

gieren (1a) und (1b) bei 20 °C mit gasförmigem H₂S zu den gelben Komplexen (2a) bzw. (2b) sowie den violett-roten Verbindungen (3a) bzw. (3b)^[3].

¹H-NMR-Spektren beweisen die Konfigurationsstabilität der Komplexe (1)-(3) bei 27 °C in Lösung (Abb. 1, Tabelle 1): Während man für die acht äquivalenten, diastereotopen Methylenprotonen in (1a) und (1b) nur ein AB- bzw. ABX₃-System findet^[1], wird für (2a) ein AB-System und zusätzlich ein etwas verbreitertes Singulett registriert, das als AB-System mit kleinerem $\Delta\nu/J$ -Verhältnis aufgefaßt werden kann. Für (2b) werden zwei ABX₃-Systeme erhalten. In (3a) und (3b) sind alle acht diastereotopen Methylenprotonen wieder äquivalent: Es treten ein verbreitertes Singulett für (3a) und ein ABX₃-System für (3b) auf.

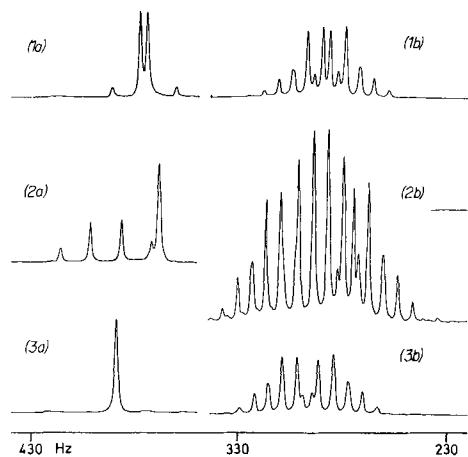


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren der diastereotopen Protonen der Komplexe vom Typ (1)-(3) bei 27 °C.

Bei höheren Temperaturen wird nun für (1a), (1b) und (3b) Koaleszenz für die Signale der Methylenprotonen beobachtet. Da das „freie“ Elektronenpaar am N-Atom der Hydroxylamine eine Bindung zum Molybdän bildet – also festgelegt ist –, kann keine einfache Stickstoffinversion^[4] wie bei den freien Liganden stattfinden^[5,6]. Wir schlagen eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Dissoziation der Mo—N-Bindungen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Konfigurationsisomerisierung vor, gefolgt von einer schnellen Rotation-Inversion am Stickstoff^[5,6] mit anschließender Rückbildung der Mo—N-Bindung.

Für (1b) und (3b) konnten die ΔG^\ddagger -Werte aus den Koaleszenztemperaturen bei gleichzeitiger Entkopplung der Methylengruppen bestimmt werden (Tabelle 1). Die Werte stützen den vorgeschlagenen Mechanismus: Sie sind deutlich höher als bei den nicht komplex gebundenen Liganden^[7].

Interessant ist schließlich, daß Ersatz der beiden Oxo-Sauerstoffatome in (1b) durch zwei Schwefelatome in (3b) die Dissoziationsbarriere für die Mo—N-Bindung erniedrigt. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Molybdän(vi)-Zentrum schwächt die Mo—N-Bindung.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 3 g (1a)^[2] bzw. (1b)^[8] in 150 cm³ Benzol über 10 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird unter Rühren bei 20 °C 30 min H₂S eingeleitet. Nach 12 h Rühren im geschlossenen Gefäß filtriert man die tiefrote Lösung und zieht das Lösungsmittel ab. Eine Hälfte des Rückstandes wird in 20 cm³ Benzol gelöst und bei 20 °C an 150 g Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe II-III) chromatographiert; die andere Hälfte wird in 20 cm³ HCCl₃ gelöst und an 100 g Silicagel 60 chro-

matographiert. Aus der ersten Hälfte werden rot-violette cis-Dithioverbindungen erhalten: (3a) · C₆H₆ (Ausbeute 15%) bzw. (3b) · 0.33 C₆H₆ (13%). Die schnelllaufende violette Fraktion der chromatographierten Chloroformlösung wird verworfen; aus der folgenden gelben Fraktion zieht man das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation ab. Gelbe Kristalle von (2a) (Ausbeute 10%) bzw. (2b) (8%) werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Eingegangen am 24. März, ergänzt am 29. August 1980 [Z 722]

- [1] K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, Angew. Chem. 91, 582 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 548 (1979).
- [2] K. Wieghardt, E. Hofer, W. Holzbach, B. Nuber, J. Weiss, Inorg. Chem. 19, 2927 (1980).
- [3] Die diamagnetischen Verbindungen (2a), (2b), (3a), (3b) wurden in reiner Form kristallin erhalten und durch C,H,N,S,Mo-Analysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (in Benzol) und IR-Spektren identifiziert.
- [4] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).
- [5] M. Raban, G. W. J. Kenney, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 1295; M. Raban, D. Kost, J. Org. Chem. 37, 499 (1972); D. Kost, M. Raban, ibid. 41, 1748 (1976); T. B. Posner, D. A. Couch, C. D. Hall, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1978, 450.
- [6] J. R. Fletcher, J. O. Sutherland, Chem. Commun. 1970, 687.
- [7] ΔG^\ddagger für die Stickstoffinversion an *N,N*-Dibenzylhydroxylamin beträgt 54 kJ/mol [6].
- [8] Verbindung (1b) ist inzwischen unabhängig von uns beschrieben worden: L. Saussine, H. Mimoun, J. Fisher, Nouveau J. Chim. 4, 235 (1980). Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag.

Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl-λ⁴-thiabenzol)chrom(0)^[**]

Von Lothar Weber^[*]

λ⁴-Thiabenzole verdienen als Sechsringheterocyclen mit 6π-Elektronen besondere Beachtung. Einige Derivate, z. B. (3), konnten in Lösung erzeugt und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen werden. Ihre Thermolabilität verhinderte jedoch ihre Isolierung und eingehende Charakterisierung^[1].

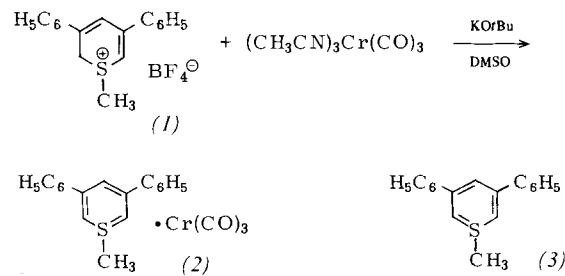


Tabelle 1. Einige Daten des Komplexes (2) und des analogen 1-Ethyl-Komplexes.

(2), MS: $m/e=400$ (M^+), 372 ($M-CO$) ⁺ , 344 ($M-2CO$) ⁺ , 316 ($M-3CO$) ⁺ , 300 ($M-3CO$, $-CH_3$, $-H$) ⁺ , 269 ($C_5H_3(C_6H_5)_2Cr$) ⁺ , 217 ($C_5H_3(C_6H_5)_2$) ⁺ ; IR (CH_2Cl_2): 1952 vs, 1888 s, 1851 s cm^{-1} ($\nu(CO)$); ¹ H-NMR ($[D_6]Aceton, TMS$): $\delta=2.21$ (s, CH_3), 3.39 (d, 2-, 6-H, $J=1.5$ Hz), 6.74 (t, 4-H, $J=1.5$ Hz), 7.33–7.89 (m, C_6H_5); ¹³ C-NMR ($[D_6]Aceton$, $\delta(CO)=206.0$): $\delta=27.88$ (C-2, -6), 41.48 (CH_3), 90.54 (C-4), 106.28 (C-3, -5), 128.89, 129.32, 129.59 und 141.64 (C_6H_5), 237.60 (CO)
Analogon: IR (CH_2Cl_2): 1951 vs, 1886 s, 1850 s cm^{-1} ($\nu(CO)$); ¹ H-NMR ($[D_6]Aceton, TMS$): $\delta=1.06$ (t, CH_3 , $J=8$ Hz), 2.49 (q, CH_2 , $J=8$ Hz), 3.39 (d, 2-, 6-H, $J=1$ Hz), 6.72 (t, 4-H, $J=1$ Hz), 7.36–7.78 (m, C_6H_5)

[*] Dr. L. Weber

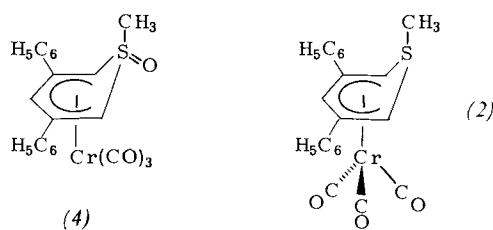
Fachbereich Chemie der Universität-GHS
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. R. Boese fertigte die Röntgen-Strukturanalyse von (2) an. Prof. Dr. G. Schmid dankte ich für Diskussionsbeiträge. – 9. Mitteilung: L. Weber, Chem. Ber. 114, 1 (1981).

Wir konnten erstmals ein Thiabenzol-Derivat als Ligand in einem Übergangsmetallkomplex, der Titelverbindung (2), stabilisieren.

Die Reaktion des Thiiniumsalzes (1)^[1] mit Kalium-*tert*-butylalkoholat und Triacetonitril(tricarbonyl)chrom(0) führt in Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Komplex (2), der sich als kristalliner, tiefroter, luftstabilier Feststoff in 75% Ausbeute isolieren lässt^[2].

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion Fragmente, die durch Ligandenabspaltung entstehen und gut charakterisierbar sind (Tabelle 1). IR- und NMR-Daten sind mit einer Koordination des Heterocyclus an das Metall vereinbar (Tabelle 1). Die kurzwelligste CO-Bande ist gegenüber der im analogen Thiabenzoloxid-Komplex (4)^[3] um 18 cm⁻¹ langwellig verschoben. Die erhöhte Donorkapazität



des Liganden (3) im Komplex (2) gegenüber der des Thiabenzoloxid-Liganden im Komplex (4) wird durch die Tiefeldverschiebung des ¹³CO-Signals um 2.12 ppm dokumentiert.

Die Röntgen-Strukturanalyse von (2) zeigt, daß der Heterocyclus nur über die fünf Kohlenstoffatome, die eine Ebene bilden, an das Chrom η^5 -gebunden ist. Das Schwefelatom befindet sich 0.76 Å über dieser Ebene und ist nicht an das Metall gebunden: $d(\text{Cr}-\text{S}) = 2.88 \text{ \AA}$ ^[4]. Der Thiabenzol-Ligand (3) verhält sich somit komplexchemisch wie ein Ylid, nicht aber wie ein Aren.

Analog lassen sich aus (1) und Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän(0) bzw. -wolfram(0) ein Molybdän- (42% Ausbeute, Fp = 169 °C, Zers.) bzw. ein Wolfram-Komplex (47% Ausbeute, Fp = 132 °C, Zers.) gewinnen. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser rotvioletten, luftstabilen, diamagnetischen Feststoffe entsprechen denen von (2), was auf analoge Strukturen schließen läßt.

Erste orientierende Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die neuartigen Komplexe vom Typ (2) an der Methylgruppe alkylieren lassen. So ergibt (2) in Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge *tert*-Butyllithium bei -70 °C nach anschließendem Zusatz von überschüssigem Methyliodid rotbraunes Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzo-l)chrom(0) in 63% Ausbeute (Fp = 156–158 °C, Zers.; siehe Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Zu einer Mischung von 1.011 g (3.9 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, 1.057 g (3.0 mmol) (1)^[1] und 0.337 g (3.0 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat werden bei Raumtemperatur unter N₂ 30 cm³ wasserfreies DMSO pipettiert und die entstandene tiefrote Lösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden DMSO und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in 20 cm³ CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Absaugen über eine G4-Fritte wird das Filtrat mit 5 cm³ Methylcyclohexan versetzt und langsam im Vakuum eingeengt, bis sich ein dunkelrotes Öl ausscheidet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Öl mit Petrolether gewaschen (4 × 10 cm³). Der

Rückstand wird noch zweimal aus CH₂Cl₂/Petrolether umkristallisiert und das tiefrote (2) im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.897 g (75%), Fp = 152–154 °C.

Eingegangen am 6. Juni, ergänzt am 19. Dezember 1980 [Z 723]

[1] A. G. Hortmann, R. L. Harris, J. A. Miles, J. Am. Chem. Soc. 96, 6119 (1974);
B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler, Jr., K. Mislow, ibid. 97, 2718 (1975).

[2] Hierbei entsteht nur eine isomerenreine Verbindung. Bei der Reaktion von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ bilden sich dagegen zwei Isomere, die sich durch die Orientierung von Chrom und SO(CH₃)₂-Gruppe unterscheiden [3].

[3] L. Weber, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 111, 1709 (1978).

[4] Raumgruppe P2₁/n, monoklin, Zellkonstanten $a = 10.004(3)$, $b = 13.073(6)$, $c = 14.840(8)$ Å; $\beta = 101.75(3)$, $Z = 4$, $V = 1900$ Å.

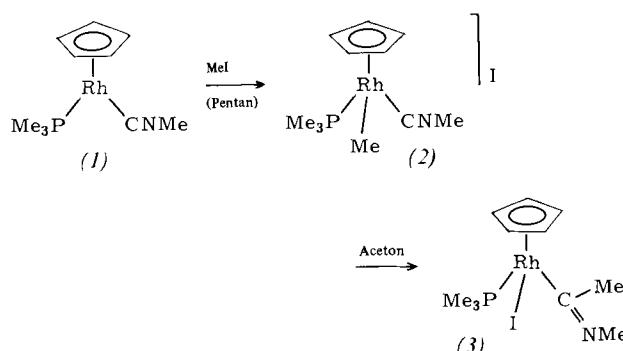
Cobalta heterocyclen durch [3+2]-Cycloaddition eines Acetimidoylcobalt-Komplexes mit Aceton und Acetonitril^[**]

Von Helmut Werner, Bernd Heiser und Alfred Kühn^[*]

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Synthese der Isocyanidkomplexe C₅H₅M(PMe₃)CNR (M = Co, Rh; R = Me, tBu, Ph)^[1] wurde die Reihe der Lewis-basischen Halbsandwichverbindungen vom Typ C₅H₅Co(PMe₃)L (L = PMe₃, PPh₃, P(OR)₃^[2], CO, CS^[3]) fortgesetzt. Da die Donor-Acceptor-Eigenschaften von Isocyaniden und CO ähnlich sind^[4], erwarteten wir, daß die Reaktionen von C₅H₅M(PMe₃)CNR z. B. mit Iodmethan analog denen der Carbonylkomplexe C₅H₅M(PMe₃)CO (M = Co^[3a], Rh^[5]) verlaufen.

Für den Methylisocyanid-Rhodiumkomplex (1) trifft die Erwartung zu. Umsetzung mit Iodmethan in Pentan ergibt zunächst die salzartige Verbindung (2), die sich beim Röhren in Aceton (4 h, 50 °C) unter CH₃-Verschiebung vom Metall zum Isocyanid-Kohlenstoff in den Acetimidoylkomplex (3) umwandelt.



Die Reaktion des Methylisocyanid-Cobaltkomplexes (4) mit Iodmethan verläuft im ersten Schritt wahrscheinlich analog zur Reaktion von (1). Man erhält eine gelbe Festsubstanz, deren IR-Spektrum [$\nu(\text{CN}) = 2203 \text{ cm}^{-1}$, in Nujol] für eine Zusammensetzung (5) spricht. In Lösungsmitteln wie CH₃NO₂ oder CH₂Cl₂ ist (5) nicht stabil, läßt sich mit AgPF₆ (in CH₂Cl₂) jedoch in das gelbe, luftbeständige Salz (6) umwandeln. Bei Einwirkung von Aceton auf (5) fällt ein braunes, mikrokristallines Pulver aus, das nach Elementaranalyse formal ein 1:1-Addukt von Aceton und (5) ist. Dem daraus

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. B. Heiser, Dr. A. Kühn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Basische Metalle, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienpenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. – 26. Mitteilung: [†].