

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XIV<sup>1)</sup> **$\pi$ -Komplexe von 1-Alkyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzolen mit Dicarbonylnitrosylchrom***Lothar Weber\** und *Roland Boese*<sup>2)</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

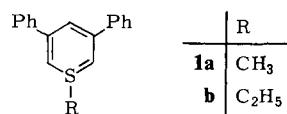
Eingegangen am 14. April 1982

Die 1-Alkyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzol-Chromkomplexe **2a – f** werden durch NOPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –70°C unter Bildung der kationischen Dicarbonylnitrosyl-Spezies **3a – f** oxidiert. Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Komplexe deuten auf gehinderte Rotation der Ringe um das (CO)<sub>2</sub>(NO)Cr<sup>+</sup>-Fragment hin. Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** zeigt, daß das Molekül im Kristall keine lokale C<sub>s</sub>-Symmetrie mehr besitzt.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XIV<sup>1)</sup> **$\pi$ -Complexes of 1-Alkyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzenes with Dicarbonylnitrosylchromium**

1-Alkyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzene chromium complexes **2a – f** are oxidized by NOPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at –70°C, yielding the cationic dicarbonylnitrosyl complexes **3a – f**. The temperature dependence of the <sup>1</sup>H NMR spectra of **3a – f** is consistent with a hindered rotation of the ring ligands. The X-ray structure analysis of **3b** shows that the molecule in the solid state possesses no local C<sub>s</sub>-symmetry.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von neutralen  $\lambda^4$ -Thiabenzolkomplexen **2** mit Tricarbonylchrom, -molybdän und -wolfram durch Abfangreaktion der thermolabilen Heterocyclen **1**<sup>1)</sup>.



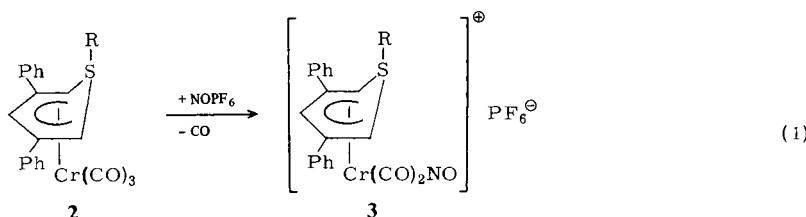
Neben den strukturellen sind auch die chemischen Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungen von Interesse. So läßt sich **2a** mit *tert*-Butyllithium an der Methylgruppe deprotonieren und die erzeugte Organolithiumverbindung mit Elektrophilen umsetzen<sup>1)</sup>. Die langwellige Lage der Carbonylbanden in **2** deutet auf eine relativ hohe Ladungsdichte im Bereich der Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe hin, so daß sich **2** als Testsubstanz für die Umsetzung mit einer Reihe von Elektrophilen anbietet.

*anti*-Konfigurierte Thiabenzoloxidkomplexe **4** ließen sich im Gegensatz zu den *syn*-Isomeren **5** nicht zu stabilen Verbindungen nitrosylieren<sup>3)</sup>.

Hier interessierte besonders die Frage, ob die *anti*-konfigurierten Thiabenzolkomplexe **2** in stabile Dicarbonylnitrosylchromkomplexe überführbar sind.

## Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **2a – f** mit überschüssigem NOPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –70 °C werden die kationischen Komplexe **3a – f** gebildet (Gleichung 1)



2,3	a	b	c	d	e	f
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -Ph	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> GeMe <sub>3</sub>

**4**

**5**

**6**

**3a – f** sind orangegelbe bis orangerote, diamagnetische und luftstabile Festkörper, die in ihren Lösungseigenschaften den 1-Alkyl-λ<sup>6</sup>-thiabenzoloxid-Derivaten **6** vergleichbar sind<sup>3)</sup> – **3f** wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pantan als Solvat mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Wie bei **6** ergeben osmometrische Molmassebestimmungen von **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Werte, die der Formelmasse ohne erkennbare Dissoziation entsprechen. Leitfähigkeitsmessungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weisen **3** wie auch **6** als schwache Elektrolyte aus (Tab. 1). Es gelang bisher nicht, stabile Molybdän- und Wolframhomologe zu **3** unter analogen Bedingungen zu synthetisieren.

## Spektren

*IR-Spektren* (Tab. 2): Die kationischen Chromkomplexe weisen erwartungsgemäß zwei starke Carbonylbanden und eine intensive Nitrosylbande auf, die endständig gebundenen Liganden entsprechen. Die konstante Lage der CO- wie auch der NO-Frequenzen in **3a – f** deutet auf ein vergleichbares Donator/Akzeptorverhalten von **1a – f** gegenüber der Cr(CO)<sub>2</sub>(NO)-Gruppe hin. Obwohl λ<sup>4</sup>-Thiabenzoole stärkere Donatoren sind als ihre entsprechenden Oxide, zeigt sich diese Eigenschaft nicht in der Lage der ν(CO)-Banden, sondern lediglich in der ν(NO)-Banden, die gegenüber denen in **6** um ca. 10–15 cm<sup>–1</sup> langwellig verschoben sind. Offenbar wird nur der NO-Ligand zum Ladungsausgleich Ring → Metall → XO (X = C, N) herangezogen. In allen Komplexen findet sich für die PF<sub>6</sub>-Valenzschwingungen eine Bande bei ca. 840 cm<sup>–1</sup>, die für das freie PF<sub>6</sub><sup>–</sup>-Ion mit lokaler O<sub>h</sub>-Symmetrie charakteristisch ist.

Tab. 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit ( $K$  und  $A$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Verbindung	$c(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$K(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$A(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
<b>3a</b>	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$13.6 \cdot 10^{-6}$	7.4
	$1.22 \cdot 10^{-6}$	$10.4 \cdot 10^{-6}$	8.5
	$9.14 \cdot 10^{-7}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	9.4
<b>3b</b>	$2.97 \cdot 10^{-6}$	$25.7 \cdot 10^{-6}$	8.7
	$1.48 \cdot 10^{-6}$	$16.0 \cdot 10^{-6}$	10.8
	$9.89 \cdot 10^{-7}$	$12.1 \cdot 10^{-6}$	12.2
<b>3c</b>	$2.61 \cdot 10^{-6}$	$23.0 \cdot 10^{-6}$	8.8
	$1.31 \cdot 10^{-6}$	$14.0 \cdot 10^{-6}$	10.7
	$8.71 \cdot 10^{-7}$	$10.5 \cdot 10^{-6}$	12.1
<b>3d</b>	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$23.6 \cdot 10^{-6}$	8.3
	$1.42 \cdot 10^{-6}$	$14.7 \cdot 10^{-6}$	10.4
	$9.46 \cdot 10^{-7}$	$11.4 \cdot 10^{-6}$	12.1
<b>3e</b>	$2.69 \cdot 10^{-6}$	$47.4 \cdot 10^{-6}$	17.6
	$1.34 \cdot 10^{-6}$	$29.3 \cdot 10^{-6}$	21.9
	$8.97 \cdot 10^{-7}$	$21.6 \cdot 10^{-6}$	24.1
<b>3f</b>	$2.22 \cdot 10^{-6}$	$26.7 \cdot 10^{-6}$	12.0
	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$16.8 \cdot 10^{-6}$	15.1
	$7.43 \cdot 10^{-7}$	$12.9 \cdot 10^{-6}$	17.4

Tab. 2. CO-, NO- und PF-Valenzschwingungen von **3a – f** in  $\text{cm}^{-1}$ 

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{PF})$	Lösungsmittel
<b>3a</b>	2064, 2016	1750	840	Nujol
<b>3a</b>	2070, 2038	1742	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3b</b>	2062, 2016	1735	840	Nujol
<b>3b</b>	2070, 2039	1740	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3c</b>	2065, 2030	1735	840	Nujol
<b>3c</b>	2070, 2038	1742	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3d</b>	2068, 2032	1720	838	Nujol
<b>3d</b>	2070, 2038	1742	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3e</b>	2050, 2024	1730	≈ 830	Nujol
<b>3e</b>	2070, 2038	1742	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3f</b>	2064, 2036	1726	≈ 836	Nujol
<b>3f</b>	2070, 2038	1740	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

An den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a – f** (Tab. 3) beobachtet man bei Raumtemperatur – neben den Signalen der Phenylprotonen und des Substituenten R – überraschend nur das Signal von 4-H; Messungen bei variabler Temperatur zeigen jedoch, daß die Nichtbeobachtbarkeit von 2-H und 6-H durch Koaleszenz zu einem sehr breiten Signal verursacht wird. Bei tiefen Temperaturen erscheinen auch diese beiden Protonen als zwei getrennte Signale, die bei  $+22^\circ\text{C}$  koaleszieren; hieraus läßt sich ableiten, daß das Molekül keine  $C_s$ -Symmetrie mehr besitzt. Der Richtungsvektor der Cr – NO-Gruppierung weist dabei jeweils auf eine der beiden  $\alpha$ -Ringpositionen hin<sup>4)</sup>. Dieser Befund wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **3b** bestätigt. Die freie Aktivierungsenthalpie

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

Vер-bindung	Temp. (°C)	$\delta$ 2-, 6-H	$\delta$ 4-H (s, 1H)	$\delta$ S - R	$\delta$ Ph
2a	22	3.14 (s, 2H) 3.10 (s, 2H)	6.66 6.58	2.03 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ) 1.00 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.22 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.40 - 7.64 (m, 10H) 7.41 - 7.63 (m, 10H)
2b	22	3.02 (s, 2H)	6.62	2.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 2.76 (m, 2H, $\text{SCH}_2$ )	7.16 - 7.54 (m, 15H)
2c	22	3.09 (s, 2H)	6.61	2.21 (m, 2H, $\text{CH}_2-$ CH=) 2.36 (m, 2H, S- $\text{CH}_2$ ) 5.16 (m, 2H, CH= $\text{CH}_2$ )	7.41 - 7.60 (m, 10H)
2d	22			5.66 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 0.15 (s, 9H, $\text{SiCH}_3$ ) 2.00 (s, 2H, $\text{SiCH}_2$ ) 0.33 (s, 9H, Ge $\text{CH}_3$ ) 2.04 (s, 2H, Ge $\text{CH}_2$ ) 2.46 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	7.40 - 7.60 (m, 10H) 7.44 - 7.68 (m, 10H)
2e	22	3.25 (s, 2H)	6.68	7.55 - 7.70 (m, 10H)	
2f	22	3.26 (s, 2H)	6.67	7.54 - 7.74 (m, 10H) 7.56 - 7.76 (m, 10H)	
3a	-30	3.74 (s, 1H) 5.00 (s, 1H)	7.25	2.52 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ) 2.52 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ) 1.19 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.78 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.57 - 7.67 (m, 10H)
3a	22	4.30 (br, 2H)	7.27	1.20 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.79 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.59 - 7.68 (m, 10H)
3a	40	4.38 (s, br, 2H)	7.28	1.21 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.18 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.58 - 7.67 (m, 10H)
3b	-50	3.64 (s, 1H) 4.92 (s, 1H)	7.18	1.23 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.83 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.56 - 7.71 (m, 10H)
3b	-20	3.68 (s, 1H) 4.90 (s, 1H)	7.20	1.26 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.84 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.57 - 7.72 (m, 10H)
3b	-10	3.66 (s, 1H, br) 4.90 (s, 1H, br)	7.20	1.26 (t, $J = 7.5$ , 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 2.86 (q, $J = 7.5$ , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.58 - 7.74 (m, 10H)
3b	5	$\approx$ 3.72 (s, 1H, br) $\approx$ 4.88 (s, 1H, br)	7.21		
3b	22	4.28 (br, 2H)	7.21		
3b	40	4.32 (s, 2H, br)	7.23		

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Temp. (°C)	δ 2-, 6-H	δ 4-H (s, 1H)	δ S - R	δ Ph
3c	-30	3.40 (s, 1H) 4.62 (s, 1H)	7.16	3.00 (s, br, 2H, CH <sub>2</sub> Ph) 3.07 (s, br, 2H, CH <sub>2</sub> S)	7.24 - 7.54 (m, 15H)
3c	22	4.04 (s, br, 2H)	unter δ Ph	3.00 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Ph) 3.14 (m, 2H, CH <sub>2</sub> S)	7.22 - 7.58 (m, 16H)
3c	40	4.08 (s, br, 2H)	unter δ Ph	3.01 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Ph) 3.15 (m, 2H, CH <sub>2</sub> S)	7.22 - 7.55 (m, 16H)
3d	-30	3.61 (s, 1H) 4.86 (s, 1H)	7.23	2.40 (q, <i>J</i> = 7, 2H, CH <sub>2</sub> -CH= ) 2.90 (t, <i>J</i> = 7, 2H, SCH <sub>2</sub> ) 5.22 - 5.28 (m, 2H, CH=CH <sub>2</sub> ) 5.72 (m, 1H, CH=CH <sub>2</sub> )	7.56 - 7.67 (m, 10H)
3d	22	4.30 (s, br, 2H)	7.27 (t, <i>J</i> = 1.5)	2.44 (q, <i>J</i> = 7, 2H, CH <sub>2</sub> -CH= ) 2.95 (t, <i>J</i> = 7, 2H, SCH <sub>2</sub> ) 5.22 - 5.28 (m, 2H, CH=CH <sub>2</sub> ) 5.76 (m, 1H, CH=CH <sub>2</sub> )	7.60 - 7.75 (m, 10H)
3d	40	4.28 (s, br, 2H)	7.24 (t, <i>J</i> = 1.5)	2.41 (q, <i>J</i> = 7, 2H, CH <sub>2</sub> -CH= ) 2.93 (t, <i>J</i> = 7, 2H, SCH <sub>2</sub> ) 5.19 - 5.25 (m, 2H, CH=CH <sub>2</sub> ) 5.72 (m, 1H, CH=CH <sub>2</sub> ) 0.22 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ) 2.33 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> )	7.54 - 7.72 (m, 10H)
3e	-30	3.81 (s, 1H) 4.98 (s, 1H)	7.28	0.22 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ) 2.39 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> ) 0.25 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ) 2.41 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> ) 2.33 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> )	7.55 - 7.68 (m, 10H)
3e	22	4.42 (s, br, 2H)	7.31	0.22 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ) 2.39 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> ) 0.25 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ) 2.41 (s, 2H, SiCH <sub>2</sub> ) 2.38 (s, 2H, GeCH <sub>2</sub> )	7.62 - 7.73 (m, 10H)
3e	40	4.43 (s, br, 2H)	7.32	0.41 (s, 9H, GeCH <sub>3</sub> ) 2.40 (s, 2H, GeCH <sub>2</sub> )	7.60 - 7.72 (m, 10H)
3f	-30	3.83 (s, 1H) 4.97 (s, 1H)	7.29	0.41 (s, 9H, GeCH <sub>3</sub> ) 2.38 (s, 2H, GeCH <sub>2</sub> )	7.60 - 7.70 (s, 10H)
3f	22	4.41 (s, br, 2H)	7.31	0.41 (s, 9H, GeCH <sub>3</sub> ) 2.40 (s, 2H, GeCH <sub>2</sub> )	7.57 - 7.70 (m, 10H)
3f	40	4.43 (s, br, 2H)	7.31	0.42 (s, 9H, GeCH <sub>3</sub> ) 2.42 (s, 2H, GeCH <sub>2</sub> )	7.55 - 7.74 (m, 10H)

a) In ppm, TMS intern, *J* in Hz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung.

$\Delta G^\ddagger$  der Rotation von **1b** in **3b** lässt sich für die Koaleszenztemperatur zu  $13.5 \pm 0.3$  kcal/mol abschätzen. Auch in **6b** ( $R = C_2H_5$ ) ist die Rotation des Thiabenzol-1-oxid-Liganden gehindert, doch ist hier  $\Delta G^\ddagger$  bei der Koaleszenztemperatur  $T_K = -40 \pm 5^\circ\text{C}$  mit  $10.9 \pm 0.3$  kcal/mol deutlich geringer.

Die Komplexierung des kationischen  $[(CO)_2(NO)Cr]^+$ -Fragments an das Thiabenzol-Gerüst bewirkt im Vergleich zu den entsprechenden Tricarbonyl-Komplexen Tieffeldverschiebungen von 1.02 bis 1.21 ppm für die Ringprotonen 2-, 6-H und 0.60 bis 0.66 ppm für 4-H. Die zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen Protonen der Seitenkette werden um 0.36 bis 0.62 ppm entschirmt.

### Röntgenstrukturanalyse von **3b**\*)

Röntgenstrukturuntersuchungen an kationischen Dicarbonylnitrosylchromkomplexen, die als weitere Liganden cyclische 6 $\pi$ -Elektronensysteme tragen, sind uns bisher nicht bekannt. Daneben sollte die Röntgenstrukturanalyse die Befunde der Tieftemperatur-NMR-Spektren erhärten. Kristalle von **3b** wurden aus  $CH_2Cl_2$ /Ether gezüchtet. Ein orangefarbener Kristall der Abmessungen  $0.025 \times 0.025 \times 0.015$  cm wurde zusammen mit etwas Methylenchlorid in einer Glaskapillare auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer zur Messung gebracht. Zur Zellbestimmung und Datensammlung nach der  $\omega$ -scan-Methode diente das Nicolet R 3-Programm. Für eine empirische Absorptionskorrektur wurden 8 Reflexe, verteilt über den  $2\Theta$ -Bereich in  $10^\circ$ -Schritten des Azimuth-Winkels vermessen. Nach den Intensitäten dieser Messung konnte ein Ellipsoid der Kristallform angenähert werden, dessen Parameter der Absorptionskorrektur des gesamten Datensatzes diente. Die Intensitäten von drei Referenzreflexen, die nach jeweils 100 Reflexen vermessen wurden, zeigten keine signifikanten Veränderungen. Die Strukturlösung nach direkten Methoden und Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode erfolgte mit SHELXTL-Programmen auf einer NOVA 3/12 (Data General).

*Kristall- und Meßdaten:* Raumgruppe  $C 2/c$ ;  $Z = 8$ ;  $a(\text{pm}) = 2134(1)$ ;  $b(\text{pm}) = 1850(2)$ ;  $c(\text{pm}) = 1615(1)$ ;  $\beta(\text{°}) = 118.90(3)$ ;  $V(\text{pm} \cdot 10^3) = 5.581(5)$ ;  $D_c(\text{g/cm}^3) = 1.53$ ; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator;  $\mu(\text{cm}^{-1}) = 7.84$ ;  $F_{000} = 2607.7$ ; Zahl der gemessenen, unabhängigen Reflexe = 5409; Zahl der beobachteten Reflexe ( $I/\sigma(I) \geq 4$ ) = 3388; Scanbreite in  $\omega(\text{°}) = 0.9$ ; Scanbereich in  $2\Theta(\text{°}) = 2.5 - 50$ ; Meßzeit variabel ( $^\circ/\text{min}$ ) = 1.5 – 15 (Minimum bei  $I < 150$  counts/s, Maximum bei  $I > 2500$  counts/s); Meßzeit Peak:Untergrund = 1:1; maximale Restelektronendichte ( $e/\text{\AA}^3$ ) = 0.77;  $R = 0.076$ ;  $R_w = 0.069$ ;  $R = \sum(|F_o - F_c|)/\sum|F_o|$ ;  $R_w = \sum((|F_o - F_c|)/\sigma_F)/\sum(|F_o/\sigma_F|)$ .

Die Phenylringe wurden als starre Gruppen mit einem festen C – C-Abstand von 139.5 pm und einem C – H-Abstand von 96 pm verfeinert, ebenso die Lageparameter der Wasserstoffatome der Ethylgruppe. Die Wasserstoffatomlagen am Ring konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden, der gemeinsam variierte C – H-Abstand verfeinert auf 88(3) pm. Der einheitliche isotrope Temperaturfaktor für die Phenylwasserstoffatome betrug  $U = 0.090(5)$ , für die Ethylwasserstoffatome  $U = 0.10(1)$  und für die Ringwasserstoffatome  $U = 0.041(7)$ .

Ein Chloratom des im Kristallgitter eingebauten Methylenchlorids ist ungeordnet. Bei festen Temperaturfaktoren wurden zunächst die Besetzungs faktoren der ungeordneten Chloratome ermittelt, die sich zu 1 ergänzen sollten. Mit den Besetzungs faktoren

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50179, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

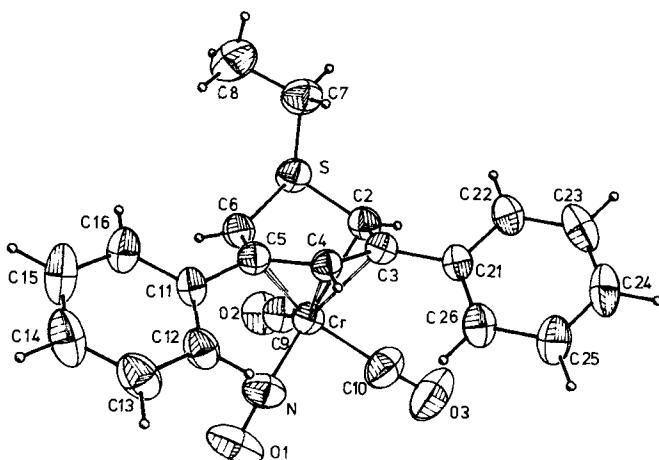
von 0.4 für Cl(2) und 0.6 für Cl(2') konnten für folgende Verfeinerungscyclen die Temperaturfaktoren wieder freigegeben werden.

Die Elementarzelle enthält 8 Ionenpaare, wobei sich die chiralen Kationen in 4 Enantiomerenpaare untergliedern. Weiterhin befinden sich 8 Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvat in der Elementarzelle, ohne jedoch an das Kation oder Anion koordiniert zu sein.

Die Geometrie des komplexierten Rings in **3b** ähnelt der von **1a** in **2a** weitgehend<sup>1)</sup>. Die Ebenen der Ringkohlenstoffatome C(2)–C(6) und C(2)–S–C(6) bilden einen Interplanarwinkel von 140.5°. Das Chromatom liegt um 167.9 pm unter der Ebene durch die 5 Ringkohlenstoffatome, der Schwefel um 76.8 pm über dieser Ebene. Der Cr–S-Abstand von 289.8 pm schließt eine Bindung zwischen diesen Atomen aus. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den Ringkohlenstoffatomen

Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  von **3b** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cr	0.14795(4)	0.34353(4)	0.66177(6)	0.0571(5)	0.0569(5)	0.0614(6)	0.0010(5)	0.0295(5)	0.0065(4)
S	0.10071(8)	0.43572(8)	0.49691(11)	0.0576(9)	0.0628(9)	0.0680(10)	0.0122(7)	0.0201(8)	0.0137(7)
C(2)	0.0962(2)	0.3424(2)	0.5063(3)	0.051(3)	0.066(3)	0.056(3)	-0.000(3)	0.017(3)	0.002(3)
C(3)	0.1575(3)	0.2990(3)	0.5394(4)	0.047(3)	0.053(3)	0.055(3)	0.002(3)	0.025(3)	0.007(2)
C(4)	0.2235(2)	0.3268(2)	0.6059(3)	0.047(3)	0.045(3)	0.051(3)	0.001(2)	0.020(3)	0.005(2)
C(5)	0.2323(3)	0.3968(3)	0.6440(3)	0.051(3)	0.051(3)	0.056(3)	0.003(3)	0.020(3)	0.006(3)
C(6)	0.1731(3)	0.4436(3)	0.6115(4)	0.070(4)	0.057(4)	0.065(4)	-0.005(3)	0.037(3)	0.004(3)
C(7)	0.1345(4)	0.4502(4)	0.4141(5)	0.089(5)	0.082(5)	0.077(5)	0.018(4)	0.032(4)	0.011(4)
C(8)	0.1623(4)	0.5250(4)	0.4231(6)	0.117(6)	0.091(6)	0.122(7)	0.028(5)	0.055(5)	0.009(5)
C(9)	0.0715(3)	0.3951(3)	0.6631(4)	0.067(4)	0.082(4)	0.085(5)	0.002(4)	0.041(4)	0.012(3)
C(10)	0.1070(4)	0.2548(4)	0.6626(5)	0.148(7)	0.066(4)	0.133(7)	-0.000(5)	0.108(6)	0.010(5)
C(11)	0.3028(2)	0.4216(2)	0.7234(3)	0.050(3)	0.054(3)	0.061(4)	-0.014(3)	0.022(3)	-0.001(3)
C(12)	0.3500(2)	0.3716(2)	0.7886(3)	0.052(3)	0.074(4)	0.061(4)	-0.009(3)	0.016(3)	0.005(3)
C(13)	0.4171(2)	0.3942(2)	0.8593(3)	0.069(4)	0.097(5)	0.069(4)	-0.008(4)	0.015(4)	0.019(4)
C(14)	0.4370(2)	0.4667(2)	0.8649(3)	0.076(5)	0.109(6)	0.102(6)	-0.040(5)	0.019(4)	-0.033(5)
C(15)	0.3898(2)	0.5166(2)	0.7997(3)	0.083(5)	0.074(5)	0.147(7)	-0.043(5)	0.045(5)	-0.024(4)
C(16)	0.3227(2)	0.4940(2)	0.7290(3)	0.073(4)	0.056(4)	0.093(5)	-0.014(3)	0.034(4)	-0.004(3)
C(21)	0.1499(2)	0.2220(2)	0.5089(2)	0.044(3)	0.057(3)	0.059(4)	-0.009(3)	0.024(3)	-0.002(3)
C(22)	0.1028(2)	0.2043(2)	0.4147(2)	0.063(4)	0.077(4)	0.067(4)	-0.018(3)	0.023(3)	-0.011(3)
C(23)	0.0950(2)	0.1324(2)	0.3851(2)	0.069(3)	0.116(6)	0.078(5)	-0.045(4)	0.036(4)	-0.019(4)
C(24)	0.1343(2)	0.0782(2)	0.4496(2)	0.085(5)	0.071(4)	0.127(7)	-0.046(4)	0.069(5)	-0.019(4)
C(25)	0.1814(2)	0.0959(2)	0.5438(2)	0.074(4)	0.065(4)	0.110(6)	-0.020(4)	0.043(4)	0.002(3)
C(26)	0.1891(2)	0.1678(2)	0.5734(2)	0.053(3)	0.066(4)	0.087(5)	-0.018(3)	0.033(3)	0.005(3)
O(1)	0.2333(3)	0.3364(3)	0.8639(3)	0.125(4)	0.186(5)	0.060(3)	0.017(3)	0.034(3)	0.050(4)
O(2)	0.0292(2)	0.4281(2)	0.6682(3)	0.091(3)	0.115(4)	0.129(4)	0.000(3)	0.065(3)	0.025(3)
O(3)	0.0786(4)	0.2004(3)	0.6585(5)	0.217(6)	0.072(3)	0.228(7)	0.001(4)	0.167(6)	-0.002(4)
N	0.1986(2)	0.3409(3)	0.7812(3)	0.081(3)	0.097(4)	0.072(4)	0.012(3)	0.038(3)	0.020(3)
H(2)	0.0555(13)	0.3186(17)	0.4775(23)	0.041(7)					
H(4)	0.2603(14)	0.2973(16)	0.6301(24)	0.041(7)					
H(6)	0.1743(22)	0.4819(16)	0.6445(25)	0.041(7)					
P	0.11794(9)	0.35405(8)	0.17288(13)	0.0690(11)	0.0655(10)	0.0780(12)	0.0090(9)	0.0081(10)-0.0008(9)	
F(1)	0.1645(2)	0.4196(2)	0.2369(2)	0.119(3)	0.100(3)	0.085(3)	0.009(2)	0.019(2)	-0.046(2)
F(2)	0.0926(3)	0.3999(2)	0.0827(3)	0.257(5)	0.115(3)	0.071(3)	0.022(3)	0.019(3)	-0.061(4)
F(3)	0.0721(2)	0.2896(2)	0.1090(3)	0.082(2)	0.074(2)	0.144(4)	-0.028(2)	0.013(3)	-0.001(2)
F(4)	0.1396(2)	0.3102(2)	0.2667(3)	0.128(3)	0.096(3)	0.111(3)	0.031(2)	0.025(3)	-0.009(2)
F(5)	0.0504(2)	0.3832(3)	0.1789(3)	0.095(3)	0.152(4)	0.126(4)	-0.045(3)	0.006(3)	0.018(3)
F(6)	0.1842(2)	0.3212(3)	0.1733(4)	0.085(3)	0.272(6)	0.175(5)	-0.084(5)	0.065(3)	-0.018(4)
C	0.1317(6)	0.7799(6)	0.4510(7)	0.221(10)	0.176(9)	0.101(7)	-0.018(7)	0.013(7)	-0.100(8)
C1(1)	0.0790(2)	0.7195(2)	0.3709(2)	0.203(3)	0.183(3)	0.218(3)	-0.028(2)	0.117(3)	-0.026(2)
C1(2)	0.1739(4)	0.8361(4)	0.4064(5)	0.255(8)	0.186(7)	0.106(5)	-0.014(5)	0.032(5)	-0.083(6)
C1(2#)	0.1036(4)	0.8694(2)	0.4060(4)	0.412(9)	0.117(3)	0.210(6)	-0.004(4)	0.164(7)	-0.022(5)

Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** (Kation)

Tab. 5. Bindungsabstände und Winkel von **3b**  
(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte)

Abstände (pm)	Winkel (°)
Cr - S	289.8
Cr - N	169.4(5)
Cr - C(9)	190.1(7)
Cr - C(10)	186.2(8)
Cr - C(2)	219.8(5)
Cr - C(3)	224.0(6)
Cr - C(4)	222.3(6)
Cr - C(5)	219.3(6)
Cr - C(6)	210.9(6)
S - C(2)	173.9(5)
S - C(6)	174.9(5)
S - C(7)	182.3(9)
C(7) - C(8)	148.5(10)
O(1) - N	117.2(6)
O(2) - C(9)	112.7(9)
O(3) - C(10)	115.8(10)
C(2) - C(3)	140.3(6)
C(3) - C(4)	139.3(5)
C(3) - C(21)	148.7(6)
C(4) - C(5)	140.5(6)
C(5) - C(6)	140.8(8)
C(5) - C(11)	150.0(5)
C(11) - C(16) (av)	139.5(0)
C(21) - C(26) (av)	139.5(0)
P - (F(1)-F(6))(av)	156.7
Cr - N - O(1)	177.4(5)
Cr - C(9) - O(2)	175.8(5)
Cr - C(10) - O(3)	176.5(6)
C(2) - S - C(6)	92.8(2)
C(7) - S - C(6)	105.5(3)
C(7) - S - C(2)	107.5(3)
S - C(2) - C(3)	121.3(3)
C(2) - C(3) - C(4)	119.5(4)
C(2) - C(3) - C(21)	119.2(4)
C(4) - C(3) - C(21)	121.1(4)
C(3) - C(4) - C(5)	123.2(4)
C(4) - C(5) - C(6)	119.8(4)
C(4) - C(5) - C(11)	121.4(4)
C(5) - C(5) - C(11)	118.7(4)
C(5) - C(6) - S	121.2(5)
N - Cr - C(9)	94.6(3)
N - Cr - C(10)	90.6(3)
C(9) - Cr - C(10)	91.8(3)
C(7) - S - C(8)	110.3(6)
C(11) - C(16) (av)	120.0(0)
C(21) - C(26) (av)	120.0(0)

(218.9(6) – 224.0(6) pm) entsprechen denen in **2a**. Die Verlängerung des Richtungsvektors der CrNO-Bindungen weisen auf die  $\alpha$ -Positionen C(2) oder C(6) des Thiabenzols hin, wie schon aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten vermutet wurde. Der Cr – N-Abstand (169.4(5) pm) fällt in den Bereich bekannter Werte: 163(1) pm in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{NO})(\text{NMe}_2)]_2$ <sup>5)</sup> bis 172(1) pm in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{NCO})$ <sup>6)</sup>. Der Cr – C(10)-Abstand (186.2(8) pm) ist signifikant kürzer als Cr – C(9) (190.1(7) pm). Diese Bindungsverkürzung steht in Einklang mit der erwarteten stärkeren Rückbindung zu der Carbonylgruppe in *trans*-Stellung zu den elektronenreichen  $\alpha$ -Ringpositionen. Der Cr – N – O-

Winkel von  $177.4(5)^\circ$  stimmt mit dem  $\text{NO}^+$ -Formalismus typischer linearer  $M - N - O$ -Verknüpfungen überein.

Atomkoordinaten und Temperaturparameter von **3b** werden in Tab. 4, die Bindungsabstände und Winkel in Tab. 5 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des Kations von **3b**.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln, wobei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach *Ratcliffe* et al.<sup>7)</sup> vorbehandelt und über Molekularsieb aufbewahrt wurde. Die Darstellung der Komplexe **2** wurde bereits beschrieben<sup>1)</sup>. Nitrosylhexafluorophosphat wurde im Handel bezogen und vor Gebrauch 36 h im Hochvakuum bei  $50^\circ\text{C}$  von flüchtigen Verunreinigungen befreit<sup>8)</sup>.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 60 und Varian XL 200. – Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

*anti-Dicarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzol)nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3a):* Zu einer Suspension von 0.200 g (1.14 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$  werden 0.200 g (0.50 mmol) **2a** gegeben und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird abgefiltert und aus dem Filtrat bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 100 ml Ether 0.180 g orangefarbenes **3a** gefällt, dem hartnäckig Ether anhaftet. Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether und Trocknen i. Vak. ergeben 0.160 g (58.4%) reines **3a**. Schmp.: ab  $140^\circ\text{C}$  Zers.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrF}_6\text{NO}_3\text{PS}$  (547.4) Ber. C 43.88 H 2.94 Cr 9.50 N 2.57  
Gef. C 43.69 H 3.03 Cr 9.35 N 2.59  
Molmasse 510 (osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

*anti-Dicarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzol)nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3b):* Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 0.836 g (2.02 mmol) **2b** und 0.530 g (3.03 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.754 g (66.5%) orangefarbenes **3b** erhalten. Schmp.: ab  $120^\circ\text{C}$  Zers.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrF}_6\text{NO}_3\text{PS}$  (561.4) Ber. C 44.93 H 3.23 Cr 9.26 N 2.50  
Gef. C 44.69 H 3.25 Cr 9.12 N 2.53  
Molmasse 542 (osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

*anti-Dicarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)- $\lambda^4$ -thiabenzol]nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3c):* Die Darstellung und Reinigung erfolgt analog zu **3a**. Aus 0.200 g (0.41 mmol) **2c** und 0.175 g (1.00 mmol)  $\text{NOPF}_6$  werden 0.187 g (71.5%) orangegelbes **3c** gewonnen. Schmp.: ab  $127^\circ\text{C}$  Zers.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{CrF}_6\text{NO}_3\text{PS}$  (637.5) Ber. C 50.87 H 3.50 Cr 8.16 N 2.20  
Gef. C 50.49 H 3.54 Cr 7.99 N 2.19  
Molmasse 595 (osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

*anti-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenyl- $\lambda^4$ -thiabenzol]dicarbonylnitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3d):* Die Darstellung und Reinigung erfolgt analog zu **3a**. Aus 0.300 g (0.68 mmol) **2d** und 0.228 g (1.30 mmol)  $\text{NOPF}_6$  werden 0.336 g (84.1%) orangefarbenes **3d** erhalten. Schmp.: ab  $117^\circ\text{C}$  Zers.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CrF}_6\text{NO}_3\text{PS}$  (587.4) Ber. C 47.03 H 3.44 Cr 8.85 N 2.38  
Gef. C 46.51 H 3.60 Cr 8.50 N 2.23  
Molmasse 575 (osmometr. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

*anti-Dicarbonyl{3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]- $\lambda^4$ -thiabenzol}nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3e):* Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 0.236 g (0.50 mmol) **2e** und 0.175 g (1.00 mmol) NOPF<sub>6</sub> 0.155 g (50.0%) orangegelbes **3e** gewonnen. Schmp.: ab 134 °C Zers.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>CrF<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>PSSi (619.6) Ber. C 44.58 H 3.92 Cr 8.40 N 2.26  
Gef. C 43.90 H 3.84 Cr 8.09 N 2.18  
Molmasse 706 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

*anti-Dicarbonyl{3,5-diphenyl-1-[(trimethylgermyl)methyl]- $\lambda^4$ -thiabenzol}nitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (3f):* Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 0.363 g (0.70 mmol) **2f** und 0.175 g (1.00 mmol) NOPF<sub>6</sub> 0.282 g (53.8%) orangegelbes **3f** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Schmp.: ab 110 °C Zers.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>CrF<sub>6</sub>GeNO<sub>3</sub>PS · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (749.0) Ber. C 38.49 H 3.50 Cl 9.47 Cr 6.94 N 1.87  
Gef. C 38.62 H 3.59 Cl 9.25 Cr 7.03 N 2.06  
Molmasse 737 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: L. Weber und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 1775 (1982).

<sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

<sup>3)</sup> L. Weber, Chem. Ber. **114**, 1 (1981).

<sup>4)</sup> A. G. Hortmann, R. L. Harris und J. A. Miles, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6119 (1974).

<sup>5)</sup> M. A. Bush und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A **1970**, 611.

<sup>6)</sup> M. A. Bush und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A **1970**, 605.

<sup>7)</sup> R. Ratcliffe und R. Rodehorst, J. Org. Chem. **35**, 4000 (1970).

<sup>8)</sup> M. T. Mocella, M. S. Okamoto und E. K. Barefield, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **4** (1), 69 (1974).

[118/82]