

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XXI¹⁾ **η^3, σ -Schwefel-Doppelylid-Komplexe durch *endo*-Hydridaddition an kationische (Thiabenzol-1-oxid)chrom-Komplexe**

Lothar Weber* und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 9. April 1984

Die kationischen (Thiabenzol-1-oxid)chrom-Komplexe **2a–d** reagieren mit $\text{Li}[\text{BXEt}_3]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) zu den neuartigen Schwefel-Doppelylid-Komplexen **3a–d** bzw. $[\text{D}_1]\text{-3a–d}$. Die Hydridaddition an den Ring erfolgt von der Seite des Metalls und ist damit ein weiteres Beispiel für den sehr seltenen Typ der *endo*-Addition von Nucleophilen am Kohlenwasserstoffring-Liganden. **3a–d** sind gemäß ihrer ^1H -NMR-Daten Gemische aus zwei Rotameren. Die Struktur des einen Isomeren von **3d** wurde röntgenanalytisch aufgeklärt.

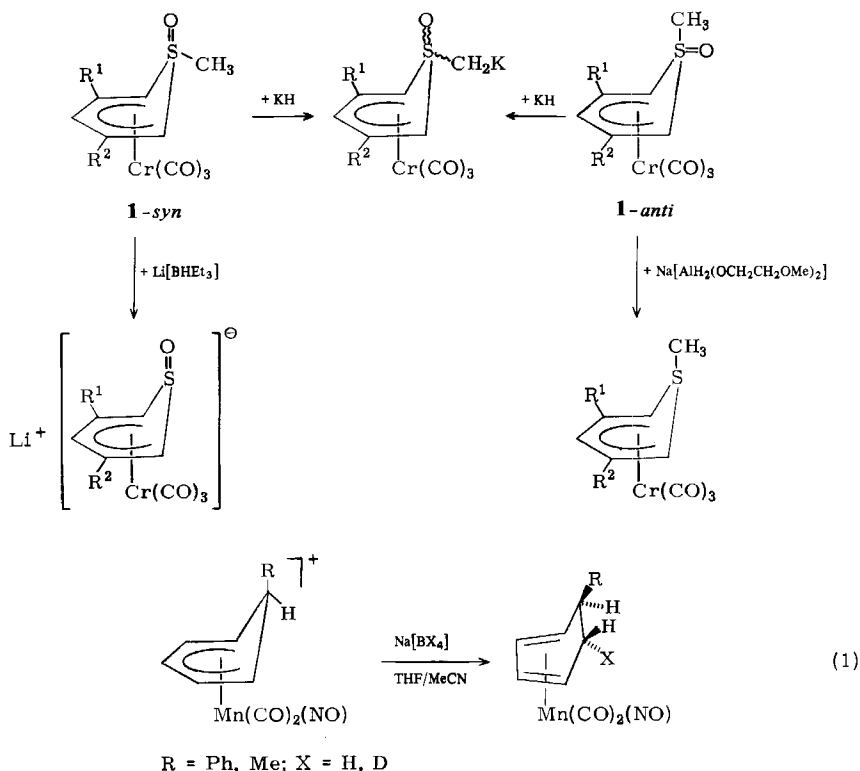
Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XXI¹⁾ **η^3, σ -Sulfur Double-Ylide Complexes by *endo*-Hydride Addition to Cationic (Thiabenzene 1-oxide)chromium Complexes**

The cationic (thiabenzene 1-oxide)chromium complexes **2a–d** react with $\text{Li}[\text{BXEt}_3]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) to yield the novel sulfur double-ylide complexes **3a–d** and $[\text{D}_1]\text{-3a–d}$, respectively. The hydride addition to the ring ligands proceeds from the face close to the metal. This is another example of the rare type of nucleophilic *endo*-addition to hydrocarbon ligands. From ^1H NMR evidence it is clear that complexes **3a–d** are mixtures of two different rotamers. The molecular structure of one of the isomers of **3d** has been elucidated by X-ray analysis.

Die Thiabenzol-1-oxid-Komplexe **1-syn** und **1-anti**²⁾ reagieren in mehrfacher Weise mit Metallhydriden. Sie werden von KH an der $\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe deprotoniert, wobei die dabei erzeugte kaliumorganische Spezies durch Reaktion mit CH_3I , Allylbromid und Benzylbromid nachgewiesen wird³⁾. Die $\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe an **1-syn** wird von dem kräftigen Nucleophil $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ unter Bildung anionischer Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexe abgelöst⁴⁾, während die Reduktion der *anti*-konfigurierten Isomeren **1-anti** mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ λ^4 -Thiabenzol-Komplexe liefert⁵⁾.

endo-Additionen von Nucleophilen an cyclische Kohlenwasserstoff-Liganden sind selten⁶⁾. In einigen Fällen wird das Nucleophil erst an das Metall koordiniert und tritt dann an den Ring⁷⁾. Auch lassen sich bisweilen *exo*-Additionsprodukte unter äquilibrierenden Bedingungen in die thermodynamisch stabileren *endo*-Isomeren überführen⁸⁾. Ähnliches gilt für Hydridadditionen, die Isomerengemische liefern, wobei jedoch die *exo*-Produkte bevorzugt entstehen⁹⁾. Bisher existieren zwei Berichte über kinetisch kontrollierte stereospezifisch verlaufende *endo*-Hydrid(Deuterid)-Additionen (Gl. 1)¹⁰⁾.

Schema 1. Reaktionsweisen von Thiabenzoloxid-Komplexen mit Nucleophilen



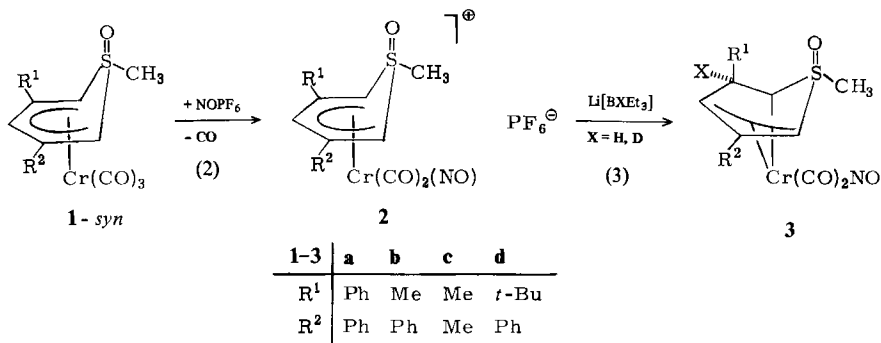
Uns interessierte die Frage, ob Hydridadditionen auch am C₅-Gerüst eines Thiabenzol-1-oxid-Liganden in kationischen Komplexen des Typs **2** möglich sind.

Die Verbindungen **2** sind aus **1-syn** und NOPF₆ in Ether bei 0°C leicht zugänglich (Gl. 2)¹¹⁾.

Suspensionen von **2** in Ether reagieren bei 0°C rasch mit Li[BHEt₃] bzw. Li[BDEt₃] zu braunen Lösungen, aus denen auf chromatographischem Weg die gelben neutralen Verbindungen **3** als im festen Zustand luftstabile Kristalle isoliert werden¹²⁾. Die elementaranalytischen, spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Daten beweisen die *endo*-Hydridaddition an der Ringposition C-3. Es ist dies ein weiteres Beispiel für diesen seltenen Reaktionstyp (Gl. 3).

Aus ¹³C-NMR-Daten von Thiabenzol-1-oxiden und deren Übergangsmetallkomplexen **1** und **2** ist belegt, daß sich in der 3,5-Stellung die geringste Elektronendichte der Ringe befindet. Durch die *endo*-Hydridaddition wird aus dem Thiabenzol-1-oxid-Liganden ein Doppelylid des Schwefels, bei dem eine η¹-Alkyld- und eine η³-Allyld-Einheit über ein Sulfoniumzentrum verknüpft sind. Eine solche Ligandanordnung ist neuartig. Im Gegensatz zur Koordinationschemie der Phosphorylide, wo zahlreiche Mehrfachylid-Liganden beschrieben und auch strukturell gut charakterisiert sind, kennt man beim Schwefel bislang nur die Doppelylid-Liganden [(CH₂)₂S(O)CH₃][⊖]¹³⁾

und $[(CH_2)_2SCH_3]^\ominus$ ¹⁴⁾. Kürzlich wurde über die Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes $[CH_3C(S)CHC(S)CH_3][CH_3S(O)(CH_2)_2Ni]$ berichtet¹⁵⁾.



Die Komplexe **2** sind gelbe bis orangerote, diamagnetische, luftstabile Verbindungen, die sich in Nitromethan gut, in CH_2Cl_2 mäßig und in weniger polaren Lösungsmitteln nicht lösen. Der ionische Aufbau dieser Verbindungsklasse wurde für **2a** exemplarisch bewiesen¹¹⁾. Die diamagnetischen gelben Doppelylid-Komplexe **3** sind kurzzeitig luftstabil und lösen sich gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Im Massenspektrum werden die Molekül-Ionen als Peaks mit den jeweils höchsten *m/e*-Werten registriert.

Spektren

In den *IR-Spektren* (CH_2Cl_2 -Lösung) sämtlicher Komplexe **2**, **3a–d** beweisen zwei scharfe starke Banden im $\nu(CO)$ - und eine starke Bande im $\nu(NO)$ -Bereich das Vorliegen von intakten $Cr(CO)_2(NO)$ -Bausteinen der lokalen C_s -Symmetrie (Tab. 1). Aus der Lage der $\nu(NO)$ -Banden ist ersichtlich, daß der Doppelylid-Ligand in **3a–d** ein kräftiger Donor ist, dessen σ -Donor-/ π -Acceptorverhältnis dem von ($\eta^5-C_5H_5$) in $(C_5H_5)Cr(CO)_2(NO)$ [$\nu(CO)$ 2020, 1946, $\nu(NO)$ 1695 cm^{-1} (CH_2Cl_2)] an die Seite gestellt werden kann. Auch im Bereich der $S=O$ -Valenzschwingungen zeigen die Verbindungsklassen **2** und **3** deutliche Unterschiede. In den Kationen von **2a–d** treten die $\nu(S=O)$ -Banden der Oxosulfoniumzentren im Bereich von 1215–1232 cm^{-1} auf und liegen damit um 23–52 cm^{-1} kurzwelliger als in den neutralen Verbindungen **1a–d**. Die $\nu(S=O)$ -Absorptionen in **3a–d** (1152–1171 cm^{-1}) liegen zwischen den entsprechen-

Tab. 1. $\nu(CO)$ -, $\nu(NO)$ - und $\nu(S=O)$ -Banden der Komplexe **2**, **3a–d** in cm^{-1}

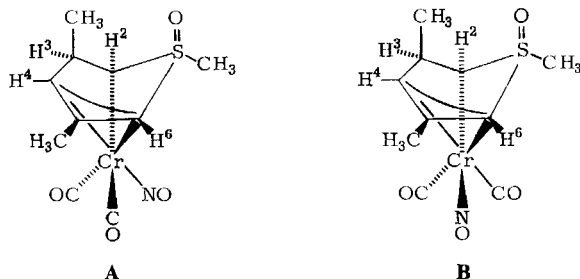
Verb.	$\nu(CO)^a$	$\nu(NO)^a$	$\nu(S=O)^b$	Verb.	$\nu(CO)^a$	$\nu(NO)^a$	$\nu(S=O)^b$
2a	2069, 2034	1756	1218	3a	2018, 1945	1681	1171 m
2b	2068, 2033	1750	1215	3b	2015, 1940	1678	1162 m
2c	2068, 2028	1747	1232	3c	2010, 1935	1673	1156 m, 1150 Sch
2d	2072, 2038	1749	1224	3d	2015, 1942	1678	1152 m

a) CH_2Cl_2 -Lösung. – b) Nujol.

den Werten in **1a–d** ($1180\text{--}1192\text{ cm}^{-1}$) und denen der freien Thiabenzol-1-oxid-Ringe ($1135\text{--}1157\text{ cm}^{-1}$).

^1H -NMR-Spektren: Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3** zeigen bei $+22^\circ\text{C}$ breite Signale und wurden deshalb auch bei -30°C registriert. Exemplarisch für diese Verbindungsklassen sollen hier nur die Spektren von **3c** und $[\text{D}_1]\text{-3c}$ im Detail diskutiert werden (s. Tab. 2). Ein Dublett für die Methylgruppe an C-3 ($\delta = 1.06$, $J = 6\text{ Hz}$, $T = +22^\circ\text{C}$) beweist die Hydridaddition an dieser Ringposition. Bei $T = -30^\circ\text{C}$ tritt neben diesem Signal ein weiteres, intensitätsschwaches Dublett auf, das wir einem zweiten Isomeren **B** zuordnen. Für die Methylgruppe an C-5 werden bei -30°C zwei Singulets bei $\delta = 1.79$ (**A**) und 1.87 (**B**) im Verhältnis 3:1 registriert. Ein Pseudosextett bei $\delta = 2.96$ ($J = 6\text{ Hz}$) ist dem an C-3 addierten Wasserstoff in beiden Isomeren zuzuordnen. Das in der *endo*-Position befindliche 3-H koppelt mit den Methylprotonen wie auch mit 2-H und 4-H in ähnlicher Weise. Beim Einstrahlen in das Dublett der Methylprotonen an C-3 vereinfacht sich dieses Signal zu einem Pseudotriplett, während es im deuterierten Derivat $[\text{D}_1]\text{-3c}$ nicht auftritt. Bei -30°C absorbiert 4-H als Dublett ($J = 5\text{ Hz}$) in **A** bei 4.43 ppm und in **B** bei 3.77 ppm . Die Entkopplung von 3-H sowie die Deuterierung an C-3 vereinfachen diese Signale zu Singulets. Das breite Dublett für 6-H bei $+22^\circ\text{C}$ wird bei -30°C zu zwei scharfen Dubletts ($J = 5\text{ Hz}$) bei $\delta = 4.89$ (**A**) und $\delta = 4.96$ (**B**) aufgelöst. 6-H ist durch Kopplung mit 2-H aufgespalten. Für 2-H werden Pseudotriplets bei $\delta = 1.81$ (**A**) und 2.75 ($J = 5\text{ Hz}$) (**B**) registriert. Die Einstrahlung in 6-H wie auch die Deuterierung an C-3 vereinfachen diese Signale zu Dubletts ($J = 5\text{ Hz}$).

Wir erklären das Auftreten breiter Signale bei $+22^\circ\text{C}$ sowie das Vorliegen zweier Isomere mit der gehinderten Rotation des Ringliganden um das $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Fragment. Die vorliegenden Daten sind mit den Strukturen **A** und **B** vereinbar.



Durch die verschiedene Stellung des NO-Liganden in **A** und **B** sollten die Wasserstoffatome an C-2, C-4 und C-6 am deutlichsten beeinflusst werden, wobei die *trans*-ständige NO-Funktion das entsprechende Protonensignal stärker entschirmt als die schwächere π -Säure CO. Demgemäß absorbiert 4-H in **A** bei um 0.66 ppm tieferem Feld als in **B**. 2-H ist in **B** um 0.94 ppm gegenüber **A** tieffeldverschoben. Weniger deutlich fällt der Unterschied für 6-H ($\Delta\delta = 0.07\text{ ppm}$) aus, dem immer ein CO-Ligand gegenübersteht.

Für die Komplexe **3a, b** und **d** sind ähnliche Phänomene zu diskutieren (s. Tab. 2). Dabei lassen sich folgende Isomerenverhältnisse **A**:**B** abschätzen: **3a**: 10:1; **3b**: 8:1; **3d**: 3:1.

Tab. 2. ^1H -NMR-Resonanzen der Komplexe **3a–d** (bzw. ihrer Isomeren **A** und **B**) sowie der deuterierten Derivate $[D_1]\text{--}3\text{a--d}$

Verb.	Temp. (°C)	2-H	3-H	4-H	6-H	SCH_3 (s, 3H)	sonstige Signale
$\text{3a}(\Delta)$	+22	2,44 (s, br, 1H)	4,41 (t, $J=6$, 1H)	5,00 (s, br, 1H)	5,41 (d, $J=4$, 1H)	3,45	7,2 – 7,6 (m, 10H, Ph)
$\text{3a}(\Delta)$	-30	2,46 (s, br)	$\text{3a}(\Delta)$ -30 3,38 (Sch)	5,02 (d, $J=6$)	5,43 (d, $J=4$)	$\text{3a}(\Delta)$ -30 3,46	$\text{3a}(\Delta)$ -30 7,2 – 7,6 (m, 10H, Ph)
$\text{3a}(\Delta)$	-30	4,40		4,40	5,47 (d, $J=4$)		
$[D_1]\text{--}3\text{a}$	+22	2,40 (s, br, 1H)		4,96 (s, br, 1H)	5,37 (d, $J=4$, 1H)	3,46	7,2 – 7,6 (m, 10H, Ph)
$[D_1]\text{--}3\text{a}$	-30	2,46 (s)		5,00 (s)	5,42 (d, $J=4$)	$[D_1]\text{--}3\text{a}$ -30 3,40	$[D_1]\text{--}3\text{a}$ -30 7,2 – 7,6 (m, 10H, Ph)
$[D_1]\text{--}3\text{a}$	-30	3,36 (Sch)		4,42 (s)	5,49 (Sch)		
$\text{3b}(\Delta)$	+22	1,94 (s, br)	$\text{3b}(\Delta)$ +22 2,82 (s, br)	4,88 (s, br)	5,40 (d, $J=4$, 1H)	$\text{3b}(\Delta)$ +22 3,53	$\text{3b}(\Delta)$ +22 1,17 (d, $J=6$, 3H, 3-CH ₃); 7,35 (m, 5H, Ph)
$\text{3b}(\Delta)$	+22	2,82 (s, br)		4,40 (s, br)			
$\text{3b}(\Delta)$	-30	1,92 (s, br)	$\text{3b}(\Delta)$ -30 2,84 (s, br)	4,87 (d, $J=5$)	5,38 (d, $J=4$)	$\text{3b}(\Delta)$ -30 3,54	$\text{3b}(\Delta)$ -30 1,12 (d, $J=6$, 3H, 3-CH ₃); 7,34 (m, 5H, Ph)
$\text{3b}(\Delta)$	-30	2,84 (s, br)		4,30 (d, $J=5$)	5,46 (d, $J=4$)		
$[D_1]\text{--}3\text{b}$	+22	1,90 (s, br)		4,83 (s, br)	5,36 (d, $J=4$, 1H)	$[D_1]\text{--}3\text{b}$ +22 3,53	$[D_1]\text{--}3\text{b}$ +22 1,14 (s, 3H, 3-CH ₃); 7,32 (m, 5H, Ph)
$[D_1]\text{--}3\text{b}$	+22	2,8 (s, br)		4,4 (s, br)			
$[D_1]\text{--}3\text{b}$	-30	1,94 (d, $J=4$)		4,89 (s)	5,41 (d, $J=4$)	$[D_1]\text{--}3\text{b}$ -30 3,56	$[D_1]\text{--}3\text{b}$ -30 1,12 (s, 3-CH ₃); 3H 1,15 (s, 3-CH ₃); 3H
$[D_1]\text{--}3\text{b}$	-30	2,87 (d, $J=4$)		4,32 (s)	5,48 (d, $J=4$)		
$\text{3c}(\Delta)$	+22	1,82	$\text{3c}(\Delta)$ +22 2,70 (s, br)	4,40 (s, br)	4,90 (d, $J=5$, 1H)	$\text{3c}(\Delta)$ +22 3,43	$\text{3c}(\Delta)$ +22 1,06 (d, $J=6$, 3-CH ₃ , 3H); 1,82 (s, br, 5-CH ₃ , 3H)
$\text{3c}(\Delta)$	+22	2,70 (s, br)		3,80 (s, br)			
$\text{3c}(\Delta)$	-30	1,81	$\text{3c}(\Delta)$ -30 2,75 (t, $J=5$)	4,43 (d, $J=5$)	4,89 (d, $J=5$)	$\text{3c}(\Delta)$ -30 3,47	$\text{3c}(\Delta)$ -30 1,02 (d, $J=6$, 3-CH ₃); 3H 1,04 (d, $J=6$, 3-CH ₃); 3H
$\text{3c}(\Delta)$	-30	2,75 (t, $J=5$)		3,77 (d, $J=5$)	4,96 (d, $J=5$)		
$[D_1]\text{--}3\text{c}$	+22	1,82		4,40 (s, br)	4,90 (d, $J=5$, 1H)	$[D_1]\text{--}3\text{c}$ +22 3,41	$[D_1]\text{--}3\text{c}$ +22 1,03 (s, br, 3H, 3-CH ₃); 1,82 (s, 3H, 5-CH ₃); 3H
$[D_1]\text{--}3\text{c}$	+22	2,71 (s, br)		3,80 (s, br)			
$[D_1]\text{--}3\text{c}$	-30	1,78		4,41 (s)	4,90 (d, $J=5$)	$[D_1]\text{--}3\text{c}$ -30 3,45	$[D_1]\text{--}3\text{c}$ -30 1,01 (s, 3-CH ₃); 3H 1,03 (s, 3-CH ₃); 3H
$[D_1]\text{--}3\text{c}$	-30	2,73 (d, $J=5$)		3,75 (s)	4,96 (d, $J=5$)		
$\text{3d}(\Delta)$	+22	2,26 (s, br, 1H)	2,90 (t, $J=5$, 1H)	4,67 (s, br, 1H)	5,26 (d, $J=5$, 1H)	3,59	0,92 (s, 9H, t-Bu) 7,34 (m, 5H, Ph)
$\text{3d}(\Delta)$	-30	2,14 (t, $J=5$)	$\text{3d}(\Delta)$ -30 3,04 (s, br)	4,79 (d, $J=5$)	5,24 (d, $J=5$)	$\text{3d}(\Delta)$ -30 3,60	$\text{3d}(\Delta)$ -30 0,90 (s, 9H, t-Bu) 7,33 (m, 5H, Ph)
$\text{3d}(\Delta)$	-30	3,04 (s, br)		4,20 (d, $J=5$)	5,31 (d, $J=5$)		
$[D_1]\text{--}3\text{d}$	+22	2,20 (s, br, 1H)		4,66 (s, br, 1H)	5,24 (d, $J=5$, 1H)	3,58	0,91 (s, 9H, t-Bu) 7,37 (m, 5H, Ph)
$[D_1]\text{--}3\text{d}$	-30	2,14 (d, $J=5$)		4,78 (s)	5,25 (d, $J=5$)	$[D_1]\text{--}3\text{d}$ -30 3,61	$[D_1]\text{--}3\text{d}$ -30 0,89 (s, 9H, t-Bu) 7,35 (m, 5H, Ph)
$[D_1]\text{--}3\text{d}$	-30	3,03 (d, $J=5$)		4,18 (s)	5,32 (d, $J=5$)		

a) In ppm, TMS intern, J in Hz, CDCl_3 -Lösung.**Röntgenstrukturanalyse von 3d *)**

Nach der Fällung von **3d** aus CH_2Cl_2 mittels *n*-Octan wurde das klare Filtrat 24 h bei 4 °C belassen. Ein hierbei erhaltener Kristall mit den Abmessungen $0.10 \times 0.13 \times 0.11$ mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Verfeinerung von 25 zentrierten und indizierten Reflexen ($25^\circ \geq 2\Theta \geq 20^\circ$) ergab die Zelldimensionen von $a = 1763.3(2)$ pm, $b = 903.0(1)$ pm, $c = 2406.6(4)$ pm, $V = 3.8317(9) \cdot 10^9$ pm³. Orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$, $Z = 8$, $d_c = 1.11$ g/cm³, $F_{000} = 1664$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 7.06$ cm⁻¹. Die Datensammlung nach der $2\Theta: \omega - 96$ step-scan-Me-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50427, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

thode mit variabler scan-Geschwindigkeit von $1.5 - 30^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I \leq 150$ counts/s, Maximum bei $I \geq 2500$ counts/s) und einem Verhältnis der Meßzeit Peak zu Untergrund wie $1:0.2$ erbrachte einen Datensatz, ausgewertet mit Profilfitting nach einem erlernten Profil^{16,17}, von 2463 unabhängigen Intensitäten ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 45^\circ$), von denen 1923 als beobachtet behandelt wurden ($F_o \geq 3 \cdot \sigma(F)$). Die Strukturlösung nach Direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem¹⁸ auf einem NOVA 3/12-Rechner von Data General. Der Phenylring wurde als starre Gruppe verfeinert (C–C-Abstand 139.5 pm, C–H-Abstand 96 pm, C–C–C- bzw. C–C–H-Winkel 120°) mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome von $U = 61(5) \cdot 10 \text{ pm}^2$. Die Lagen der Wasserstoffatome der Methylgruppen C(11)–C(13) bzw. C(7) wurden berechnet und als starre Gruppen (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°) mit gemeinsamen Temperaturfaktoren von $U = 69(4) \cdot 10 \text{ pm}^2$ bzw. $11(1) \cdot 100 \text{ pm}^2$ in die Verfeinerung einbezogen. Die Atomlagen der Wasserstoffatome an C(2), C(3), C(4) und C(6) konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und individuell verfeinert werden. $R = 0.048$, $R_w = 0.041$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00013 F^2$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.29 \cdot 10^6 \text{ e/pm}^3$.

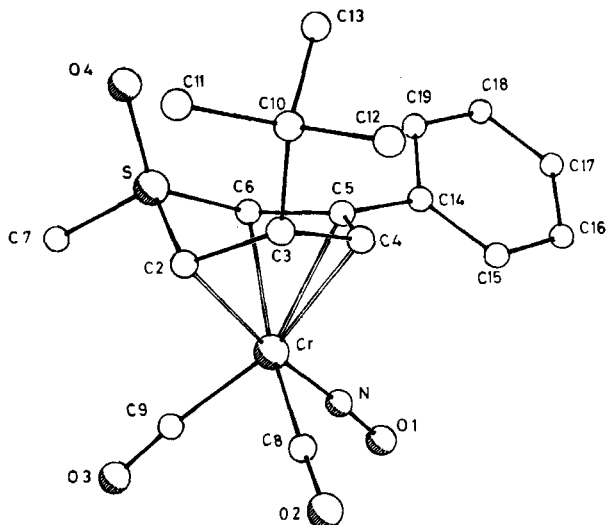
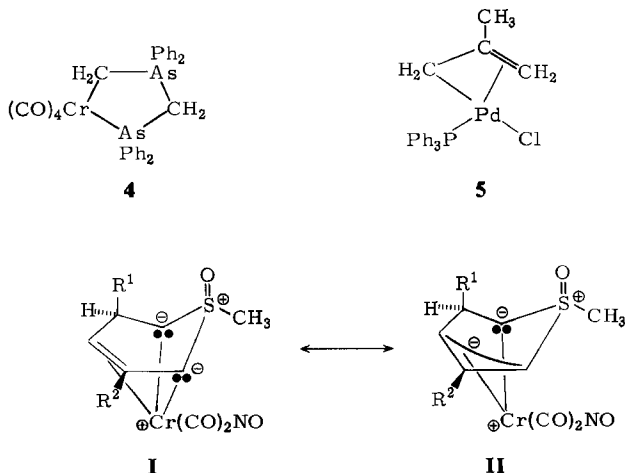


Abb. 1. Molekülstruktur von **3d**

Nach der Röntgenstrukturanalyse (Tab. 3, 4, Abb. 1) befinden sich nur noch die in einer Ebene liegenden Atome C(2), C(4), C(5) und C(6) in Bindungsbeziehung zum Metall (Tab. 4, Abb. 1). Der Schwefel und das Ringatom C(3) liegen um 70.6 bzw. 50.0 pm über dieser Ebene, wobei C(3) die *tert*-Butylgruppe in der *exo*-Position trägt. Damit ist zweifelsfrei bewiesen, daß es sich beim vorliegenden Reaktionstyp um eine der seltenen *endo*-Additionen von Nucleophilen an π -gebundene organische Liganden in Komplexkationen handelt. Der dadurch erzeugte Doppelylid-Ligand unterhält eine σ -Bindung zur ylidischen Funktion an C(2), die mit 221.9(4) pm der Cr–CH₂-Einfachbindung in **4** (222.1(6) pm) vergleichbar ist¹⁹.

Das Ringfragment C(4) bis C(6) ist als η^3 -Allylid an das Chrom gebunden. Ähnlich wie in **5**²⁰ ist der Allylteil in **3d** stark unsymmetrisch [C(4)–C(5) = 138.2(5) pm;

C(5)–C(6) = 145.6(5) pm], so daß die Bindungsverhältnisse am besten durch die Resonanzstrukturen **I** und **II** wiedergegeben werden.



Die Abstände C(2)–C(3) [152.2(5) pm] und C(3)–C(4) [150.3(5) pm] entsprechen Einfachbindungen zwischen diesen Atomen. Die Abstände vom Schwefel zu den ylidischen Kohlenstoffatomen C(2) und C(6) [171.0(4) bzw. 169.8(4) pm] sind deutlich gegenüber der S–C(7)-Einfachbindung 177.3(4) pm verkürzt.

Die Bindungen im Cr(CO)₂(NO)-Teil entsprechen den Erwartungen, wobei der Bindungsvektor Cr–C(9)–O(3) annähernd auf die Bindungsmitte C(4)–C(5) weist. Die Bindungsvektoren Cr–N–O(1) und Cr–C(8)–O(2) sind auf die ylidischen Zentren

Tab. 3. Ausgewählte Molekülparameter der Verbindung **3d**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Cr–S	283.9(1)	C(2) S C(6)	95.0(2)
Cr–C(2)	221.9(4)	S C(2) C(3)	114.9(3)
Cr–C(4)	224.7(4)	C(2) C(3) C(4)	103.2(3)
Cr–C(5)	219.3(4)	C(3) C(4) C(5)	123.8(3)
Cr–C(6)	217.1(4)	C(4) C(5) C(6)	121.8(3)
Cr–C(8)	186.7(4)	C(5) C(6) S	117.8(3)
Cr–C(9)	187.5(4)		
Cr–N	168.8(3)		
S–O	145.6(3)		
S–C(2)	171.0(4)		
S–C(6)	169.8(4)		
S–C(7)	177.3(4)		
C(2)–C(3)	152.2(5)		
C(3)–C(4)	150.3(5)		
C(4)–C(5)	138.2(5)		
C(5)–C(6)	145.6(5)		
C(8)–O(2)	114.5(5)		
C(9)–O(3)	114.7(6)		
N–O(1)	118.5(5)		

C(2) und C(6) gerichtet. Wir haben hiermit Kristalle des Isomeren **B** isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Mit dem von *Fackler et al.*¹⁵⁾ beschriebenen Nickelkomplex ist **3d** der erste Komplex mit Schwefel-Doppelylid-Liganden, der strukturell zweifelsfrei aufgeklärt ist.

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

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cr	0,95266(7)	0,44200(7)	0,13863(3)	0,0369(4)	0,0356(4)	0,0363(4)	-0,0019(4)	-0,0004(3)	0,0007(4)
S	0,84110(6)	0,22886(12)	0,15757(4)	0,0334(6)	0,0466(7)	0,0409(6)	0,0098(6)	0,0078(5)	0,0036(6)
N	1,0305(2)	0,5042(4)	0,1592(2)	0,047(2)	0,040(2)	0,065(3)	-0,013(2)	-0,006(2)	0,003(2)
D(1)	1,0972(2)	0,5546(4)	0,1739(2)	0,051(2)	0,092(3)	0,133(3)	-0,042(3)	-0,023(2)	-0,013(2)
D(2)	0,9463(2)	0,6391(4)	0,0378(1)	0,111(3)	0,061(2)	0,074(2)	0,032(2)	0,012(2)	0,001(2)
O(3)	0,8810(2)	0,6865(4)	0,2063(2)	0,104(3)	0,069(3)	0,103(3)	-0,032(2)	0,019(2)	0,022(2)
D(4)	0,8020(2)	0,0869(3)	0,1669(1)	0,049(2)	0,050(2)	0,071(2)	0,013(2)	0,013(2)	-0,009(2)
C(2)	0,8455(2)	0,3385(5)	0,1007(2)	0,029(3)	0,037(3)	0,040(2)	0,003(2)	-0,001(2)	0,007(2)
C(3)	0,8846(2)	0,2682(4)	0,0599(2)	0,033(2)	0,030(2)	0,034(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,000(2)
C(4)	0,9654(2)	0,2525(4)	0,0788(2)	0,028(2)	0,034(2)	0,034(2)	-0,000(2)	0,009(2)	-0,007(2)
C(5)	0,9061(2)	0,2008(4)	0,1317(2)	0,032(2)	0,029(2)	0,037(3)	0,002(2)	0,003(2)	-0,007(2)
C(6)	0,9361(2)	0,2298(5)	0,1792(2)	0,032(2)	0,045(3)	0,033(2)	0,014(2)	-0,001(2)	0,005(2)
C(7)	0,7998(2)	0,3318(5)	0,2229(2)	0,048(3)	0,068(3)	0,043(3)	0,004(3)	0,013(2)	0,016(3)
C(8)	0,9487(2)	0,5668(5)	0,0769(2)	0,045(3)	0,038(3)	0,055(3)	-0,007(2)	0,005(2)	-0,007(2)
C(9)	0,9058(3)	0,5885(5)	0,1820(2)	0,054(3)	0,050(3)	0,060(3)	-0,010(3)	0,004(3)	0,001(3)
C(10)	0,8520(2)	0,1335(5)	0,0269(2)	0,039(3)	0,044(3)	0,049(3)	-0,008(2)	-0,003(2)	-0,002(2)
C(11)	0,8755(3)	-0,0170(5)	0,0517(2)	0,048(3)	0,044(3)	0,093(4)	-0,017(3)	-0,009(3)	-0,001(3)
C(12)	0,8846(3)	0,1419(6)	-0,0319(2)	0,064(3)	0,080(4)	0,056(3)	-0,028(3)	-0,010(3)	-0,004(3)
C(13)	0,7655(2)	0,1444(6)	0,0238(2)	0,041(3)	0,059(3)	0,079(4)	-0,013(3)	-0,016(3)	-0,003(3)
C(14)	1,0644(2)	0,1544(3)	0,1435(1)	0,029(2)	0,037(2)	0,032(2)	-0,007(2)	-0,004(2)	0,004(2)
C(15)	1,1291(2)	0,2216(3)	0,1200(1)	0,033(3)	0,041(3)	0,050(3)	-0,001(2)	-0,003(2)	0,003(2)
C(16)	1,2001(2)	0,1628(3)	0,1295(1)	0,034(3)	0,055(3)	0,054(3)	-0,014(3)	0,003(2)	-0,000(2)
C(17)	1,2084(2)	0,0367(3)	0,1524(1)	0,040(3)	0,076(4)	0,054(3)	-0,016(3)	-0,010(2)	0,023(3)
C(18)	1,1448(2)	-0,0305(3)	0,1859(1)	0,057(3)	0,064(4)	0,046(3)	0,006(3)	-0,008(2)	0,018(3)
C(19)	1,0728(2)	0,0284(3)	0,1754(1)	0,046(3)	0,047(3)	0,036(3)	0,005(2)	0,000(2)	0,009(2)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln, wobei CH₂Cl₂ nach *Ratcliffe et al.*²¹⁾ vorbehandelt und über Molekularsieb aufbewahrt wurde. Die Darstellung der Komplexe **1** und **2a** wurde bereits beschrieben. Nitrosylhexafluorophosphat wurde im Handel bezogen und vor Gebrauch 36 h i. Hochvak. bei 50°C von flüchtigen Bestandteilen befreit. 1 M THF-Lösungen von Li[BHET₃] und Li[BDET₃] wurden von der Firma Aldrich erworben. Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) benutzt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. — ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 200. — Massenspektren: Varian MAT 312. — Schmelzpunkte: Apparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert.

Dicarbonyl(1,3-dimethyl-5-phenyl-1-thiobenzol-1-oxid)nitrosylchrom(II)-hexafluorophosphat (2b): 0.763 g (2.15 mmol) **1b** und 0.490 g (2.80 mmol) NOPF₆ werden in 50 ml CH₂Cl₂ bei -78°C 3 h gerührt. Hiernach wird abgefrittet und das Filtrat auf ca. 20 ml eingengt. Durch Zutropfen von 100 ml Ether, Abfritten, Waschen (2 × 10 ml Ether) und Trocknen werden 0.876 g (79%) gelbes **2b** vom Schmp. 171°C (Zers.) erhalten. — IR (Nujol): 3480 s, 3065 m, 2070 st

$\nu(\text{CO})$, 2035 st $\nu(\text{CO})$, 1744 st $\nu(\text{NO})$, 1481 m, 1410 m, 1333 s, 1256 s, 1234 m, 1215 st $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1037 s, 1019 s, 970 m, 910 s, 845 st $\nu(\text{PF})$, 779 m, 752 m, 703 m, 675 m, 662 st, 631 st, 588 s, 563 s, 534 s, 475 s, 464 m, 405 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 2.61 (s, 3 H, C–CH₃); 3.94 (s, 3 H, S–CH₃); 5.73 (s, 1 H, 2-H); 6.06 (s, 1 H, 6-H); 6.74 (s, 1 H, 4-H); 7.65–7.80 (m, 5 H, Ph).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrF}_6\text{NO}_4\text{PS}$ (501.3) Ber. C 35.94 H 2.82 Cr 10.37 N 2.79 S 6.40

Gef. C 35.46 H 2.90 Cr 10.38 N 3.00 S 6.52

Dicarbonylnitrosyl(1,3,5-trimethyl-1-thiabenzo-1-oxid)chrom(I)-hexafluorophosphat (2c): 0.622 g (2.13 mmol) **1c** und 0.420 g (2.40 mmol) NOPF_6 werden in 50 ml CH_2Cl_2 5 h bei -78°C gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abgefrittet, getrocknet und mit Wasser (3×10 ml) extrahiert. Nach 6stdg. Trocknen (0.1 Torr) Ausb. 0.718 g (77%) **2c** vom Schmp. 162°C (Zers.). – IR (Nujol): 3470 s, 3065 s, 2060 st $\nu(\text{CO})$, 2020 st $\nu(\text{CO})$, 1755 st $\nu(\text{NO})$, 1503 s, 1408 s, 1331 m, 1232 st $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1038 m, 1018 s, 965 s, 918 s, 835 st, 746 s, 666 m, 628 m, 557 st, 488 s, 469 m, 456 s, 436 s, 417 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 2.48 (s, 6H, C–CH₃); 3.80 (s, 3 H, S–CH₃); 5.55 (s, 2H, 2-, 6-H); 6.20 (s, 1H, 4-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CrF}_6\text{NO}_4\text{PS}$ (439.2) Ber. C 27.35 H 2.75 Cr 11.84 N 3.19 S 7.30

Gef. C 27.04 H 2.69 Cr 11.53 N 3.07 S 7.63

(3-tert-Butyl-1-methyl-5-phenyl-1-thiabenzo-1-oxid)dicarbonylnitrosylchrom(I)-hexafluorophosphat (2d): Analog zur Darstellung von **2b** werden aus 0.846 g (2.13 mmol) **1d** und 0.420 g (2.40 mmol) NOPF_6 0.890 g (77%) orangegelbes **2d** vom Schmp. 144°C (Zers.) gewonnen. – IR (Nujol): 3064 s, 2070 st $\nu(\text{CO})$, 2032 st $\nu(\text{CO})$, 1740 st $\nu(\text{NO})$, 1408 s, 1346 s, 1328 s, 1248 m, 1224 m $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1213 Sch, 963 s, 843 st, 772 s, 765 Sch, 741 s, 696 s, 658 s, 632 m, 561 st, 540 s, 478 s, 468 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 1.46 (s, 9H, *t*Bu); 3.87 (s, 3 H, S–CH₃); 5.90 (s, 2H, 2-, 6-H); 6.57 (s, 1H, 4-H); 7.56–7.76 (m, 5 H, Ph).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrF}_6\text{NO}_4\text{PS}$ (543.4) Ber. C 39.79 H 3.71 Cr 9.57 N 2.58 S 5.90

Gef. C 39.54 H 4.03 Cr 9.13 N 2.33 S 6.26

Dicarbonyl[η^3, σ -(1-methyl-1-oxo-3,5-diphenyl-1- λ^5 -thioniacyclohexendiid)]nitrosylchrom (3a): Zur Suspension von 0.789 g (1.40 mmol) **2a** in 100 ml Ether werden bei 0°C 1.7 ml einer 1 M Lösung von $\text{Li[BHEt}_3]$ in THF pipettiert, wobei sich die Reaktionslösung sofort von Orangerot über Weinrot nach Braun verfärbt. Nach 60 min werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Der braune Rückstand wird an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) (1:1) chromatographiert. Die dabei rasch wandernde orangerote Zone wird eluiert. Das gelbe Eluat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /*n*-Octan umkristallisiert. Ausb. 0.124 g (21%) gelbes **3a**, Schmp. 171°C . – IR (Nujol): 1998 st $\nu(\text{CO})$, 1938 st $\nu(\text{CO})$, 1920 Sch, 1675 st $\nu(\text{NO})$, 1264 s, 1218 s, 1171 m $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1154 m, 970 s, 932 s, 810 s, 778 m, 771 m, 753 m–s, 728 m–s, 700 m, 685 m–s, 670 s, 640 cm^{-1} m. – MS (70 eV, 120°C): m/e = 419 (M^+), 391 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 363 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 299 [$1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{-Cr}(\text{NO})^+$], 269 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Cr}^+$], 249 ($3,5\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{S}^+$), 218 ($1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_4^+$), 217 ($1,3\text{-Ph}_2\text{-C}_5\text{H}_3^+$), 52 (Cr^+), 28 (CO^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{CrNO}_4\text{S}$ (419.4) Ber. C 57.27 H 4.09 Cr 12.40 N 3.40 S 7.64

Gef. C 56.96 H 4.21 Cr 12.41 N 3.32 S 7.67

Analog hierzu erfolgt die Darstellung von $[\text{D}_1]\text{-3a}$ aus **2a** und $\text{Li[BDEt}_3]$. – MS (70 eV, 70°C): m/e = 420 (M^+), 392 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 364 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 356 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{D})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$], 334 ($\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{NO}$), 328 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{D})\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})^+$], 300 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{D})\text{Cr}(\text{NO})^+$], 270 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{D})\text{Cr}^+$], 218 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{D})^+$], 217 [$(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)^+$], 77 (Ph^+), 52 (Cr^+).

Dicarbonyl[η^3, σ -(1,3-dimethyl-1-oxo-5-phenyl-1- λ^5 -thioniacyclohexendiid)]nitrosylchrom (3b): Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 0.676 g (1.35 mmol) **2b** und 2.00 mmol $\text{Li[BHEt}_3]$ -Lösung 0.164 g (34%) gelbes **3b** vom Schmp. 144°C gewonnen. – IR (Nujol): 2000 s*

$\nu(\text{CO})$, 1938 st $\nu(\text{CO})$, 1680 st $\nu(\text{NO})$, 1315 s, 1218 s, 1162 m $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1037 s, 921 m, 875 s, 848 s, 771 m, 757 m, 734 m – st, 705 st, 682 m, 636 st, 575 s, 548 s, 535 s, 518 s, 500 m, 478 m, 460 cm^{-1} s. – MS (70 eV, 170 °C): $m/e = 357 (\text{M}^+)$, 329 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 301 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 271 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 237 [(1-Me, 3-Ph- C_5H_3)Cr(NO) $^+$], 224 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{Ph}$), 207 [(1-Me, 3-Ph- C_5H_3)Cr $^+$], 187 [(3-Me, 5-Ph- C_5H_3)S $^+$], 155 [(1-Me, 3-Ph- C_5H_3) $^+$], 52 (Cr $^+$), 30 (NO $^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{CrNO}_4\text{S}$ (357.4) Ber. C 50.42 H 4.23 Cr 14.55 N 3.92

Gef. C 50.24 H 4.17 Cr 14.54 N 3.87

Die Synthese von $[\text{D}_1]\text{-3b}$ erfolgt analog aus **2b** und $\text{Li}[\text{BDEt}_3]$. – MS (70 eV, 140 °C): $m/e = 358 (\text{M}^+)$, 330 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 302 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 272 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 225 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{Ph}$), 207 [(1-Me, 3-Ph- C_5H_3)Cr $^+$], 187 [(3-Me, 5-Ph- C_5H_3)S $^+$], 155 [(1-Me, 3-Ph- C_5H_3) $^+$], 52 (Cr $^+$).

Dicarbonylnitrosyl $[\eta^3, \sigma\text{-(1,3,5-trimethyl-1-oxo-1-}\lambda^5\text{-thioniacyclohexendiid)]\text{chrom}$ (**3c**): Aus 0.560 g (1.28 mmol) **2c** und 1.30 mmol $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ werden analog zur Synthese von **3a** 0.182 g (48%) **3c** vom Schmp. 132 °C erhalten. – IR (Nujol): 3322 s, 2010 st $\nu(\text{CO})$, 1935 st $\nu(\text{CO})$, 1913 st $\nu(\text{CO})$, 1675 st $\nu(\text{NO})$, 1443 m, 1365 m, 1335 s, 1320 s, 1303 s, 1289 s, 1156 m $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1150 Sch, 1051 s, 1040 s, 1010 s, 952 s, 929 s, 880 s, 865 s, 844 s, 802 s, 750 s – m, 724 s, 670 s – m, 638 m, 564 s, 541 s, 500 m – s, 483 m, 476 cm^{-1} Sch. – MS (70 eV, 60 °C): $m/e = 295 (\text{M}^+)$, 267 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 239 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 209 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 145 [(1,3-Me $_2\text{C}_5\text{H}_3$)Cr $^+$], 125 [(3,5-Me $_2\text{C}_5\text{H}_3$)S $^+$], 52 (Cr $^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CrNO}_4\text{S}$ (295.3) Ber. C 40.68 H 4.44 Cr 17.61 N 4.74

Gef. C 40.79 H 4.41 Cr 16.95 N 4.49

Analog erfolgt die Herstellung von $[\text{D}_1]\text{-3c}$ aus **2c** und $\text{Li}[\text{BDEt}_3]$. – MS (70 eV, 70 °C): $m/e = 296 (\text{M}^+)$, 268 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 240 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 210 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 125 [(3,5-Me $_2\text{C}_5\text{H}_3$)S $^+$], 52 (Cr $^+$).

$[\eta^3, \sigma\text{-(3-tert-Butyl-1-methyl-1-oxo-5-phenyl-1-}\lambda^5\text{-thioniacyclohexendiid)]\text{dicarbonylnitrosylchrom}$ (**3d**): Wie vorstehend entstehen aus 1.36 g (2.50 mmol) **2d** und 2.50 mmol $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ 0.320 g (32%) gelbes **3d** vom Schmp. 142 °C (Zers.). – IR (Nujol): 3320 s, 2010 st $\nu(\text{CO})$, 1950 st $\nu(\text{CO})$, 1938 st $\nu(\text{CO})$, 1916 m $\nu(\text{CO})$, 1673 st $\nu(\text{NO})$, 1325 s, 1295 s, 1261 s, 1222 s, 1210 m – st, 1158 Sch, 1152 m $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1076 s, 1026 s, 1005 s, 980 s, 973 s, 935 s, 927 s, 888 s, 852 s, 838 s, 800 s, 770 s, 756 m, 728 m – s, 705 st, 690 s – m, 672 m, 657 s, 635 st, 548 s, 533 s, 490 m, 478 cm^{-1} m – st. – MS (70 eV, 340 °C): $m/e = 399 (\text{M}^+)$, 371 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 343 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 313 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 286 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 256 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 229 [(3-*t*-Bu, 5-Ph- C_5H_3)S $^+$], 173 [(3-Ph- C_5H_3)S $^+$], 52 (Cr $^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{CrNO}_4\text{S}$ (399.4) Ber. C 54.13 H 5.30 Cr 13.02 N 3.51

Gef. C 54.00 H 5.20 Cr 13.11 N 3.46

Analog erhält man $[\text{D}_1]\text{-3d}$ aus **2d** und $\text{Li}[\text{BDEt}_3]$. – MS (70 eV, 110 °C): $m/e = 400 (\text{M}^+)$, 372 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 344 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 314 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO}$), 287 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 257 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{NO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 231 [(3-*t*-Bu, 5-Ph- C_5H_3)DS $^+$], 57 (*t*-Bu).

1) XX. Mitteil.: H. Fischer und L. Weber, Chem. Ber. **117**, 3340 (1984).

2) 2a) L. Weber, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **111**, 1710 (1978). – 2b) L. Weber und D. Wewers, Chem. Ber. **116**, 1327 (1983).

3) L. Weber, unveröffentlicht.

4) L. Weber und D. Wewers, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 68 (1982).

5) L. Weber, Chem. Ber. **116**, 2022 (1983).

- 6) ^{6a)} S. G. Davies, M. L. Green und D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **34**, 3047 (1978). — ^{6b)} P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200**, 207 (1980). — ^{6c)} D. E. Ball und N. G. Connelly, *J. Organomet. Chem.* **55**, C 24 (1973). — ^{6d)} N. G. Connelly und R. L. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2334. — ^{6e)} M. Brookhart, W. Lamanna und A. R. Pinhas, *Organometallics* **2**, 638 (1983). — ^{6f)} P. H. Bird und M. R. Churchill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 777. — ^{6g)} A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White und S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 332; A. J. Birch, K. B. Chamberlain und D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1900.
- 7) ^{7a)} M. Brookhart, A. R. Pinhas und A. Lukacs, *Organometallics* **1**, 1730 (1982). — ^{7b)} F. W. S. Benfield und M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1324. — ^{7c)} M. N. S. Hill, B. F. G. Johnson, T. Keating und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1197.
- 8) ^{8a)} A. L. Burrows, B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **127**, C 22 (1977). — ^{8b)} K. E. Hine, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 81. — ^{8c)} A. L. Burrows, K. Hine, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. G. Parker, A. Poe und E. J. S. Vicki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1135.
- 9) ^{9a)} J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **19**, 2859 (1980). — ^{9b)} A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas und D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1882. — ^{9c)} A. J. Birch und G. R. Stevenson, *J. Organomet. Chem.* **218**, 91 (1981). — ^{9d)} M. Brookhart und A. Lukacs, *Organometallics* **2**, 649 (1983).
- 10) ^{10a)} Y. K. Chung, H. S. Choi, D. A. Sweigart und N. G. Connelly, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4245 (1982). — ^{10b)} Y. K. Chung, E. D. Honig, W. T. Robinson, D. A. Sweigart, N. G. Connelly und S. D. Ittel, *Organometallics* **2**, 1479 (1983).
- 11) L. Weber, *Chem. Ber.* **114**, 1 (1981).
- 12) Über einen Teil dieser Arbeit wurde bereits berichtet: L. Weber und R. Boese, *Angew. Chem.* **95**, 510 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 498 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 620.
- 13) ^{13a)} O. I. Kolodyazhni, *Zh. Obshch. Khim.* **54**, 704 (1973). — ^{13b)} H. Schmidbaur und W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 222 (1977). — ^{13c)} H. Schmidbaur und W. Kapp, *Chem. Ber.* **105**, 1203 (1972). — ^{13d)} P. Bravo, G. Fronza und G. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 78 (1976).
- 14) F. B. McCormick und J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **218**, C 57 (1981).
- 15) D. S. Dudis und J. P. Fackler, jr., *J. Organomet. Chem.* **249**, 289 (1983).
- 16) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 22 (1981).
- 17) R. Diamond, *Acta Crystallogr., Sect. A* **25**, 43 (1969).
- 18) G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen 1981.
- 19) L. Weber, D. Wewers, W. Meyer und R. Boese, *Chem. Ber.* **117**, 732 (1984).
- 20) R. Mason und D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 26.
- 21) R. Ratcliffe und R. Rodehorst, *J. Org. Chem.* **35**, 4000 (1970).

[123/84]