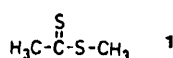


Ein Dithioester als allylartiger 4e-Ligand**

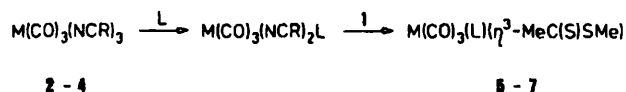
Von *Wolf Dieter A. Schenk**, *Doris Rüb* und *Christian Burschka*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

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



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



2: M = Cr, R = Me

5: M = Cr, L = PPh₃

3: M = Mo, R = Me

6: M = Mo, L = PPh₂/Pr

4: M = W, R = Et

7: M = W, L = P*i*Pr₃

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Komplexe **5-9**. THF = Tetrahydrofuran. NMR-Messungen in CD₂Cl₂.

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

[a] Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs.

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

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

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

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

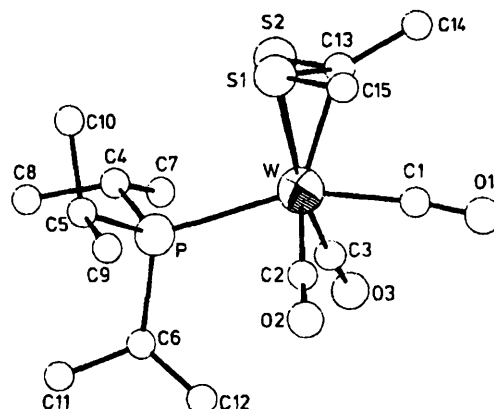
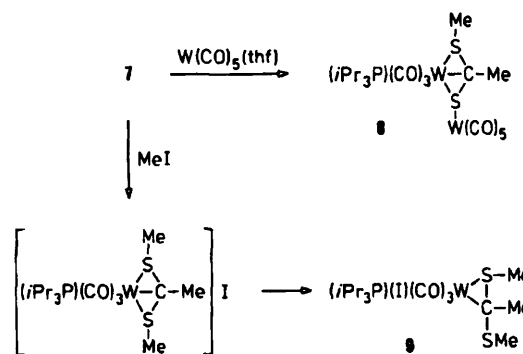


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Z = 4, a = 8.629(5), b = 16.395(7), c = 14.889(6) Å, $\beta = 104.22(4)^\circ$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.74$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.7$ mg/mm³, $R_1 = 0.032$ (0.057), $R_2 = 0.029$ (0.031) für 2083 (3101) Reflexe ($I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51496, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auch bei η^3 -Koordination ist der Dithioester einem elektrophilen Angriff zugänglich. So erhält man aus **7** und W(CO)₅(thf) glatt den Zweikernkomplex **8**.



Mit Methyljodid entsteht das gelbe Additionsprodukt **9**, das sich überraschend als Nichtelektrolyt erweist. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **9** findet man die Resonanz des Dithiocarboxylat-Kohlenstoffs bei $\delta = 56.2$, also im typischen Bereich für η^2 -Koordination. Offenbar greift das im ersten Schritt freigesetzte Iodid-Ion das Metall nucleophil an und verdrängt eines der beiden koordinierten Schwefelatome. **9** enthält ein stabilisiertes Dithiocarbenium-Ion als 2-Elektronen-Donor. Über analoge ionische Verbindungen [W(CO)₃(dppe)(RSC(H)SR')]X hatten wir schon früher berichtet (dppe = Ph₂P(CH₂)₂PPh₂)^[2].

Arbeitsvorschrift

5: 1.30 g (5.0 mmol) **2** werden in 40 mL Acetonitril gelöst und mit 1.30 g (5.0 mmol) PPh₃ versetzt. Nach 16 h bei 20°C engt man auf 10 mL ein und tropft 30 mL Diethylether zu. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und anschließend in 50 mL Ethanol suspendiert. Nach Zu-

gabe von 0.50 mL (5.0 mmol) **1** färbt sich die Lösung sofort tiefrot; nach 1 h engt man auf 25 mL ein und fällt das orangefarbene Produkt **5** durch Zutropfen von 5 mL Wasser aus. Ausbeute 1.65 g (65%), Zers. 85°C.

6, **7**: Analog erhält man **6** in 80% Ausbeute, Fp = 90°C (Zers.), und **7** in 70% Ausbeute, Fp = 103–105°C (Zers.).

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

9: Zu einer Lösung von 1.44 g (2.70 mmol) **7** in 20 mL Aceton gibt man bei 20°C 1.0 mL (16.0 mmol) Methyljodid. Nach 24 h filtriert man, engt die Lösung auf 2 mL ein und fällt **9** mit 10 mL Diethylether aus. Ausbeute 0.52 g (29%), gelbes Kristallpulver, Fp = 115–120°C (Zers.).

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

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

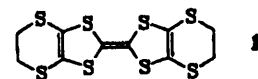
β -(ET)₂AuI₂, ein organischer Volumensupraleiter mit T_c = 3.2 K bei Normaldruck**

Von Eberhard Amberger*, Helmut Fuchs und Kurt Polborn

Seit 1971 werden anorganische Supraleiter technisch hergestellt^[1]. Die höchste Sprungtemperatur T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) fand man beim metastabilen Nb₃Ge (23.2 K); sie ließ sich auch mit Al₅-Nb₃Si nicht übertreffen^[2]. Aus theoretischen Gründen erscheinen heute organische Supraleiter für die Erzielung höherer Sprungtemperaturen aussichtsreicher^[3]. 1981 entdeckte man den ersten organischen Normaldrucksupraleiter, das Perchlorat des Radikalkation-Dimers von Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF)₂ClO₄ (T_c = 1 K)^[4].

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

zeit^[7] gelang die Synthese von vier Normaldrucksupraleitern: β -(ET)₂I₃ (T_c = 1.2–1.6 K)^[7,8], γ -(ET)₃(I₃)_{2.5} (T_c ≈ 2.5 K)^[7], ϵ -(ET)₂I₃(I₈)_{0.5} (T_c ≈ 2.5 K)^[7] und β -(ET)₂I₂Br₂ (T_c = 1.7–2.8 K)^[9,10].



Supraleitung scheint bei ET-Verbindungen nur dann aufzutreten, wenn bestimmte Schichtenanordnungen der nahezu ebenen ET-Moleküle vorliegen. Die ET-Radikalkationen bilden die für alle quasi-eindimensionalen „organischen Metalle“ typischen Stapel. Die locker gepackten ET-Stapel sind jedoch nicht entlang der kürzesten Kristallperiode angeordnet^[7b]. Das (ET)₂X-System gehört damit zu einer strukturell neuen Klasse organischer Leiter, bei denen die intermolekularen Schwefelabstände der „Seite an Seite“ liegenden ET-Moleküle kleiner als die intramolekularen Schwefelabstände im Stapel sind. Die Anionen liegen in Kanälen und Höhlungen zwischen den ET-Stapeln. Wir berichten hier über die Synthese von (ET)₂X-Verbindungen mit den Anionen IBr₂⁻, I₂Br⁻ und AuI₂⁻, die wie das isostrukturelle (ET)₂I₃ zweidimensionale organische Leiter sind (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristalldaten und T_c von supraleitenden und nicht supraleitenden β -(ET)₂AuI₂-Kristallen und von Polyhalogenid-ET-Verbindungen.

	β -(ET) ₂ AuI ₂ [10] [a]	β -(ET) ₂ AuI ₂ [10] [b]	β -(ET) ₂ I ₃ [7]	β -(ET) ₂ I ₂ Br ₂ [9, 10]	α -(ET) ₂ I ₃ [7]
a [Å]	6.600(3)	6.603(1)	6.609	6.593(1)	10.785
b [Å]	8.986(3)	9.062(2)	9.083	8.975(2)	9.172
c [Å]	15.364(3)	15.285(2)	15.267	15.093(4)	17.39
α [°]	95.07(2)	94.48(2)	85.63	93.79(2)	82.08
β [°]	96.18(3)	95.65(2)	95.62	94.97(2)	96.92
γ [°]	110.66(3)	109.93(2)	70.22	110.54(2)	89.13
V [Å ³]	839.79	849.53	852.2	828.7(3)	1690.3
Raumgruppe	Pī	Pī	Pī	Pī	Pī
Z	1	1	1	1	2
ρ_{theor}	—	2.38	2.24	—	2.26
T _c [K]	3.2	< 1.2	1.2–1.6	1.7–2.8	(M–I) [c]

[a] Mit chemisch hergestelltem nBu₄NAuI₂. [b] Mit elektrochemisch hergestelltem nBu₄NAuI₂. [c] Metall-Isolator-Übergang.

Der Ersatz des linearen I₃⁻ durch das kleinere lineare IBr₂⁻ in β -(ET)₂I₃ bewirkt eine T_c-Steigerung von 1.2–1.6 K auf 1.7–2.8 K. Der hier beschriebene Weg zu noch höheren Sprungtemperaturen besteht im Ersatz der Interhalogenid-Ionen durch lineare Metallhalogenid- oder -cyanid-Ionen (X–M–X)⁻, z. B. AuI₂⁻, AuBr₂⁻ und Au(CN)₂⁻. Wir haben durch Elektrokristallisation, die wichtigste Methode zur Züchtung von Einkristallen organischer Supraleiter, β -(ET)₂AuI₂ erhalten, das bei 3.2 K unter Normaldruck supraleitend wird. Dies ist bisher die höchste T_c, die ohne Druck, nachträgliches Dotieren (z. B. mit I₂-Dampf) oder Tempern bei organischen Supraleitern gefunden wurde (siehe^[16]). β -(ET)₂AuI₂, das in 1,1,2-Trichlorethan (TCE) als schwarze, kantige Nadeln erhalten wurde, erwies sich als Volumensupraleiter. Neben der genauen Einhaltung der experimentellen Bedingungen bei der Elektrokristallisation ist besonders wichtig, daß AuI₂⁻ chemisch und nicht elektrochemisch synthetisiert wird. Aus Tetrahydrofuran

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

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

[*] Anmerkung bei der Korrektur (11. Oktober 1985): Etwa zeitgleich mit der Einreichung dieser Zuschrift wurde auch von Williams et al. über β -(ET)₂AuI₂ als Normaldrucksupraleiter berichtet, wobei für verschiedene Kristalle der Beginn der Supraleitung („onset temperature“) mit 3.98 bis 4.98 K angegeben wurde [16].