42 (d, $J = 1.2$)	5.99 (t, $J = 1.2$)	7.32–7.45 (m, 15H)
2d	20	2.91–3.71 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$) 5.08 (quint, $J = 7.5$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)	4.12 (d, $J = 1.0$)	5.96 (t, $J = 1.0$)	7.32–7.43 (m, 20H)
2e	20	0.88 (s, 3H, HgCH_3 ; $^2J(^{199}\text{Hg-}^1\text{H}) = 144.1$) 3.52 (s, 2H, SCH_2Hg ; $^2J(^{199}\text{Hg-}^1\text{H}) = 85.6$)	4.78 (d, $J = 1.2$)	6.04 (t, $J = 1.2$)	7.36–7.66 (m, 10H)
2f	20	0.53 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 3.40 (s, 1H, CHSi)	4.81 s	6.00 s	7.31–7.53 (m, 10H)
3a	20	3.95 (s, 3H, SCH_3)	6.11 (d, $J = 1.0$)	6.86 (t, $J = 1.0$)	7.65 (m, 10H)
3b	20	1.74 (t, $J = 7.4$, 3H, SCH_2CH_3) 4.15 (q, $J = 7.4$, 2H, SCH_2)	5.97 (d, $J = 1.3$)	6.88 (t, $J = 1.3$)	7.66–7.69 (m, 10H)
3c	20	3.51 (t, $J = 7.0$, 2H, CH_2Ph) 4.41 (t, $J = 7.0$, 2H, SCH_2)	5.41 (d, $J = 1.5$)	6.81 (t, $J = 1.5$)	7.50 (m, 5H) 7.58 (m, 10H)
3d	20	3.50 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$) 4.60 (quint, $J = 7.3$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)	4.95 (d, $J = 1.3$)	6.80 (t, $J = 1.3$)	7.50–7.54 (m, 20H)
3e	20	0.90 (s, 3H, HgCH_3 ; $^2J(^{199}\text{Hg-}^1\text{H}) = 161$) 3.44 (s, 2H, SCH_2Hg ; $^2J(^{199}\text{Hg-}^1\text{H}) = 115$)	5.94 (d, $J = 1.5$)	6.84 (t, $J = 1.5$)	7.64 (m, 10H)
3f	–70	0.46 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 0.56 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 2.84 (s, 1H, CHSi)	5.39 (s, 1H); 6.02 (s, 1H)	6.73 s	7.60 (s, br, 10H)
	–40	0.48 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 2.88 (s, 1H)	5.41 (s, 1H); 6.07 (s, 1H)	6.78 s	7.62 (s, br, 10H)
	–38	0.52 (s, br, 18H), 2.88 (s, 1H)	5.41 (s, 1H); 6.07 (s, 1H)	6.78 s	7.62 (s, br, 10H)
	–25	0.52 (s, 18H), 2.88 (s, 1H)	5.44 (s, br, 1H) 6.04 (s, br, 1H)	6.80 s	7.62 (s, br, 10H)
	–20	0.52 (s, 18H), 2.88 (s, 1H)	5.70 (br, 2H)	6.80 s	7.62 (s, br, 10H)
	20	0.61 (s, 18H), 2.98 (s, 1H)	5.78 (d, $J = 1.3$)	6.82 (t, $J = 1.3$)	7.64 (m, 10H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Temp. °C	δS - R	δ2-, 6-H (2H)	δ4-H (1H)	δPh
4g ^{b)}	20	0.81 [s, 6H, HgCH ₃ , ² J(¹⁹⁹ Hg- ¹ H) = 137.4]; 2.94 [s, 1H, CHHg, ² J(¹⁹⁹ Hg- ¹ H) = 80.0]	3.86 (d, J = 1.2)	6.23 (t, J = 1.2)	7.37 - 7.64 (m, 10H)
6f	20	0.53 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃), 3.37 (s, 1H, CHSi)	5.11 (d, J = 1.2)	6.08 (t, J = 1.2)	7.35 - 7.65 (m, 10H)
8f	-70	0.46 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃) 0.58 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃)	5.48 (s, 1H); 6.23 (s, 1H)	6.94 s	7.60 (m, 10H)
	-30	0.56 (s, br, 18H, Si(CH ₃) ₃) 2.82 (s, 1H, CHSi)	5.52 (s, br, 1H); 6.24 (s, br, 1H)	6.96 s	7.58 (m, 10H)
7d	20	2.89 - 3.70 (m, 4H, CH(CH ₂ Ph) ₂) 5.01 (quint, J = 7.5, 1H, CH(CH ₂ Ph) ₂)	4.42 (d, J = 1.0)	6.08 (t, J = 1.0)	7.31 - 7.40 (m, 20H)
7f	20	0.53 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃), 3.38 (s, 1H, CHSi)	5.15 (d, J = 1.1)	6.14 (t, J = 1.1)	7.38 - 7.60 (m, 10H)
9d	-70	3.19 - 3.40 (m, 4H, CH(CH ₂ Ph) ₂) 4.26 (quint, J = 7.5, 1H, CH(CH ₂ Ph) ₂)	4.65 (s, br, 1H); 5.36 (s, br, 1H)	7.00 s	7.22 - 7.52 (m, 20H)
	-30	3.26 - 3.57 (m, 4H), 4.34 (quint, J = 7.5)	5.06 (s, br, 2H)	7.04 s	7.37 - 7.54 (m, 20H)
	-15	3.28 - 3.59 (m, 4H), 4.37 (quint, J = 7.5)	5.08 (s, br, 2H)	7.14 s	7.33 - 7.56 (m, 20H)
9f	-70	0.46 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃) 0.58 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 2.79 (s, 1H, CHSi)	5.48 (s, 1H); 6.30 (s, 1H)	7.03 s	7.61 (m, 10H)
	-30	0.53 (s, br, 18H), 2.83 (s, 1H)	5.49 (s, br, 1H); 6.35 (s, br, 1H)	7.08 s	7.62 (m, 10H)
	-10	0.54 (s, 18H), 2.86 (s, 1H)	5.9 (br, 2H)	7.09 s	7.62 (m, 10H)
	20	0.60 (s, 18H), 2.93 (s, 1H)	5.95 (s, 2H)	7.11 s	7.62 (m, 10H)

a) In ppm, TMS intern, J in Hz, CD₂Cl₂-Lösung. - b) CDCl₃-Lösung.

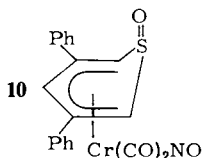
ter -30°C zwei getrennte, gleich intensive Signale für die Silylmethylprotonen auf. Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **3f** wurde näher studiert. Hierbei wird Koaleszenz für die Silylmethylprotonen bei $T_K = -39 \pm 1^{\circ}\text{C}$ und für die Resonanzen von 2-H und 6-H bei $T_K = -20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} der Rotationsbewegung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten läßt sich hieraus für diese Temperaturen zu 11.9 kcal/mol abschätzen. Für **8f** und **9d** wird bei Temperaturen über -30 bzw. -15°C Zersetzung beobachtet.

^{13}C -NMR-Spektren: Für **3a** und zu Vergleichszwecken von **2a** und **10**¹⁴⁾ sind die ^{13}C -NMR-Daten in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Verbindungen **2a**, **3a** und **10**^{a)}

Verb.	δCO	$\delta\text{C-2/C-6}$	$\delta\text{C-3/C-5}$	$\delta\text{C-4}$	$\delta\text{C-6}$	Lösungs- mittel
2a ^{b)}	235.72	60.94	106.14	87.22	42.00	[D ₆]Aceton
2a ^{c)}	233.93	59.76	104.75	86.95	42.37	CDCl_3
3a ^{d)}	220.50	66.08	121.14	93.00	40.67	CD_2Cl_2
10 ^{e)}	227.56	71.12	118.41	92.83	—	[D ₆]Aceton

a) $\delta^{13}\text{C}$ der Carbonylgruppe von Aceton = 206.00, $\delta^{13}\text{C}$ von CDCl_3 = 77.05, $\delta^{13}\text{C}$ von CD_2Cl_2 = 53.80 gegen TMS-Standard. — b-e) $\delta\text{C}_{\text{Phenyl}}$: — b) 139.27; 130.26; 129.61; 128.64. — c) 137.90; 129.55; 128.79; 127.67. — d) 133.37; 132.52; 130.14; 127.74. — e) 137.14; 131.16; 129.56; 128.90.



Nimmt man an, daß die Lösungsmiteleinflüsse von CDCl_3 und CD_2Cl_2 auf die chemischen Verschiebungen von **2a** und **3a** von vergleichbarer Größenordnung sind, dann lassen sich Tieffeldverschiebungen für sämtliche Ringkohlenstoffatome beim Übergang von **2a** nach **3a** erkennen. Sie betragen etwa 16 ppm für 3-, 5- ^{13}C und etwa 6 ppm für die übrigen Ring- ^{13}C -Kerne. Das Signal für die $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Kerne wird um etwa 13 ppm hochfeldverschoben. In den neutralen Komplexen **2a** und **10** bewirkt die Einführung des NO-Liganden anstelle eines CO-Liganden eine Abschirmung von etwa 8 ppm.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Rat und Sachmitteln, Herrn Dr. K. Steinbach für die Aufnahme der Massenspektren und der Fa. Woelm-Pharma für großzügige Spenden von Aluminiumoxid.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolutierten Lösungsmitteln, wobei CH₂Cl₂ nach *Ratcliffe* et al.¹⁵⁾ vorbehandelt und über Molekularsieb aufbewahrt wurde. Die Isolierung und Reinigung der Ausgangskomplexe **2a** – **d**, **6d** und **7d**¹⁾ wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid W 200 neutral (Woelm-Pharma), das mit 10% Wasser desaktiviert war, durchgeführt. **2f**¹⁾, **6f** und **7f** wurden an silanisiertem Kieselgel 60 (0.200 – 0.063, Merck) chromatographiert (Säulen 1 m × 3 cm und 0.75 m × 4.5 cm). Benzylbromid und Trimethylchlorsilan wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Wie diese wurden Methylquecksilberchlorid und Nitrosylhexafluorophosphat sowie Lösungen von n-Butyllithium und *tert*-Butyllithium im Handel bezogen. NOPF₆ wurde vor Gebrauch 36 h im Hochvakuum bei 50°C von flüchtigen Verunreinigungen befreit¹⁶⁾. Die Darstellung der Komplexe **2a** – **f**, **6d** und **7d** wurde bereits beschrieben. **2d** und **7d** wurden hiervon abweichend in besseren Ausbeuten (s. unten) dargestellt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60 und Varian XL 200. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian Mat 711. – Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

A) Darstellung der Ausgangskomplexe

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethyl)thiabenzol-1-oxid]chrom(0) (**2d**): 0.832 g (2.00 mmol) **2a** in 100 ml THF werden bei –70°C unter Rühren mit 2.5 ml 1.6 N n-C₄H₉Li-Lösung (4.00 mmol) metalliert, nach 5 min Rühren werden 7.20 g (5.0 ml, 42.10 mmol) Benzylbromid hinzupipettiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Lit.¹⁾ beschrieben und liefert 0.417 g **2d** (35%) neben 0.074 g *syn*-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzol-1-oxid]chrom(0) (7.3%).

anti-[1-[Bis(methylmercurio)methyl]-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylchrom(0) (**4g**): 0.427 g (1.03 mmol) **4a** werden in einem Tropftrichter mit Kühlmantel in 20 ml THF gelöst und bei –70°C mit 1.42 ml 1.45 N t-C₄H₉Li-Lösung (2.06 mmol) metalliert. Diese Lösung wird unter Beibehaltung der Kühlung während 15 min in eine gut gerührte Lösung von 4.30 g (17.1 mmol) Methylquecksilberchlorid in 10 ml THF, die Raumtemp. besitzt, getropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt, sodann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Es wird von einem weißgrauen Feststoff (0.316 g), in dem sich qualitativ Lithium- und Chlorid-Ionen nachweisen lassen, abgefrittet (G 4) und das klare rotbraune Filtrat mit 20 ml Methylcyclohexan versetzt. Einengen auf etwa 15 ml liefert einen rosafarbenen Niederschlag, der durch 5 h kontinuierliche Extraktion mit Petrolether (40 – 60°C) von überschüssigem Methylquecksilberchlorid befreit wird. Der rote Extraktionsrückstand wird durch zweimaliges fraktionierendes Fällern aus CH₂Cl₂/Methylcyclohexan gereinigt. Ausb. 0.521 g (60%), Schmp. 172 – 180°C (Zers.).

C₂₃H₂₀CrHg₂O₄S (845.7) Ber. C 32.67 H 2.38 Cr 6.15 Hg 47.44
Gef. C 32.55 H 2.42 Cr 5.77 Hg 47.37
Molmasse 845.8 (MS, bezogen auf ²⁰⁰Hg)

syn-[1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylmolybdän(0) (**6f**): 0.511 g (1.11 mmol) **6a** werden in 20 ml THF bei –70°C mit 1.71 ml 1.45 N t-C₄H₉Li-Lösung (2.48 mmol) metalliert, sodann werden bei –196°C ca. 5 ml Trimethylchlorsilan aufkondensiert. Dann wird auf –70°C und während 1 h auf Raumtemp. erwärmt, die Lösung darauf i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand an 400 g silanisiertem Kieselgel mit CHCl₃/Petrolether (1 : 4) chromatographiert. Hierbei entwickeln sich zwei rote Zonen. Die erste

Zone wird mit ca. 300 ml eluiert und liefert nach Befreien von Lösungsmittel und Umkristallisieren des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Methylcyclohexan 0.162 g **6f** (27%), Schmp. 176 – 178 °C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{MoO}_4\text{SSi}_2$ (604.7) Ber. C 53.63 H 5.33 S 5.30
 Gef. C 53.74 H 5.32 S 5.75
 Molmasse 604.3 (MS, bezogen auf ^{96}Mo)

Aus dem Eluat der zweiten Zone (ca. 400 ml) lassen sich auf gleiche Weise 0.045 g *syn*-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]thiabenzo-1-oxid]molybdän(0) erhalten, Schmp. 159 – 161 °C (Ausb. 7.7%). – IR (CH_2Cl_2): 1960, 1880 cm^{-1} (CO); IR (Nujol): 1178 cm^{-1} (S=O). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.50 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.69 (s, 2H, CH₂Si), 5.08 (d, J = 1.1, 2H, 2-, 6-H), 6.11 (t, J = 1.1, 1H, 4-H), 7.39 – 7.77 (m, 10H, Ph).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{MoO}_4\text{SSi}$ (532.5) Ber. C 54.13 H 4.54 S 6.02
 Gef. C 54.28 H 4.53 S 6.74
 Molmasse 532.1 (MS, bezogen auf ^{96}Mo)

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethyl)thiabenzo-1-oxid]wolfram(0) (**7d**): Analog zur Darstellung von **2d** werden aus 1.096 g (2.00 mmol) **7a**, 2.5 ml 1.6 N *n*-C₄H₉Li-Lösung (4.00 mmol) und 7.20 g (5.0 ml, 42.10 mmol) Benzylbromid 0.494 g **7d** (34%) neben 0.042 g *syn*-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzo-1-oxid]wolfram(0) (3.3%) erhalten.

syn-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylwolfram(0) (**7f**): 1.670 g (3.04 mmol) **7a** werden in 50 ml THF bei – 70 °C mit 4.70 ml 1.45 N *t*-C₄H₉Li-Lösung (6.82 mmol) metalliert, anschließend werden ca. 5 ml Trimethylchlorsilan bei – 196 °C aufkondensiert. Nach Aufarbeitung analog zur Darstellung von **6f** werden erhalten: 0.545 g **7f** (25%), Schmp. 180 – 181 °C (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{SSi}_2\text{W}$ (692.6) Ber. C 46.82 H 4.66 W 26.54
 Gef. C 47.38 H 4.61 W 26.68
 Molmasse 692.0 (MS, bezogen auf ^{184}W)

0.015 g *syn*-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]thiabenzo-1-oxid]wolfram(0) (0.8%), Schmp. 151 – 157 °C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): 1957, 1875 cm^{-1} (CO); IR (Nujol): 1182 cm^{-1} (S=O). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.42 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.62 (s, 2H, CH₂Si), 5.03 (d, J = 1.1, 2H, 2-, 6-H), 6.07 (t, J = 1.1, 1H, 4-H), 7.34 – 7.56 (m, 10H, Ph).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{SSiW}$ (620.4) Ber. C 46.46 H 3.90 S 5.17
 Gef. C 45.72 H 3.91 S 5.46
 Molmasse 619.8 (MS, bezogen auf ^{184}W)

B) Darstellung der kationischen Dicarbonylnitrosyl-Komplexe

syn-Dicarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)nitrosylchrom(II)-hexafluorophosphat (**3a**): 2.180 g (5.24 mmol) **2a** werden zu einer Suspension von 1.23 g (7.03 mmol) NOPF₆ in 80 ml CH_2Cl_2 bei – 70 °C gegeben. Es wird 2 h bei dieser Temp. gerührt, dann die orangerote Lösung von überschüssigem NOPF₆ abgefrittet, auf Raumtemp. erwärmt und auf etwa 40 ml eingengt. Durch langsames Zutropfen von ca. 100 ml Ether wird ein orangeroter Niederschlag erzeugt, der abgefrittet und mit Ether (2 × 50 ml) gewaschen wird. Um hartnäckig anhaftenden Ether zu entfernen, wird das Produkt noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrolether umgefällt und 2 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.360 g (80%), Schmp.: ab 166 °C Zers.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrF}_6\text{NO}_4\text{PS}$ (563.4) Ber. C 42.64 H 2.86 Cr 9.23 N 2.49
 Gef. C 42.98 H 2.91 Cr 9.43 N 2.23
 Molmasse 570 (osmometr. in CH_2Cl_2)

syn-Dicarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3b): 1.125 g (2.61 mmol) **2b** werden mit 0.870 g (4.97 mmol) NOPF₆ in analoger Weise in 80 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Ausb. 1.405 g orangerotes **3b** (93%), Schmp.: ab 159°C Zers.

C₂₁H₁₈CrF₆NO₄PS (577.4) Ber. C 43.68 H 3.14 Cr 9.00 N 2.43
Gef. C 43.12 H 3.12 Cr 8.86 N 2.44
Molmasse 600 (osmometr. in CH₂Cl₂)

syn-Dicarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzo-1-oxid]nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3c): Darstellung und Reinigung analog zu **3a**. Aus 1.159 g (2.29 mmol) **2c** und 0.440 g (2.51 mmol) NOPF₆ werden 1.320 g orangegelbes Produkt erhalten (87%), Schmp.: ab 140°C Zers.

C₂₇H₂₂CrF₆NO₄PS (653.5) Ber. C 49.62 H 3.39 Cr 7.96 N 2.14
Gef. C 49.53 H 3.54 Cr 7.86 N 2.27
Molmasse 678 (osmometr. in CH₂Cl₂)

syn-Dicarbonyl[3,5-diphenyl-1-[2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethyl]thiabenzo-1-oxid]nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3d): Aus 0.327 g (0.548 mmol) **2d** und 0.109 g (0.623 mmol) NOPF₆ werden in beschriebener Weise 0.307 g orangegelbes **3d** (75%) erhalten. Das mit Ether aus CH₂Cl₂ gefällte Produkt kann durch Trocknen (1 h) im Ölpumpenvak. völlig von Ether befreit werden, so daß sich erneutes Umfällen aus CH₂Cl₂/Petrolether erübrigt. Schmp. 119–120°C (Zers.).

C₃₄H₂₈CrF₆NO₄PS (743.6) Ber. C 54.92 H 3.80 Cr 6.99 N 1.88
Gef. C 54.66 H 3.89 Cr 7.18 N 1.95
Molmasse 754 (osmometr. in CH₂Cl₂)

syn-Dicarbonyl[1-[(methylmercurio)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3e): Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 1.130 g (1.68 mmol) **2e** · 0.5 CH₂Cl₂ und 0.463 g (2.76 mmol) NOPF₆ 0.989 g orangerotes **3e** (76%) erhalten. Schmp. ab 130°C (Zers.).

C₂₁H₁₈CrF₆HgNO₄PS (778.0) Ber. C 32.42 H 2.33 Cr 6.68 N 1.80
Gef. C 32.59 H 2.56 Cr 6.64 N 1.55
Molmasse 806 (osmometr. in CH₂Cl₂)

syn-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]dicarbonylnitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3f): 0.370 g (0.660 mmol) **2f** werden zu einer –70°C kalten Suspension von 0.224 g (1.280 mmol) NOPF₆ in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben. Es wird 30 min gerührt und der gebildete gelbe Niederschlag bei –70°C abgefrittet. Der Filtrückstand wird mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 20 ml), das Filtrat auf etwa 30 ml eingeengt und durch langsames Zutropfen von 100 ml Ether ein orangegelber Niederschlag ausgefällt, der abgefrittet, mit Ether (2 × 10 ml) gewaschen und im Ölpumpenvak. 1 h getrocknet wird. Ausb. 0.310 g (66%), Schmp.: ab 125°C Zers.

C₂₆H₃₂CrF₆NO₄PSSi₂ (707.7) Ber. C 44.12 H 4.56 Cr 7.35 N 1.98
Gef. C 44.19 H 4.89 Cr 7.36 N 2.24
Molmasse 712 (osmometr. in CH₂Cl₂)

anti-[1-Bis(methylmercurio)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]dicarbonylnitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (5g): Die Suspension von 0.253 g (1.445 mmol) NOPF₆ in 10 ml CH₂Cl₂ wird auf –70°C gekühlt. Hierzu werden 0.257 g (0.304 mmol) **4g** gegeben, und 1 h wird bei –70°C gerührt. Dann wird bei dieser Temp. abgefrittet, und zu dem weiterhin gekühlten Filtrat werden langsam 60 ml gekühlter Ether getropft. Hierbei fällt ein ockergelber Niederschlag aus, der abgefrittet und getrocknet wird (0.096 g). Aus der orangeroten Mutterlauge werden unter

Kühlung (-70°C) mit 50 ml Petrolether weitere 0.112 g eines gelben Niederschlages ausgefällt. Die IR-Spektren beider Fraktionen stimmen überein. Fraktionierendes Umfällen der Niederschläge aus CH_2Cl_2 /Ether bzw. Ether/Petrolether bei -70° führen zu keinem analytisch einheitlichen Produkt.

syn-Dicarbonyl[3,5-diphenyl-1-[2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethyl]thiabenzo-1-oxid]nitrosylmolybdän(I)-hexafluorophosphat (8d): Zu 0.231 g (1.318 mmol) NOPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -70°C 0.410 g (0.641 mmol) **6d**¹⁾ gegeben. Bei dieser Temp. wird 2 h gerührt. Nach Abfritten wird bei -70°C mit 50 ml gekühltem Ether ein hellgelber flockiger Niederschlag gefällt. Dieser wird abgefrittet, mit kaltem Pentan gewaschen (2×10 ml) und 15 min im Ölpumpenvak. getrocknet. Dieser Niederschlag (0.360 g), der beim Erwärmen zu einem braunen Öl zerfließt, weist im IR-Spektrum (Nujol) neben den Banden von **8d** im Bereich der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen weitere Banden bei 2040, 1935 und 1675 cm^{-1} von vergleichbarer Intensität auf, die bei wiederholtem Spektroskopieren auf Kosten der Banden von **8d** rasch anwachsen.

syn-[1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]dicarbonylnitrosylmolybdän(I)-hexafluorophosphat (8f): 0.453 g (0.750 mmol) **6f** werden zu einer Suspension von 0.137 g (0.705 mmol) NOPF_6 in 20 ml CH_2Cl_2 (-70°C) gegeben, und 3 h wird bei dieser Temp. gerührt. Bei -70°C wird **8f** als hellgelber Niederschlag abgefrittet, mit kaltem Ether gewaschen (2×10 ml) und bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. 30 min getrocknet (0.436 g). Durch langsames Zutropfen von 100 ml Ether in die auf -70°C gekühlte Mutterlauge wird eine zweite Fraktion (0.047 g) gewonnen. Ausb. 0.483 g (91%), Schmp.: ab 98°C Zers.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{MoNO}_4\text{PSSi}_2$ (751.7) Ber. C 41.54 H 4.29 Mo 12.76 N 1.86

Gef. C 41.50 H 4.23 Mo 13.04 N 1.88

syn-Dicarbonyl[3,5-diphenyl-1-[2-phenyl-1-(phenylmethyl)ethyl]thiabenzo-1-oxid]nitrosylwolfram(I)-hexafluorophosphat (9d): 0.453 g (0.622 mmol) **7d** werden zu einer -70°C kalten Suspension von 0.160 g (0.914 mmol) NOPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Bei dieser Temp. wird 1 h gerührt, dann die orangerote Lösung bei -70°C abgefrittet und aus dem gekühlten Filtrat (-70°C) durch langsames Zutropfen von 30 ml Ether **9d** als gelber Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abgefrittet, mit Ether gewaschen (2×20 ml) und bei Raumtemp. 15 min im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.371 g (68%), Schmp. $93-96^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{NO}_4\text{PSW}$ (875.5) Ber. C 46.64 H 3.22 N 1.59 S 3.66 W 21.00

Gef. C 46.35 H 3.33 N 1.43 S 3.49 W 21.33

syn-[1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]dicarbonylnitrosylwolfram(I)-hexafluorophosphat (9f): 0.169 g (0.243 mmol) **7f** werden zu 0.0396 g (0.226 mmol) NOPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 bei -70°C gegeben. 6 h wird bei dieser Temp. gerührt, dann durch langsames Zutropfen von 10 ml Ether gelbes **9f** ausgefällt. Der Niederschlag wird abgefrittet, mit Ether gewaschen (2×20 ml) und 30 min bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 0.106 g (56.5%), Schmp.: ab 106°C Zers.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{NO}_4\text{PSSi}_2\text{W}$ (839.6) Ber. C 37.19 H 3.87 N 1.67 W 21.90

Gef. C 37.65 H 4.05 N 1.66 W 22.08

¹⁾ VIII. Mitteil.: L. Weber, Chem. Ber. **112**, 3828 (1979).

²⁾ L. Weber, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **111**, 1709 (1978).

³⁾ L. Weber, Chem. Ber. **112**, 99 (1979).

⁴⁾ L. Weber, unveröffentlicht.

⁵⁾ D. E. Ball und N. G. Connolly, J. Organomet. Chem. **55**, C 24 (1973), und N. G. Connolly und R. L. Kelly, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2334.

⁶⁾ M. Herberhold und L. Haumaier, J. Organomet. Chem. **160**, 101 (1978).

- ⁷⁾ F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, I. M. Paz-Andrade und H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **97**, 221 (1975), und D. L. S. Brown, J. A. Connor, C. P. De-main, M. L. Leung, J. A. Martinho-Simoes, H. A. Skinner und Mohamed T. Z. Jarani Moat-tar, ebenda **142**, 321 (1977).
- ⁸⁾ $\nu(\text{CO})$: **4a**: 1970, 1878, 1868 cm^{-1} ; **2a**: 1959, 1880 cm^{-1} (CH_2Cl_2 -Lösung).
- ⁹⁾ $\nu(\text{CO})$: 1958, 1876 cm^{-1} (CH_2Cl_2 -Lösung).
- ¹⁰⁾ B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins und J. T. Malito, *Inorg. Chem.* **16**, 3173 (1977).
- ¹¹⁾ A. M. Bond, R. Colton und J. J. Jackowski, *Inorg. Chem.* **18**, 1977 (1979).
- ¹²⁾ Kationische $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{M}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sind mit N-Donorliganden wie Tri-1-pyr-azolylmethan beschrieben: S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5118 (1970). Siehe hierzu auch Lit. ¹¹⁾.
- ¹³⁾ Zur thermischen Stabilität von $(\text{Aren})(\text{CO})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) siehe auch Lit. ⁷⁾.
Eine ähnliche Abstufung der Reaktivitäten wird für die thermische CO-Substitution in Kom-plexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})_2\text{M}]^+\text{PF}_6^-$ gefunden: R. P. Stewart, jr., und G. T. Moo-re, *Inorg. Chem.* **14**, 2699 (1975), ebenso in $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{M}\}$: H. Brunner, *J. Organo-met. Chem.* **16**, 119 (1969).
- ¹⁴⁾ L. Weber, D. Vehreschild-Yzermann, C. Krüger und G. Wollmershäuser, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- ¹⁵⁾ R. Ratcliffe und R. Rodehorst, *J. Org. Chem.* **35**, 4000 (1970).
- ¹⁶⁾ M. T. Mocella, M. S. Okamoto und E. K. Barefield, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1), 69 (1974).

[114/80]