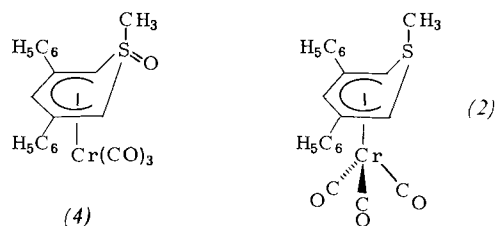


Wir konnten erstmals ein Thiabenzol-Derivat als Ligand in einem Übergangsmetallkomplex, der Titelverbindung (2), stabilisieren.

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, luftstabiler Feststoff in 75% Ausbeute isolieren läßt^[2].

Das Massenspektrum zeigt neben dem Moleküllion 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 kurzweiligste CO-Bande ist gegenüber der im analogen Thiabenzoloxid-Komplex (4)^[3] um 18 cm⁻¹ langweilig 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: $d(\text{Cr}-\text{S}) = 2.88 \text{ Å}^{[4]}$. 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, $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$, Zers.) bzw. ein Wolfram-Komplex (47% Ausbeute, $\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$, 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 Methyljodid rotbraunes Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)chrom(0) in 63% Ausbeute ($\text{Fp} = 156\text{--}158^\circ\text{C}$, Zers.; siehe Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Zu einer Mischung von 1.011 g (3.9 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.057 g (3.0 mmol) (1)^[1] und 0.337 g (3.0 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat werden bei Raumtemperatur unter N_2 30 cm³ wasserfreies DMSO pipettiert und die entstandene tiefroter Lösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden DMSO und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in 20 cm³ CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Absaugen über eine G4-Fritte wird das Filtrat mit 5 cm³ Methylcyclohexan versetzt und langsam im Vakuum eingeeengt, bis sich ein dunkelrotes Öl ausscheidet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Öl mit Petrolether gewaschen ($4 \times 10 \text{ cm}^3$). Der

Rückstand wird noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert und das tiefroter (2) im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.897 g (75%), $\text{Fp} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$.

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. Maranoff, 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-diphenylthiabenzol-1-oxid mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ bilden sich dagegen zwei Isomere, die sich durch die Orientierung von Chrom und $\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ -Gruppe unterscheiden [3].
- [3] L. Weber, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 111, 1709 (1978).
- [4] Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, monoklin, Zellkonstanten $a = 10.004(3)$, $b = 13.073(6)$, $c = 14.840(8)$ Å; $\beta = 101.75(3)$, $Z = 4$, $V = 1900 \text{ Å}^3$.

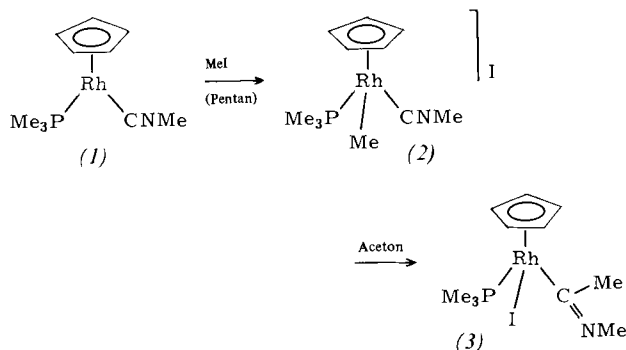
Cobaltaheterocyclen durch [3 + 2]-Cycloaddition eines Acetimidoylcobalt-Komplexes mit Aceton und Acetonitril^[**]

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

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Synthese der Isocyanidkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{Ph}$)^[1] wurde die Reihe der Lewis-basischen Halbsandwichverbindungen vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OR})_3$ ^[2], CO , CS ^[3]) fortgesetzt. Da die Donor-Acceptor-Eigenschaften von Isocyaniden und CO ähnlich sind^[4], erwarten wir, daß die Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ z. B. mit Iodmethan analog denen der Carbonylkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ ($\text{M} = \text{Co}$ ^[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 Rühren in Aceton (4 h, 50°C) unter CH_3 -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 CH_3NO_2 oder CH_2Cl_2 ist (5) nicht stabil, läßt sich mit AgPF_6 (in CH_2Cl_2) 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 Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. – 26. Mitteilung: [1].

durch Umfällen mit AgPF_6 gebildeten Hexafluorophosphat schreiben wir aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) die Struktur (7) zu.

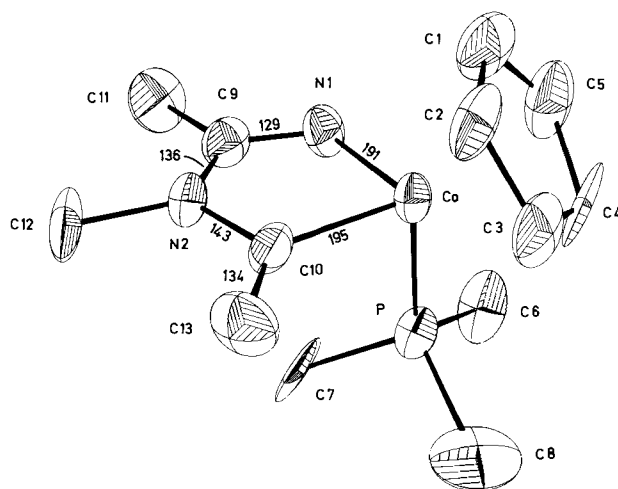
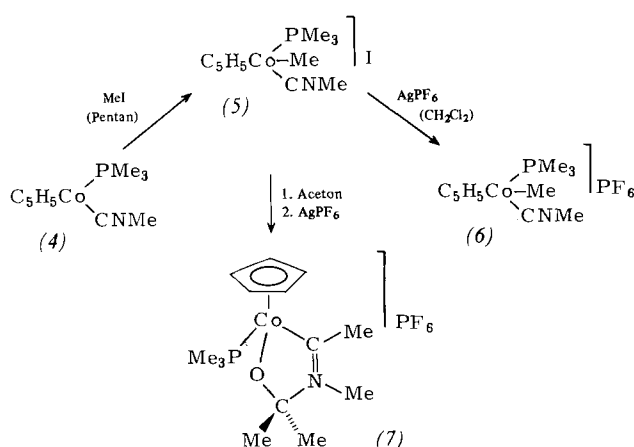


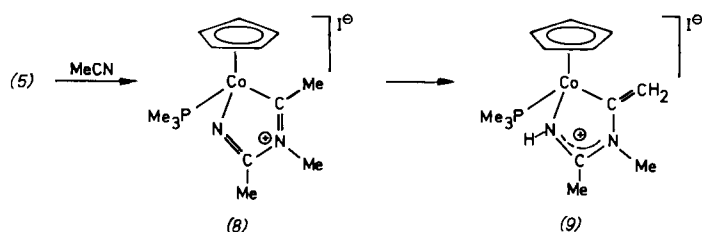
Abb. 1. Struktur des Kations von (9) im Kristall mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°].

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte ($^1\text{H-NMR}$: δ -Werte, TMS int., J in Hz; IR: Nujol, Werte in cm^{-1}).

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ Solvens	C_5H_5	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	NCH_3 [a]	XCH_3	IR $\nu(\text{CN})$
(2)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.80 „t“ $J_{\text{RHH}} = J_{\text{PH}} = 0.6$	1.85 d x d $J_{\text{RHH}} = 1.0$ $J_{\text{PH}} = 11.7$	3.75	0.83 d x d (X = Rh) $J_{\text{RHH}} = 1.1$ $J_{\text{PH}} = 2.5$	2200
(3)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.43 d x d $J_{\text{RHH}} = 0.6$ $J_{\text{PH}} = 1.6$	1.78 d x d $J_{\text{RHH}} = 0.9$ $J_{\text{PH}} = 11.5$	3.20	2.87 (br) (X = C)	
(6)	CD_3NO_2	5.17 d $J_{\text{PH}} = 0.5$	1.57 d $J_{\text{PH}} = 11.1$	3.47	0.73 d (X = Co) $J_{\text{PH}} = 3.0$	2203
(7)	CD_3NO_2	5.30 d $J_{\text{PH}} = 0.5$	1.55 d $J_{\text{PH}} = 11.8$	3.03	3.33 (br) [b] 1.37 s 1.30 s	1560
(9) [c]	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.19 d $J_{\text{PH}} = 0.4$	1.44 d $J_{\text{PH}} = 11.5$	3.14 s	2.20 s (X = C)	[d]

[a] Stets relativ breites Signal, mit Ausnahme von (9). [b] Signal der Methylgruppe am zum Cobalt α -ständigen C-Atom. [c] Protonen der exocyclischen CH_2 -Gruppe ergeben zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 5.01$ ($J_{\text{PH}} = 4.4$, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz) und 4.59 ($J_{\text{PH}} = 3.2$, $J_{\text{HH}} = 2.5$). [d] Drei Banden für $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CC})$ bei 1610, 1570 und 1520 cm^{-1} .

Ähnlich wie mit Aceton reagiert (5) auch mit Acetonitril. Möglicherweise entsteht primär die zu (7) analoge Verbindung (8), aus der sich sehr rasch der tautomere Komplex (9) bildet.



bildet. Das entsprechende PF_6 -Salz ist durch Umsetzung mit AgPF_6 (in CH_3NO_2) oder durch Zugabe von Acetonitril zu (7) erhältlich.

In Abbildung 1 ist die Struktur des Kations von (9) wiedergegeben^[6]. Der Co-Heterocyclus ist völlig planar (maximale Abweichung der Atome aus der Ringebene 1 pm), und auch die C-Atome C11, C12 und C13 befinden sich in der Ringebene. Das Vorliegen der exocyclischen Doppelbindung wird durch den Abstandswert für C10—C13 (134 pm) bestätigt. Aufgrund des relativ geringen Unterschiedes der Bindungslängen C9—N1 und C9—N2 sollte die positive Ladung in dem NCN-Fragment des Ringes delokalisiert sein.

Aceton und Acetonitril haben nur wenig aktivierte Mehrfachbindungen und sind daher im allgemeinen zu $[3 + 2]$ -Cycloadditionen nicht befähigt^[7]. Die Beobachtung, daß die durch den elektrophilen Angriff von MeI an der Co—CN-Me-Bindung von (4) gebildete Acetimidoylcobalt-Gruppe sowohl mit $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ als auch mit $\text{MeC}\equiv\text{N}$ rasch reagiert, deutet auf eine hohe Nucleophilie des Acetimidoyl-N-Atoms hin, als deren Ursache der Elektronenreichtum des $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}$ -Fragments anzunehmen ist.

Eingegangen am 18. Juli 1980 [Z 724]

- [1] S. Lotz, B. Heiser, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977); B. Juthani, Dissertation, Universität Würzburg 1980.
- [3] a) A. Spencer, H. Werner, J. Organomet. Chem. 171, 219 (1979); b) H. Werner, O. Kolb, Angew. Chem. 91, 930 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 865 (1979).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 22; Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed. Wiley-Interscience, New York 1980, Chap. 25.
- [5] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).
- [6] Kristalldaten: Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 12.595(5)$, $b = 8.573(4)$, $c = 15.867(5)$ Å, $\beta = 98.03^\circ$, $V = 1696 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.66$, $\rho = 1.68 \text{ g/cm}^3$, 1592 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 40^\circ$, Syntex P2₁, $\text{MoK}\alpha$), Lösung mit direkten Methoden (SHELX), Verfeinerung bis $R = 0.037$ (anisotrope Temperaturfaktoren).
- [7] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).