

Schwefelylid-Metall-Komplexe: koordinationschemische, organisch-präparative und biochemische Aspekte

Von Lothar Weber*

Acyclische wie auch cyclische Schwefel-Ylide haben sich in der Organometallchemie als interessante und vielseitige Liganden erwiesen. Neben Analogien zur Koordinationschemie der Phosphor-Ylide zeigen Komplexe der Schwefel-Ylide deutliche Besonderheiten in Struktur und Reaktivität. So gewinnen sie mehr und mehr an Bedeutung für die Synthese anorganischer und organischer Verbindungen; möglicherweise kommt ihnen auch biochemische Relevanz als Methylengruppenüberträger zu. Die noch junge Komplexchemie der ylidischen λ^4 -Thiabenzole und λ^6 -Thiabenzol-1-oxide zeichnet sich durch eine Vielfalt unerwarteter, häufig neuartiger Reaktionen aus und bietet daher reizvolle Aspekte.

1. Einführung

Phosphor-Ylide^[1] gehörten bereits zwanzig Jahre zum Reagentienarsenal der Organischen Chemie, bevor sie auch in der Anorganischen und Komplexchemie beachtet wurden. Diese außerordentlich vielseitigen Liganden bilden als extrem starke Elektronendonoren mit fast allen Metallen eine Vielzahl neuer Komplextypen, die erstaunlich stabile Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Ylidkomplexe sind nicht nur eine Bereicherung für die Strukturchemie, einige von ihnen zeigen vielversprechende katalytische Aktivität oder erscheinen pharmakologisch interessant. Die Koordinationschemie von Phosphor-Yliden ist in Übersichtsartikeln von Schmidbaur^[2], Weber^[3] und Kasaka^[4] beschrieben worden.

Den Schwefel-Yliden war ein ähnliches Los beschieden. Etwa fünfzehn Jahre nach ihrer Einführung als Synthesebausteine in die Organische Chemie stellte Trost in einer Monographie diese Spezies als „emerging synthetic intermediates“ vor^[5]. Nun erst begann man sich auch mit den Ligandeneigenschaften dieser faszinierenden Klasse von Reagentien^[6] zu beschäftigen.

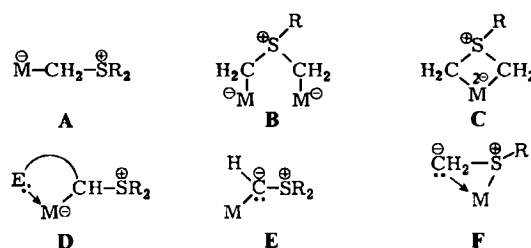
Im folgenden soll über Synthesen, Strukturen und chemisches Verhalten von Schwefel-Ylidkomplexen berichtet, ihre Bedeutung für die präparative Organische sowie Organometallchemie erörtert und dabei auf Verwandtschaften und Unterschiede zu Phosphor-Ylidkomplexen hingewiesen werden.

2. Schwefel-Ylide als σ -Liganden

2.1. Metallkomplexe acyclischer Schwefel-Ylide

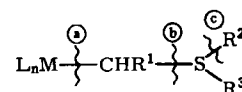
Schwefel-Ylide sind Zwitterionen, bei denen ein Carbanion-Zentrum durch ein direkt benachbartes Sulfonium-Zentrum stabilisiert wird. Offenkettige Schwefel-Ylide können wie Phosphor-Ylide als terminale Liganden an ein Metall-Zentrum koordiniert werden (A). Ihre Monoanionen werden als Doppelylid-Brückenliganden (B) oder als -Chelatliganden (C) koordiniert. Chelatkomplexe entstehen auch, wenn neben der Ylidfunktion ein weiteres Donor-Zentrum im Molekül vorhanden ist (D). Des weiteren

kann die Ylidfunktion selbst Metall-Substituenten am Carbanion-Zentrum (E) oder am Sulfonium-Zentrum (F) aufweisen, wobei im letztgenannten Fall dieser Substituent auch als intramolekulares Koordinationszentrum fungiert.



2.1.1. Terminale Liganden

Komplexe des Typs A werden im allgemeinen durch Knüpfung der Bindungen (a), (b) oder (c) synthetisiert (vgl. Schema 1), wobei die indirekten Synthesewege über (b) und (c) nicht auf die Existenzfähigkeit der freien Ylide angewiesen sind. Dies ermöglicht den Aufbau instabiler Schwefel-Ylide am schützenden Metall.



Schema 1. Wege zu Ylidkomplexen des Typs A.

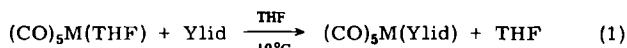
Knüpfung der Bindung (a): Die meisten der hier diskutierten Komplexe werden durch Ligandenaustausch erhalten, wobei die freien Ylide labile Liganden wie Ether, Alkene, Nitrile, Halogenide oder sogar tertiäre Phosphane verdrängen. CO-Austausch gelingt durch photochemische Umsetzung.

Bemerkenswert ist, daß auch das sehr thermolabile Schwefel-Ylid Me_2SCH_2 von reaktiven Komplexfragmenten abgefangen werden kann (Reaktionen (4) und (5)). Auf ähnliche Weise wie in (1)–(5) skizziert wird $Me_2S(O)CH_2$ als endständiger Ligand in Komplexe von Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Tl^[14] und Pd^[15] eingeführt. Carbonyl-stabilisierte Ylide $R^1R^2SCHC(O)R^3$ werden über das ylidische Kohlenstoffatom an Pd^[11, 16–20], Pt^[16, 17, 19] und Hg^[21] gebunden.

Knüpfung der Bindung (b): In der schützenden Koordinationsphäre von Übergangsmetallen gelingen der Auf-

* Priv.-Doz. Dr. L. Weber

Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

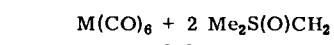
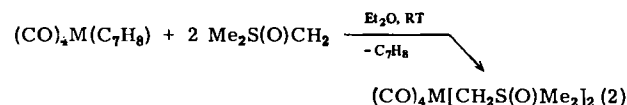


THF = Tetrahydrofuran

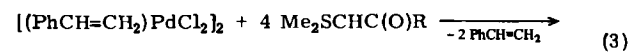
Ylid = $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$;

M = Cr, Mo, W [7,8]

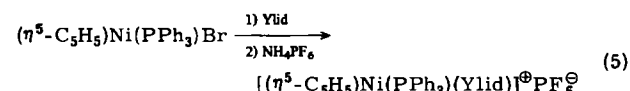
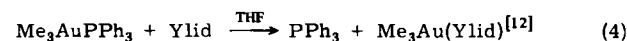
Ylid = $\text{Me}_2\text{SCHC}(\text{O})\text{Ph}$; M = W [9]



M = Cr, Mo, W [10]

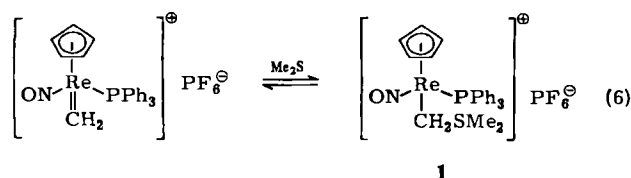


R = Ph, *p*-C₆H₄Me, *p*-C₆H₄OMe, *p*-C₆H₄Br, *p*-C₆H₄NO₂ [11]



Ylid = Me_2SCH_2 , $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ [13]

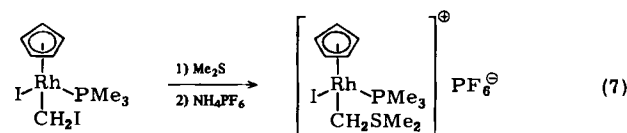
bau und die Stabilisierung des thermolabilen Schwefel-Ylids Me_2SCH_2 durch Sulfanaddition an Carbenkomplexe [22a].



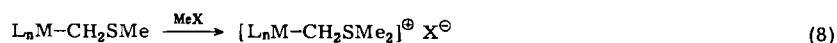
1

Der Ylidkomplex **1** liegt hierbei im Gleichgewicht mit den Edukten vor. Allgemein wird eine solche Bildung von Komplexen wie **1** sowohl durch Größe und Basizität des Sulfans als auch durch Größe und Elektrophilie des Alkylidenliganden bestimmt [22a]. Hingegen neigen nur sehr elektronenreiche Komplexe klassischer Phosphor-Ylide zum Zerfall in Phosphan und Alkylidenkomplex [22b-c] (zur reversiblen Reaktion von Fischerschen Carben-Metall-Komplexen mit Phosphanen vgl. [3, 39]).

Die Rhodium- CH_2SMe_2 -Einheit läßt sich durch Substitution eines Iodmethylkomplexes erzeugen [23].



Knüpfung der Bindung @: Die Alkylierung von Alkylthiomethylkomplexen führt in vielen Fällen zu Komplexen von Schwefel-Yliden.



L _n M	Cp(CO) ₂ Fe [24]	Cl(Ph ₃ P) ₂ (CO) ₂ Os [25]	ClL ₂ Pt (L = PPh ₃ , PPh ₂ Me) [26]
MeX	(Me ₃ O)BF ₄ , MeSO ₃ F	MeSO ₃ CF ₃	MeSO ₃ F

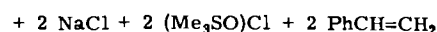
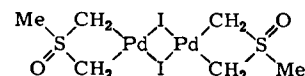
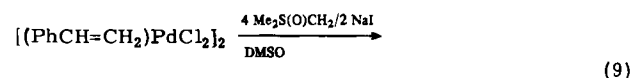
Bindungsverhältnisse und Molekülstrukturen: Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen ist der Ylid-

ligand ausschließlich über eine σ-Bindung mit dem Metallatom verknüpft. Ähnlich wie bei analogen Komplexen von Phosphor-Yliden ist die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung in diesen Spezies thermisch wie auch chemisch bemerkenswert stabil. Ganz allgemein sind Phosphor-Ylide stärkere Donorliganden als entsprechende Schwefel-Ylide, wie ein Vergleich der IR-Daten von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ylid})$ [$\text{Ylid} = \text{Ph}_3\text{PCH}_2$, $\text{Ph}_2\text{MePCH}_2$, $\text{PhMe}_2\text{PCH}_2$, $(\text{MeO})_3\text{PCH}_2$, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$] [27] und ESCA-Messungen an $\text{Me}_3\text{Au}(\text{Ylid})$ [$\text{Ylid} = \text{Me}_3\text{PCH}_2$, Ph_3PCH_2 , Me_2SCH_2 , $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$] [12b] andeuten.

Röntgen-Strukturanalysen an $[(t\text{BuCH}_2)_2\text{SMe}]^+[(t\text{BuCH}_2)_2\text{SCH}_2\text{ZnI}_3]^-$ [28], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{SMe}_2]^+\text{SO}_3\text{F}^-$ [24b], $(\pm)\text{-trans-Cl}_2\text{Pd}[\text{CH}\{\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\text{SMe}_2]_2$ [11] und $\text{Me}_3\text{Au}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ [12b] beweisen das Vorliegen von Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen.

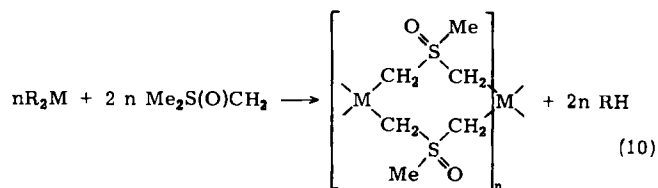
2.1.2. Brücken- und Chelatliganden

Im Gegensatz zur Chemie der Phosphor-Ylide sind Koordinationsverbindungen von doppelylidischen Sulfoniumderivaten (Typ B oder C) selten. Die Anionen $[(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O})\text{Me}]^-$ und $[(\text{CH}_2)_2\text{SMe}]^-$ können als Brücken- wie auch als Chelatliganden fungieren. Die Deprotonierung des Ylids gelingt durch Umylidierung [11].



DMSO = Dimethylsulfoxid

In Alkylmetallverbindungen sind stark basische Liganden zur Deprotonierung von koordiniertem $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ vorhanden. Allerdings werden hierbei gewöhnlich Koordi-

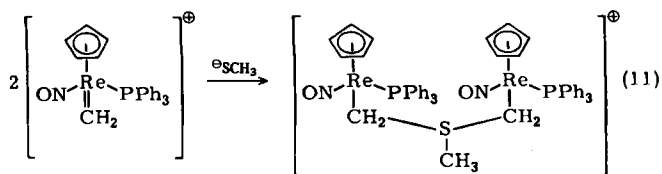


M	Zn	Cd
R	Et	Me, Me ₃ SiCH ₂

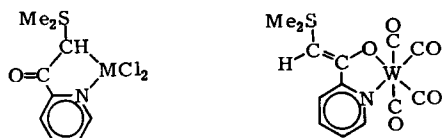
nationspolymere erhalten, deren Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten [14, 29].

Durch zweifache Addition eines Methylenkomplexes an das Methanthiolat-Ion wird auf indirektem Wege ein zwei-

kerniger Rheniumkomplex mit verbrückendem Schwefel-Doppelylid synthetisiert [22a].



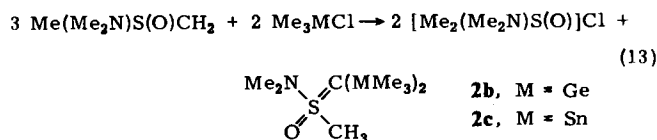
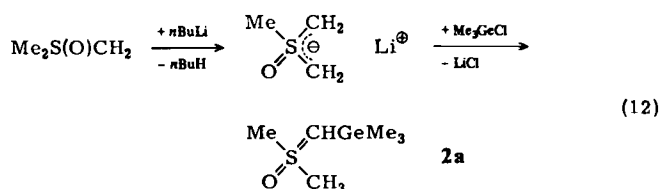
Chelatkomplexe anderer Art (Typ D) werden gebildet, wenn im Schwefel-Ylid eine weitere Donorfunktion anwesend ist. In Palladium- und Platinkomplexen wird Dimethylsulfonio-2-picolinoylmethanid über die ylidische CH-Gruppe und das Pyridin-N-Atom fixiert, hingegen sind in einem Wolframkomplex das Pyridin-N-Atom und „Carbonyl“-O-Atom als Donor-Zentren wirksam^[9,30,31].



M = Pd, Pt

2.1.3. Metallsubstituierte Ylide

Während schon zahlreiche Phosphor-Ylide mit Metall-Substituenten am Carbanion-Zentrum bekannt sind^[3], wurden bisher erst wenige derartige Schwefel-Ylide (Typ E) wie **2a–2c** beschrieben^[32,33].

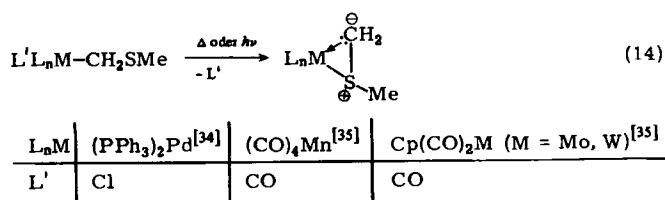


Übergangsmetallverbindungen wie **2d** sind noch unbekannt. Sie wären als potentielle Alkylidengruppen-Überträger (sulfan-stabilisierte Carbinkomplexe) von synthetischem Interesse (vgl. den Alkylidengruppen-Transfer mit Komplexen von Schwefel-Yliden in Abschnitt 2.3).



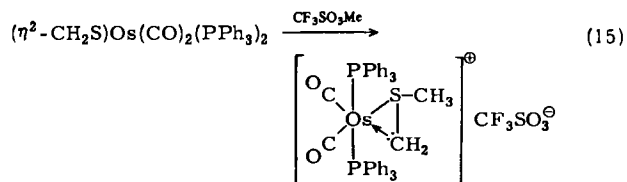
2.1.4. η^2 -Methylthiomethylkomplexe

Verbindungen mit dem Strukturelement F können formal als Ylidkomplexe betrachtet werden. In ihnen befindet



sich ein Carbanion-Zentrum in α -Stellung zu einem Sulfonyl-Zentrum, an dem der Metallrest als Substituent (und als Acceptor) fungiert. Solche Verbindungen sind aus η^1 -Methylthiomethylkomplexen durch intramolekularen Ligandenaustausch zugänglich.

Auch die S-Methylierung von η^2 -Thioformaldehydliganden führt zu kationischen Komplexen des Typs F^[25].



Die Existenz dreigliedriger Metallacyklen mit CS-Einfachbindungen ist durch Röntgen-Strukturanalysen gesichert^[36,37].

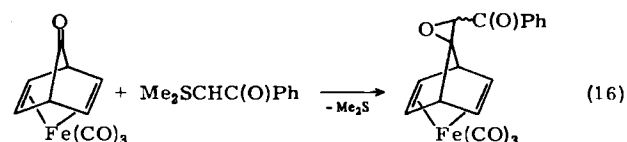
2.2. Ligandenreaktionen mit acyclischen Schwefel-Yliden

Der Einfluß von Übergangsmetallkomplexfragmenten auf organische Moleküle ist vielfältig: Sie wirken durch Koordination an polyfunktionelle Spezies als Schutzgruppen und ermöglichen so selektive Reaktionen^[38]; thermolabile Spezies werden durch Komplexbildung stabilisiert und so für gezielte Umsetzungen zugänglich^[39]; oft aktivieren Metall-Zentralatome die Ligandmoleküle und katalysieren manche Prozesse^[40].

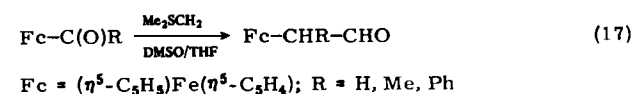
In diesem Abschnitt wird der nucleophile Angriff von Schwefel-Yliden auf Lewis-acide Zentren in der Koordinationssphäre von Metallkomplexen erörtert.

2.2.1. Aldehydische und ketonische Carbonylgruppen

Norbornadien-7-on wird am $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment stabilisiert, so daß die Chemie seiner CO-Funktion studiert werden kann^[41].



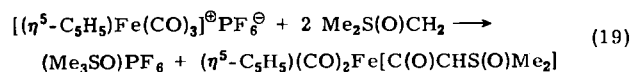
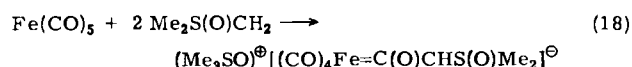
Reaktionen dieser Art mit Schwefel-Yliden wurden bisher kaum untersucht, erscheinen aber vielversprechend. So könnte sich der zu Phenol isomere 2,4-Cyclohexadienon-Ligand in Tricarbonyl(cyclohexadienon)eisen^[42] mit Yliden umsetzen lassen, was Phenol nicht tut^[42d]. Gewöhnlich reagieren α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen mit



Schwefel-Yliden unter Cyclopropanierung. Durch Koordination an Metallzentren ließe sich aber dieser Reaktionsweg blockieren und möglicherweise die alternative Epoxidierung erreichen. Acylferrocene werden durch Me_2SCH_2 in guten Ausbeuten derivatisiert^[43].

2.2.2. Carbonyl-Liganden

Im Gegensatz zu den stärker nucleophilen Phosphor-Yliden wie Ph_3PCH_2 oder Me_3PCH_2 ^[44] werden Schwefel-Ylide nicht an den CO-Liganden in $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) addiert. Auskunft über die Elektrophilie von koordiniertem Carbonmonoxid gibt die Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung ($k = 16.49$ [$\text{Cr}(\text{CO})_6$], 16.42 [$\text{Mo}(\text{CO})_6$], 16.41 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ [$\text{W}(\text{CO})_6$])^[45]. Die größere Elektrophilie der CO-Liganden in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($k_{\text{ax}} = 17.0$, $k_{\text{eq}} = 16.4$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$) und in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ($k = 17.6$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$)^[46] ermöglicht die Addition und nachfolgende Umylidierung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ ^[27, 47].



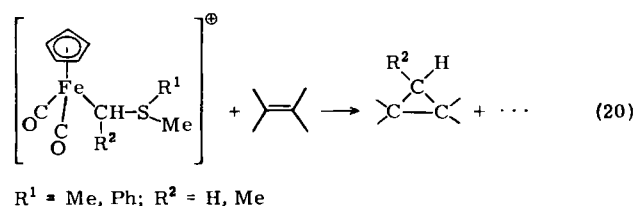
Die Produkte können als Sulfonioacyl-Metallkomplexe oder auch als Ferriocarbonyl-substituierte Schwefel-Ylide aufgefaßt werden.

Mit Ausnahme der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ an der SiCl-Funktion von Chlorsilyl-Eisenkomplexen^[48] sind Peripheriereaktionen an kleinen Liganden wenig erforscht. Vor allem die Umsetzungen von Schwefel-Yliden mit Carben-, Carbin- und Isocyanid- sowie Olefinkomplexen sollten erfolgreich sein, wie orientierende Ergebnisse entsprechender Umsetzungen von Phosphor-Yliden nahelegen^[49].

2.3. Schwefel-Ylidkomplexe als Synthesebausteine

2.3.1. Cyclopropanierung

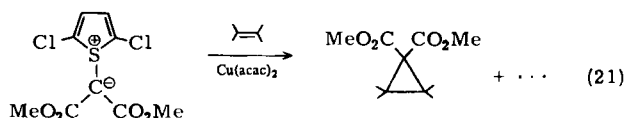
In der Regel reagieren Schwefel-Ylide nur mit aktivierten Alkenen zu Cyclopropanderivaten. Durch Komplexierung der Ylide gelingt jedoch auch die stereospezifische Alkyldenübertragung auf elektronenreiche Olefine^[24, 50].



Im Gegensatz zu anderen Cyclopropanierungsreagentien sind die Ylid-Eisenkomplexe bequem zugänglich und handhabbar. Die Reaktionsbedingungen werden durch die Eigenschaften der Sulfan-Abgangsgruppe entscheidend mitbestimmt.

McCormick und Gladysz^[22a] haben nachgewiesen, daß Komplexe von Schwefel-Yliden im Gleichgewicht mit den freien Sulfanen und reaktiven Alkyldenkomplexen vorliegen, was die Vermutung stützt, daß die reaktive Spezies bei der Cyclopropanierung ein Carbenkomplex ist. Cyclopropanierungen mit Carbenkomplexen wurden mehrfach beschrieben^[51].

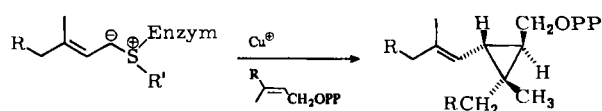
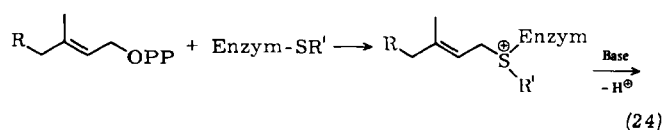
In diesem Zusammenhang werden Analogien zwischen Schwefel-Ylidkomplexen und Diazoalkanen offenbar^[52]. Salomon und Kochi^[52a] benutzten einen Ylid-Kupferkomplex als Modell für Cyclopropanierungsreaktionen. Tambllyn et al.^[53] zeigten Zusammenhänge zwischen der katalytischen Cyclopropanierung mit Diazoessigester und der Bildung von Schwefel-Yliden, die beide über Carben-Metallkomplexe verlaufen. Porter et al.^[54] fanden, daß die Metall-(Cu, Rh)-katalysierte Cyclopropanierung von Olefinen mit einem Schwefel-Ylid deutlich besser gelingt als mit dem entsprechenden Diazomalonester.



Die Leichtigkeit und Gefahrlosigkeit, mit der Schwefel-Ylide erzeugt und gehandhabt werden können, macht sie in Verbindung mit Kupfersalzen zu attraktiven Cyclopropanierungsreagentien. Darüber hinaus kann die Sulfan-Abgangsgruppe im Gegensatz zu N_2 modifiziert und damit die Aktivität des Ylid-Kupferkomplexes gesteuert werden. Es gibt Hinweise darauf, daß Sulfoniumsalze oder Schwefel-Ylide auch bei der Biogenese von Cyclopropanen eine wesentliche Rolle spielen^[55-57]. Cohen et al. berichteten, daß (Diphenylsulfonio)methanid, das gegen Olefine wie *cis*- und *trans*-2-Octen inert ist, in Gegenwart von Kupfersalzen stereospezifisch die entsprechenden Cyclopropane bildet^[58].



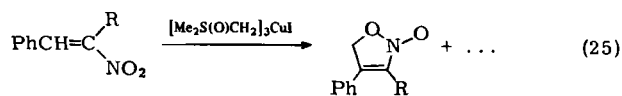
Da die Ylidbildung auch unter physiologischen Bedingungen möglich ist, wird für die Biosynthese von Presqualenpyrophosphat ein Weg über Kupferkomplexe von Schwefel-Yliden postuliert^[58].



$\text{R} = \text{Geranyl}; \text{PPO} = \text{Pyrophosphat}$

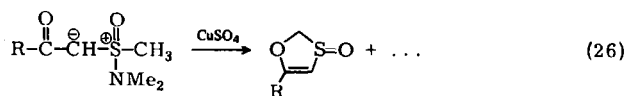
2.3.2. Synthese von Heterocyclen

Während β -Nitrostyrole von freiem $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ verharzt werden, reagieren sie mit einem Kupferkomplex des Ylids in guten Ausbeuten zu 3-Isoxazolin-N-oxiden^[59a].



R = H, Me

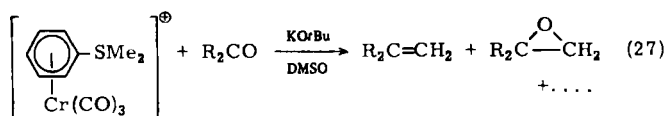
Für die Umwandlung von Carbonyl-stabilisierten [(Di-alkylamino)methyl(oxo)sulfonio]methaniden in 1,3-Oxa-thiol-S-oxide unter CuSO_4 -Katalyse wurde ein Ylid-Kupferkomplex als reaktive Spezies postuliert^[59b].



R = Me, Ph, *p*-C₆H₄Cl, *p*-C₆H₄NO₂, PhCH₂

2.3.3. Wittig-Reaktionen

Im Gegensatz zur Carbonyl-olefinierung durch Phosphor-Ylide reagieren Schwefel-Ylide mit Aldehyden sowie Ketonen zu Oxiranen. Durch Koordination des Arenrestes in $\text{Ph}(\text{Me})\text{SCH}_2$ an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe wird das Verhalten dieses Ylids drastisch verändert: Mit Diarylketonen setzt es sich nun zu Alkenen als Hauptprodukte um^[60].

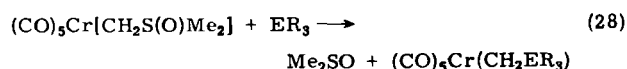


R = Ph, *p*-C₆H₄NMe₂

Der Elektronenabzug durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe steigert die Elektrophilie des Sulfonium-Zentrums und ermöglicht die Desoxygenierung des Primäraddukts. Da aber die Carbanionaktivität im Ylidkomplex deutlich verringert ist, bleibt dieses Syntheseprinzip bisher auf Benzophenonderivate beschränkt. Weiter wird postuliert, daß beide Arylreste den Übergangszustand der Olefinbildung stabilisieren.

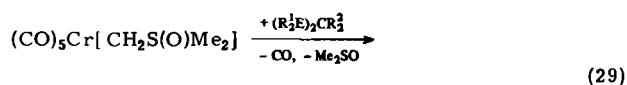
2.3.4. Koordinationsverbindungen instabiler Ylide

Aus Schwefel-Ylidkomplexen läßt sich das Alkylidenmetallfragment auch auf Phosphane und Arsane übertragen^[61].

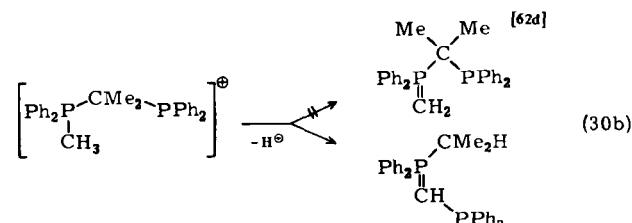
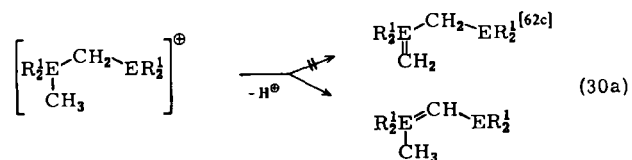


$\text{ER}_3 = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPhMe}_2, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{AsPh}_3$

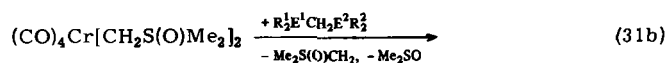
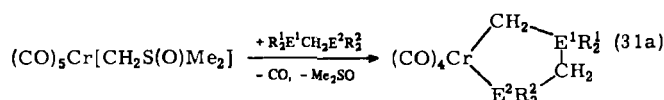
Dieses Verfahren hat für die Synthese von Komplexen instabiler Ylide wie $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{CH}_2$ Bedeutung. Mit Tetraorganodielementmethanen werden Chelatkomplexe von Ylidliganden aufgebaut, die in freiem Zustand nicht beständig sind und sich umlagern^[62a, b].



ER_2^1	PPh_2	PMe_2	$\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	AsPh_2	PPh_2
R_2^2	H	H	H	H	CH ₃

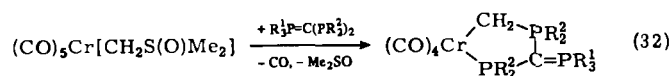


Mit unsymmetrisch substituierten Tetraorganodielementmethanen läßt sich die Synthese des Chelatkomplexes durch die Wahl des Schwefel-Ylidkomplexes regioselektiv gestalten.



Der einleitende Schritt in Reaktion (31a) ist die Verdrängung von Me_2SO durch die stärker nucleophile Endgruppe E^1R_1^1 von $\text{R}_1^1\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^2\text{R}_2^2$, während die Produktbildung in Reaktion (31b) durch den Angriff von E^1R_1^1 auf das Chromatom der koordinativ ungesättigten Spezies $[(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]]$ initiiert wird^[62b].

Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf diphosphinosubstituierte Ylide^[62f, g] ermöglicht die Synthese neuartiger polyfunktioneller Ylidliganden (Reaktion (32))^[62e].

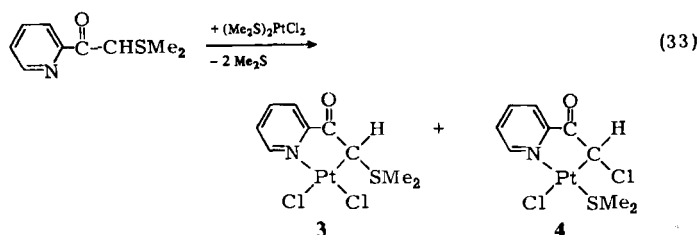


R_1^1	Me	Ph	Ph
R_2^2	Me	Ph	Me

2.3.5. α -Halogenalkylkomplexe

Bei der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2$ mit $\text{Me}_2\text{SCHC}(\text{O})\text{---C}_3\text{H}_4\text{N}$ wird als Produkt neben dem Ylidkomplex 3 der isomere Chelatkomplex 4 mit einem (2-Pi-

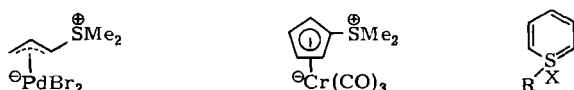
colinoyl)chlormethyl-liganden isoliert^[30]. **4** entsteht aus **3** durch Abspaltung und Komplexierung von Me₂S sowie 1,2-Wanderung eines Chloridions vom Metall- zum benachbarten Kohlenstoffatom.



Somit handelt es sich hier um die Umkehrung der Synthese von Schwefel-Ylidkomplexen aus Halogenmethylkomplexen und Sulfanen (vgl. Reaktion (7)).

3. Schwefel-Ylide als π -Liganden

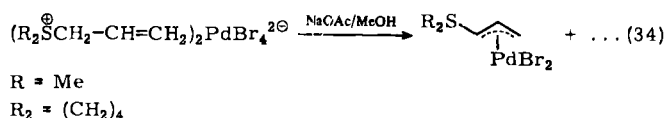
Wird die Carbanion-Funktion durch Mesomerie mit Vinylsubstituenten oder durch Einbau in ein cyclisches Dien-system stabilisiert, so sind solche Schwefel-Ylide als η^3 - bzw. η^5 -Liganden zur Wechselwirkung mit Metall-Zentren über π -Bindungen fähig.



Von den Sulfoniocyclopentadieniden^[63] unterscheiden sich die λ^4 -Thiabenzole^[64] (X = freies Elektronenpaar) und deren Oxide (X = O) dadurch^[65], daß hier das Onium-Zentrum ein Ringglied ist. Die Natur von λ^4 -Thiabenzolen war anfänglich umstritten. Price et al. stellten λ^4 -Thiabenzole^[66a, c, e], λ^4 -Thianaphthaline^[66b, d] und λ^4 -Thiaanthracene^[66b] als neuartige Heteroarene vor. Hortmann et al.^[64a] und Mislow et al.^[64b, c] wiesen nach, daß die Priceschen Verbindungen zum Teil Polymere waren und daß arylsubstituierte λ^4 -Thiabenzole extrem thermolabile Spezies mit Ylidcharakter sind. MO-Rechnungen für die Stammverbindung^[67] sowie NMR-^[64b, c, 68] und Röntgenbeugungsdaten^[69] an substituierten Thianaphthalinen bestätigen diese nichtplanaren Heterocyclus als Ylide.

3.1. η^3 -Sulfoniopropenid-Liganden

(Dialkylsulfonio)-2-propenide („allylide“) sind instabil und erfahren [2,3]-sigmatrope Umlagerungen unter Allylinversion^[5]. Nishiyama gelang die Fixierung und Stabilisierung dieser Spezies am Palladium-Templet^[70].

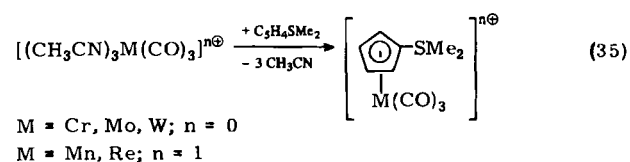


Diese Komplexe zersetzen sich in [D₆]-Me₂SO bei 70 °C zu 1,3,5-Hexatrien.

3.2. η^5 -Sulfoniocyclopentadienid-Liganden

Die unterschiedliche elektronische Abschirmung der Ringprotonen in C₅H₄SMe₂ wird bei Komplexierung an

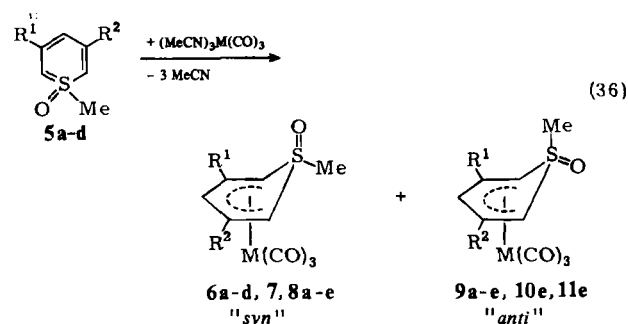
M(CO)₃ (M = Cr, Mo, W, Mn⁺, Re⁺) ausgeglichen. Die Synthese der Komplexe gelingt durch Austausch labiler Acetonitrilliganden in entsprechenden Ausgangsverbindungen.



Die Röntgen-Strukturanalyse des Chromkomplexes beweist die Abwesenheit von Bindungsbeziehungen zwischen Sulfonium- und Metall-Zentrum^[71].

3.3. Herstellung und Struktur von λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexen

Die λ^6 -Thiabenzol-1-oxide **5a-d** fungieren gegenüber M(CO)₃-Fragmenten (M = Cr, Mo, W) als η^5 -6 π -Liganden. Dabei wird die Bildung zweier Isomere, die sich in der gegenseitigen Orientierung von Metall- und Oxosulfonium-Zentrum unterscheiden, nur für Chrom beobachtet^[72, 73].



	a	b	c	d	e	
R ¹	Ph	Me	Me	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	6,9: M = Cr
R ²	Ph	Ph	Me	Ph	<i>t</i> Bu	7,10: M = Mo
						8,11: M = W

Hingegen bildet das Di-*tert*-butyl-derivat **5e** mit Cr(CO)₃ nur das *anti*-Isomer **9e**^[7], mit M(CO)₃ (M = Mo, W) aber die *syn*- und *anti*-Isomere **7e**, **8e**, **10e** und **11e**^[73].

Die Bildung der *anti*-Komplexe wird wahrscheinlich durch den Angriff von koordinativ ungesättigten Spezies wie (MeCN)₂M(CO)₃ am „harten“ Sauerstoffatom des Oxosulfonium-Zentrums eingeleitet (Weg a) in Schema 2), während der Angriff am „weichen“ π -System zu den *syn*-konfigurierten Verbindungen führt (Weg b)).

Somit ist verständlich, warum beim Chrom als „härtestem“ Metall auch *anti*-Komplexe gebildet werden. In **5e** ist dem kleineren Chromatom in [(MeCN)₂Cr(CO)₃] der Zugang zum π -System aus sterischen Gründen verwehrt, so daß nur noch die *anti*-Verbindung **9e** entsteht. Die Sperrigkeit der *tert*-Butylgruppen in **5e** ist auch dafür verantwortlich, daß die größeren und „weicher“ Molybdän- und Wolframatomene den sonst unattraktiven Weg a), der zu *anti*-Isomeren führt, einschlagen. Die Röntgen-Strukturanalysen des freien Ylids **5a**^[74] sowie der isomeren Chromkomplexe **6a** und **9a**^[72] beweisen die η^5 -Koordination des

[*] In *syn*-konfigurierten Komplexen befinden sich 1-Alkylgruppe und Metallrest auf der gleichen, in den *anti*-Isomeren auf verschiedenen Ringseiten.

Metall-Zentrums an die fünf in einer Ebene liegenden Kohlenstoffatome des nichtplanaren Heterocyclus. **5a** liegt im Kristall in der „syn“-Konformation vor, wobei sich das Schwefelatom 39.5 pm über der Ebene der Kohlenstoffatome befindet^[75]. Bei der Komplexbildung an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden die Schwefelatome um weitere 36 bzw. 23 pm aus dieser Ebene weggedrängt.

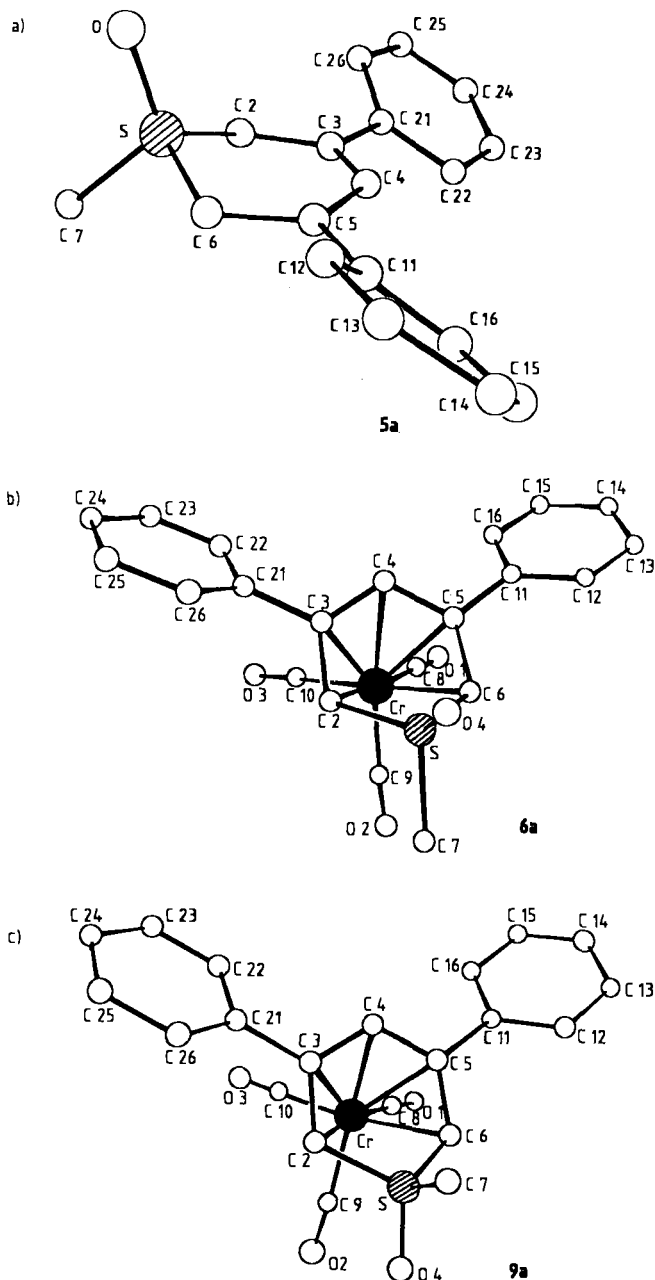
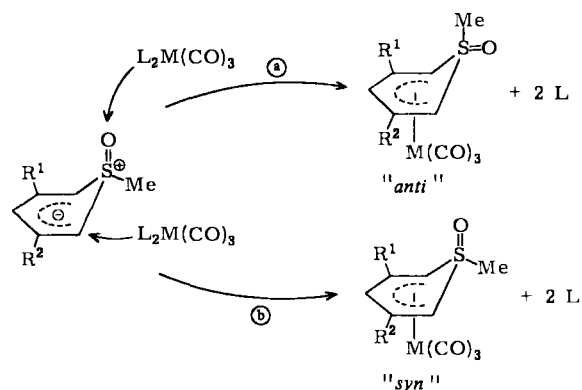


Fig. 1. Struktur der Moleküle **5a**, **6a** und **9a** im Kristall und ausgewählte Bindungsparameter. (Abstände [pm], Winkel [°]).

	5a	6a	9a
Cr...S	—	289.8(2)	280.7(1)
S—O4	147.6(5)	144.6(7)	144.9(1)
S—C2	166.2(6)	171.1(8)	172.0(2)
S—C6	169.3(6)	169.5(8)	170.6(2)
S—C7	182.1(7)	181.1(9)	177.1(2)
C2—C3	142.9(8)	142.2(10)	142.5(3)
C3—C4	136.6(9)	141.1(9)	141.2(3)
C4—C5	139.8(9)	140.7(10)	140.8(3)
C5—C6	141.0(9)	143.2(10)	142.8(3)
Ebene C ₂ bis C ₆ —S	39.5	76	63
Interplanarwinkel	157.8	146	137



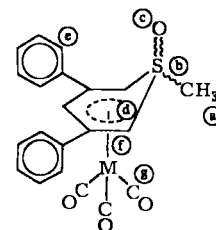
Schema 2. Wege zu *syn*- und *anti*-isomeren λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-Komplexen.

Diese Befunde verdienen Beachtung im Vergleich zum Koordinationsverhalten von λ^5 -Phosphabenzolen^[76]. Der Verlust der Planarität der freien Heterocyclen bei der Komplexbildung an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe bestätigt^[76], daß sich λ^5 -Phosphabenzole wie auch λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-komplexchemisch als Ylide verhalten, deren Onium-Zentren keinerlei Bindungsbeziehungen zu den Metallatomen im Komplex unterhalten^[77].

3.4. Chemische Eigenschaften von λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-Komplexen

Berichte über λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-Komplexe beschränken sich im wesentlichen auf die Herstellung der Ringe, ihre Chemie wurde nur sporadisch studiert: Reduktionsversuche^[64a-c, 65], H/D-Austausch^[65b, h-k], Bromierung und Nitrierung^[65h, i] sowie Reaktionen an den Substituenten^[65b, k].

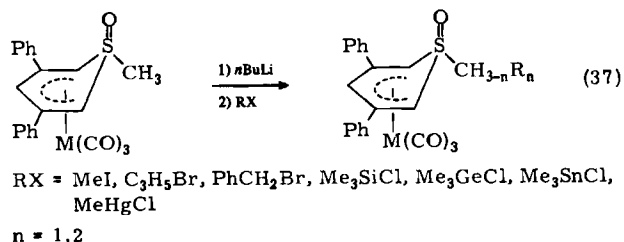
Durch die Koordination an die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe wird die Elektronendichte im Ring deutlich verringert und auf das Metall übertragen. Die elektronische Modifizierung beider Strukturelemente im Komplex ermöglicht eine Reihe von Reaktionen, denen sowohl der freie Ligand wie auch die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe in anderer Umgebung nicht zugänglich sind. Die chemischen Eigenschaften der polyfunktionellen λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-Komplexe werden im wesentlichen an den 3,5-Diphenylderivaten studiert. Hier sind Reaktionen an den Positionen (a)–(g) möglich (Schema 3).



Schema 3. Reaktive Zentren in λ^6 -Thiabenzo[1,1-d]thien-2-yliden-Komplexen.

3.4.1. Alkylierungsreaktionen an der SCH_3 -Gruppe

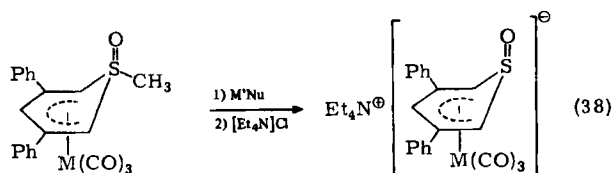
Durch Koordination an die elektronensaugende $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit wird die Acidität der Wasserstoffatome der SCH_3 -Gruppe (Schema 3: (a)) deutlich gesteigert, so daß Alkylierungen im Zweiphasensystem aq. $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gut durchführbar sind. Zudem wird die SCH_3 -Gruppe von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ lithiiert, und die Organolithiumverbindung läßt sich mit einer Reihe von Elektrophilen RX umsetzen^[78].



Die Chlorierung der S-Alkylgruppe ist durch Umsetzung der Lithiumderivate mit Cl_3CCN möglich^[78].

3.4.2. Entmethylierung zu η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexen

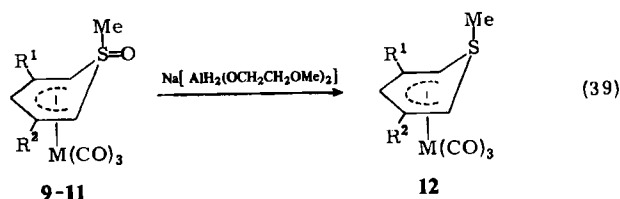
Die *syn*-konfigurierten λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexe reagieren mit „weichen“ Nucleophilen wie $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, LiPPh_2 , $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ unter Entmethylierung zu salzartigen Verbindungen, die sich mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ in die stabilen Tetraethylammoniumderivate umwandeln lassen. Die komplexen Anionen enthalten den neuartigen Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Liganden^[79,80], der ein schwächerer Donor als der wohlbekannte η^5 -Cyclopentadienyl-Ligand ist.



$\text{M}'\text{Nu} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4], \text{LiPPh}_2, \text{Li}[\text{BHEt}_3]$

3.4.3. Desoxygenierung zu λ^4 -Thiabenzol-Komplexen

Anders als $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ reagiert das komplexe Hydrid $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ mit λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexen. Während die *syn*-Komplexe in uncharakteristischer Weise zersetzt werden, führt die Reduktion der *anti*-Komplexe zu λ^4 -Thiabenzol-Komplexen **12**^[81].

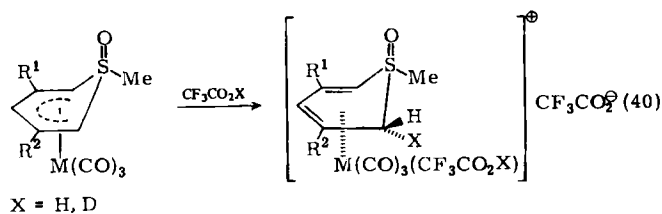


Die Reduktion von **5a** mit Cl_3SiH oder LiAlH_4 liefert hingegen Thiopyrane und nicht die instabilen λ^4 -Thiabenzole^[64a]; erst die Gegenwart des schützenden $\text{M}(\text{CO})_3$ -Templats bewirkt die Stabilisierung des cyclischen Ylids.

3.4.4. Protonierung

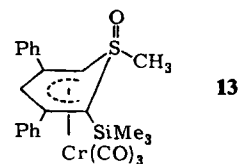
Die relativ langwellige Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden läßt auf beachtliche Elektronendichteanhäufung im Bereich der Metallcarbonylgruppen in den λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexen **6-8** schließen^[72]. Um den basischen Charakter der Metallatome zu prüfen, wurden die Komplexe in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelöst. Hierbei werden nur die Molybdän- und Wolframderivate am Ring in α -Stellung zum Oxosulfonium-Zentrum protoniert^[82]. Deuterierungsexperimente beweisen, daß die $\text{H}^+(\text{D}^+)$ -Addition in der *endo*-Position des Ringes erfolgt und wahrscheinlich durch Metallprotonierung initiiert wird^[82]. Im Gegensatz dazu führt die Pro-

tonierung von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-Komplexen zu spektroskopisch charakterisierten Metallhydrid-Spezies^[83].



Ringsilylierung

Bei der Umsetzung von **6a** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ im Überschuß, nachfolgender Reaktion mit Me_3SiCl und chromatographischer Aufarbeitung an Silicagel analog zu Reaktion (37) wird der Komplex **13** isoliert, bei dem sich der Silylrest in der α -Ringposition befindet.



endo-Hydridaddition

Die Koordination des λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Rings an das $(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{NO})$ -Kation (Schema 3: \odot) bewirkt eine drastische Verminderung der Elektronendichte in den 3- und 5-Ringpositionen, so daß diese elektrophile Eigenschaften gewinnen. Durch den sehr seltenen Reaktionstyp einer *endo*-Addition^[84] entstehen Komplexe von neuartigen doppeltylidischen Sulfoniumverbindungen^[85]. Figur 2 zeigt die Molekülstruktur von **14d**.

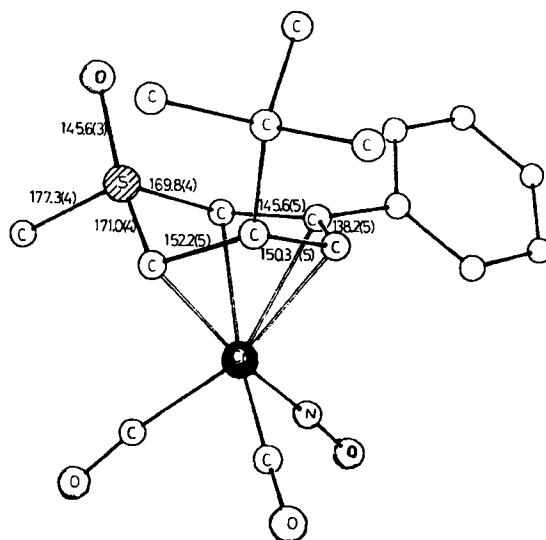
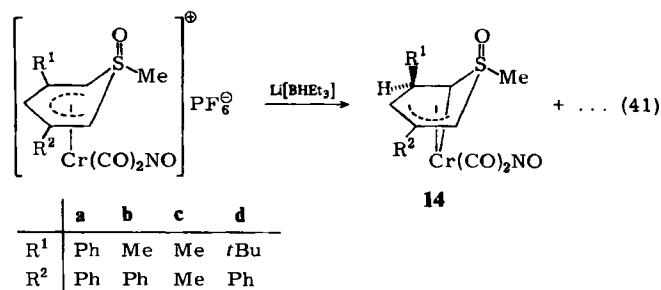
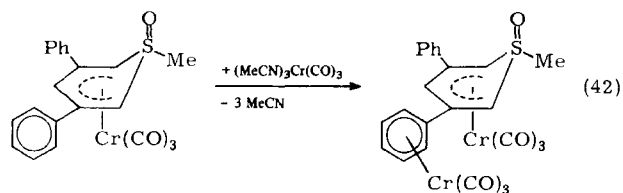


Fig. 2. Molekülstruktur von **14d** und ausgewählte Bindungsparameter.



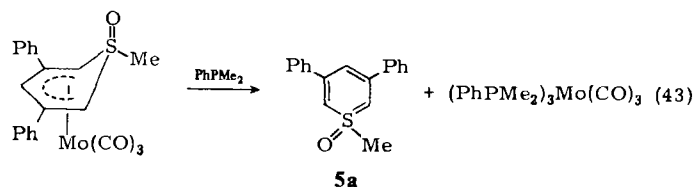
3.4.5. Komplexierung am Phenylsubstituenten

Auch die Phenylsubstituenten des λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Liganden haben Donoreigenschaften, jedoch wird nie die Koordination der Phenylgruppe (Scheme 3: c) vor der des zentralen Heterocyclus beobachtet^[27].



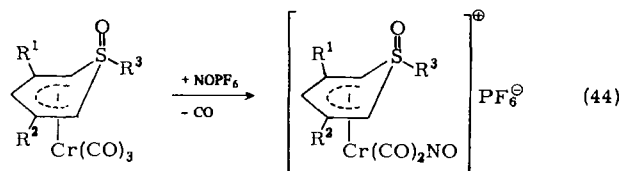
3.4.6. Spaltung der Metall-Ring-Bindung

Hat man durch Metallkoordination die Elektronendichte des λ^6 -Thiabenzol-1-oxids modifiziert, danach die so aktivierte Spezies weiter umgesetzt, so ist in vielen Fällen die Abspaltung des chemisch veränderten Liganden der abschließende Schritt in einem Reaktionszyklus. **5a** wird in siedendem Tetrahydrofuran durch PhPMe_2 im Überschuß quantitativ aus den Komplexen abgespalten^[27].



3.4.7. CO-Substitution

In den *syn*-konfigurierten λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Chromkomplexen **6** wird ein CO-Ligand problemlos durch das isoelektronische NO^+ -Ion ausgetauscht, ohne daß hierbei die Metall-Ring-Bindung gespalten wird^[86].

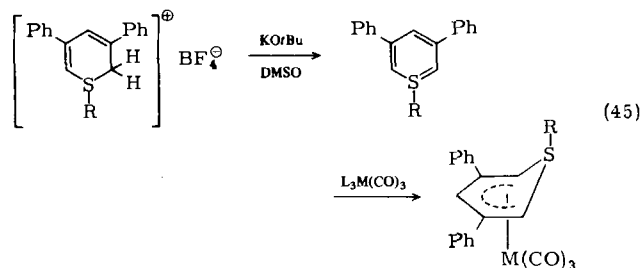


Kationische Aren(dicarbonyl)nitrosyl-Komplexe von Molybdän und Wolfram sind bisher unbekannt. Alle Syntheseveruche endeten mit der Abspaltung des Arenliganden^[87]. Durch elektronenspendende oder sperrige Reste ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^3 = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$) am λ^6 -Thiabenzol-1-oxid wird die Metall-Ring-Bindung derart stabilisiert, daß erstmals auch kationische Dicarbonyl(nitrosyl)-Komplexe von Molybdän und Wolfram mit organischen 6π -Liganden zugänglich sind^[86].

3.5. Herstellung und Struktur von λ^4 -Thiabenzol-Komplexen

λ^4 -Thiabenzol-Komplexe vom Typ **12** sind durch die Desoxygenierung von λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexen erhältlich (vgl. Abschnitt 3.4.3). Dieses Verfahren ist je-

doch von der Existenz *anti*-konfigurierter Komplexe wie **9–11** abhängig. In einigen Fällen gelingt die Synthese auch durch Abfangreaktionen der in situ erzeugten λ^4 -Thiabenzole^[88].



$\text{R} = \text{Me, Et}; \text{M} = \text{Cr}, \text{L} = \text{MeCN}; \text{M} = \text{Mo, W}, \text{L}_3 = \text{C}_7\text{H}_8$

Die strukturellen Veränderungen des λ^6 -Thiabenzol-1-oxids **5a** bei der Koordination an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe sind bekannt. Wir erwarteten Informationen über die Struktur des zu **5a** analogen thermolabilen λ^4 -Thiabenzol-derivates aus der Röntgen-Strukturanalyse seines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes **12a** und aus den Vergleichsdaten von **5a**, **6a** und **9**. Im stabilen, kristallinen **12a** (Fig. 3) ist der Heterocyclus wie im *anti*-Komplex **9a** über die Ebene durch die fünf Ringkohlenstoffatome an das Chromatom gebunden. Das Schwefelatom befindet sich 75 pm oberhalb dieser Ebene und ist vom Chromatom abgewandt ($d(\text{Cr}-\text{S}) = 288$ pm). Die Methylgruppe besetzt die axiale (*anti*-)Position am pyramidal konfigurierten Schwefelatom. *syn/anti*-Isomere sind nicht nachweisbar. Damit ist der Ylid-Charakter dieser Heterocyclus auch koordinationschemisch bestätigt. Es liegt nahe, daß der freie Ligand ähnlich konfiguriert ist.

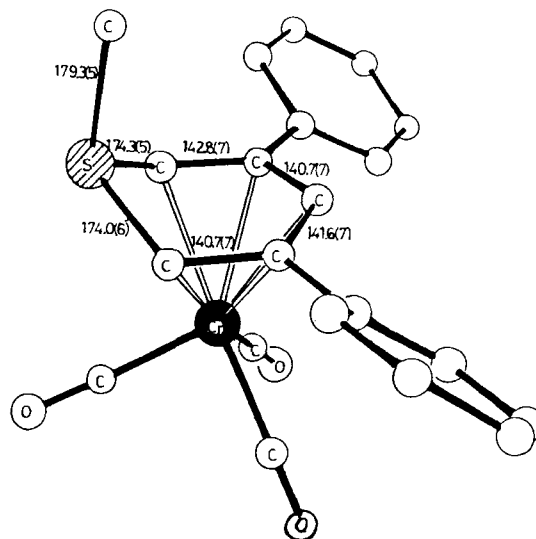


Fig. 3. Molekülstruktur von **12a** und ausgewählte Bindungsparameter.

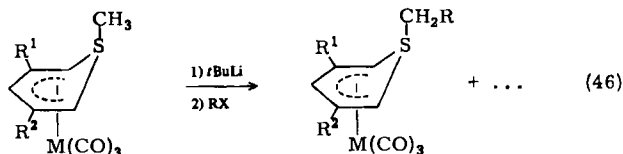
3.6. Chemische Eigenschaften von λ^4 -Thiabenzol-Komplexen

Aufgrund ihrer Thermolabilität ist die Chemie von λ^4 -Thiabenzolen bisher nur spärlich untersucht worden^[64a, 89–91]. Der stabilisierende Einfluß des $\text{M}(\text{CO})_3$ -Templats sollte ähnlich wie bei den λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexen eine

breite Palette von Umsetzungen der λ^4 -Thiabenzoole ermöglichen, von denen bereits erste Ergebnisse vorliegen.

3.6.1. Metallierung und Alkylierung an der SCH_3 -Gruppe

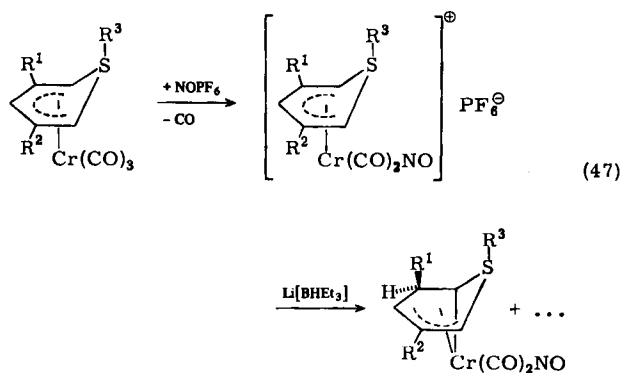
Die Wasserstoffatome an der SCH_3 -Gruppe sind genügend acid, um die Lithiierung und nachfolgende Umsetzung mit Elektrophilen zu ermöglichen. Die so synthetisierten λ^4 -Thiabenzolliganden sind bisher auf anderen Wegen nicht herstellbar^[88b].



$\text{RX} = \text{MeI}, \text{C}_5\text{H}_5\text{Br}, \text{PhCH}_2\text{Br}, \text{Me}_3\text{SiCl}, \text{Me}_3\text{GeCl}$

3.6.2. Nitrosylierung

Durch CO-Austausch gegen NO^\oplus werden kationische λ^4 -Thiabenzolliganden erhalten, in denen der Ringligand elektrophile Eigenschaften hat und nach ersten Befunden ebenfalls Hydridionen addiert (vgl. Reaktion (41))^[92].

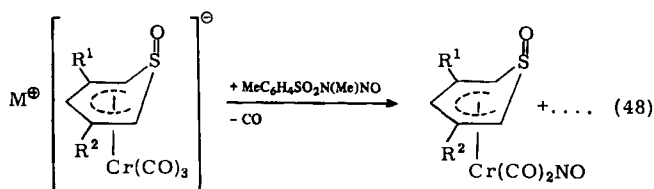


3.7. Chemische Eigenschaften von η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexen

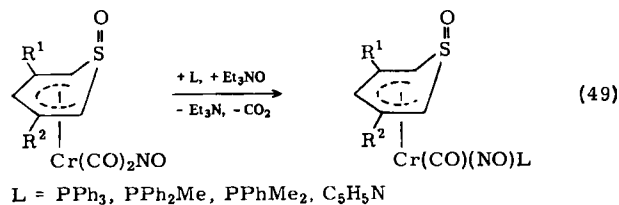
Die wie in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen synthetisierten η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexe haben ähnliche Strukturen wie die entsprechenden *syn*- λ^6 -Thiabenzol-1-oxid-Komplexe 6–8. Durch die Entmethylierung wird die Nucleophilie der Komplexe beträchtlich gesteigert. Wie andere komplexe Anionen sind sie wertvolle Synthesebausteine in der Organometallchemie.

3.7.1. Ligandenaustausch

Die Chromkomplexe lassen sich glatt zu neutralen Komplexen nitrosylieren^[93].

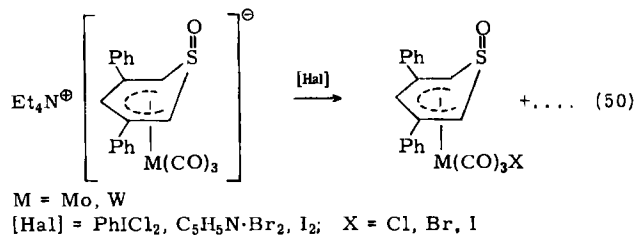


Nach der Aminoxid-Methode wird ein weiterer Ligand L unter Bildung chiraler Komplexe eingeführt^[93].



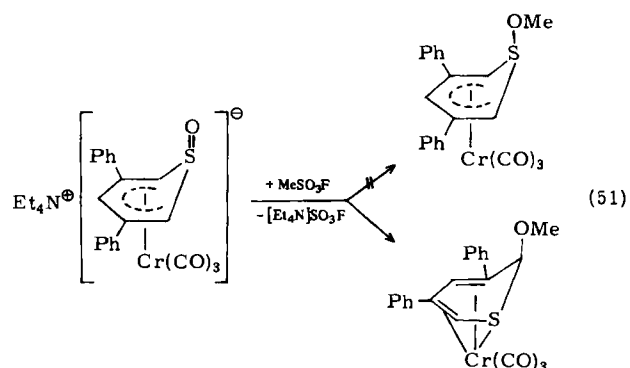
3.7.2. Halogenierung

Die Molybdän- und Wolframkomplexe werden von PhICl_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}_2$ sowie I_2 halogeniert^[80].



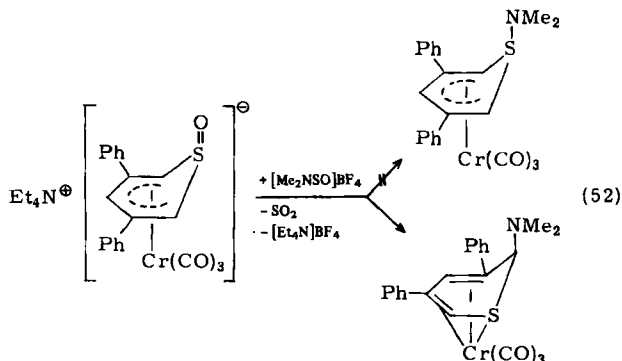
3.7.3. Alkylierung

„Harte“ Alkylierungsmittel greifen das Oxosulfonium-Zentrum an. Statt des erwarteten, am Schwefelatom methoxylierten λ^4 -Thiabenzolliganden wird als Produkt der isomere 2H-Thiopyrannkomplex isoliert^[94].



3.7.4. Aminierung

Durch die Umsetzung mit $[\text{Me}_2\text{NSO}]^+\text{BF}_4^-$ sollten analog zu Arbeiten von Kresze et al.^[95] 1-Amino- λ^4 -thiabenzolliganden synthetisiert werden. Auch hier läßt sich nur der isomere 2H-Thiopyrannkomplex isolieren, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist^[94].



Die Umlagerungsreaktionen (51) und (52) sind in der Organometallchemie neuartig und am ehesten mit der Pummerer-Umlagerung zu vergleichen. Bei den in den Reaktionen (48), (49), (51) und (52) erhaltenen chiralen Komplexen schließt sich die Frage nach der Möglichkeit asymmetrischer Synthesen an.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Koordinationschemie der offenkettigen Schwefel-Ylide weist neben Parallelen zur Chemie der Phosphor-Ylide deutliche Unterschiede auf. Diese sind, ähnlich wie in der Organischen Chemie dieser Stoffklasse, in der größeren Abgangstendenz von Diorganosulfanen oder Sulfoxiden begründet. Daher fungieren einige Schwefel-Ylidkomplexe als Alkylidenmetallüberträger. Während freie Schwefel-Ylide lediglich aktivierte olefinische Doppelbindungen cyclopropanieren, gewinnen sie, an Metalle gebunden, elektrophile Eigenschaften und können als umgepolte Spezies nunmehr elektronenreiche Olefine cyclopropanieren. Dieser Reaktionstyp ist auch in vivo denkbar und hat möglicherweise biologische Relevanz. Die Tendenz der Sulfoxide, als gute Abgangsgruppen zu fungieren, führt auch dazu, daß sich aus den Ylidkomplexen $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]_2$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ rein formal das Fragment $[(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CH}_2]$ auf Methylenbisphosphane und -arsane übertragen läßt, wobei Koordinationsverbindungen instabiler Phosphor-Ylide entstehen. Die Regiospezifität dieser Reaktion wird eindeutig von der Natur des metallorganischen Komplexes bestimmt. Die thermolabilen λ^4 -Thiabenzoze lassen sich als ylidische η^5 -Liganden an geeignete Metallkomplexe fixieren und stabilisieren. Dies gelingt über Abfangreaktionen der freien Ringe oder über die Reduktion von *anti*-konfigurierten λ^6 -Thiabenzo-1-oxid-Komplexen. Die Röntgen-Strukturanalyse des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes schließt dabei zweifelsfrei jede Heteroaromatizität des Ringliganden aus und läßt für den freien Ylidliganden eine Struktur ähnlich der des entsprechenden Oxids erwarten.

λ^6 -Thiabenzo-1-oxide bilden mit $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{W}$) eine Reihe strukturell reizvoller Komplexe, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen eine Vielzahl interessanter Reaktionen eingehen und damit die Organometallchemie bereichern. η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexe zeigen mit „harten“ Elektrophilen eine interessante Umlagerung, die sich am koordinierten Liganden vollzieht und der Pummerer-Umlagerung vergleichbar ist.

Die Chemie von Organometallkomplexen und Schwefel-Yliden als Reaktionspartner ist damit noch lange nicht erschöpft, sind doch gerade Peripheriereaktionen mit koordinierten Liganden bisher wenig untersucht. Auch ist anzumerken, daß aus der Fülle der bisher bekannten Schwefel-Ylide nur wenige Eingang in die Komplexchemie gefunden haben. Sicherlich ist daran auch ihre höhere Reaktivität schuld. Gerade hier aber liegt die faszinierende Möglichkeit der Erzeugung reaktiver Metall-Ylidkomplexe, die die Synthesemöglichkeiten des präparativ arbeitenden Chemikers erweitern.

Mein Dank gilt Professor Dr. Günter Schmid für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Engagierte und gewis-

senhafte Mitarbeit verdanke ich den Damen D. Vehreschild-Yzermann, M. Stoffel und M. Utzat, sowie den Herren D. Wewers und W. Meyer. Für die Röntgen-Strukturanalysen gilt Dr. R. Boese und Professor Dr. C. Krüger (Mülheim a. d. Ruhr) sowie deren Mitarbeitern besonderer Dank. Prof. Dr. B. M. Trost danke ich für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes an der University of Wisconsin, Madison. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, die Degussa (Hanau) und die Hoechst AG (Werk Knapsack) haben uns finanziell unterstützt.

Eingegangen am 25. April 1983 [A 460]

- [1] A. W. Johnson: *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966, und zit. Lit.
- [2] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 19.
- [3] L. Weber „Synthesis of Ylide Complexes“ in F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [4] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.
- [5] B. M. Trost, L. M. Melvin Jr.: *Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, New York 1975.
- [6] a) A. W. Johnson in D. H. Reid: *Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium* (Specialist Periodical Reports, Vol. 3), The Chemical Society, London 1975, S. 322; b) E. Block, M. Haake in D. R. Hogg: *Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium* (Specialist Periodical Reports, Vol. 4 und 5), The Chemical Society, London 1977 bzw. 1979, S. 78 bzw. 70; c) E. Block, D. L. J. Clive, N. Furukawa, S. Oae in D. R. Hogg: *Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium* (Specialist Periodical Reports, Vol. 6), The Royal Society of Chemistry, London 1981, S. 79; d) E. Block: *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York 1978, S. 91; e) A. C. Knipe „Reactivity of Sulphonium Salts“ in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Vol. 1, Wiley, Chichester 1981, S. 313; f) E. Block „Synthetic Applications of Sulphonium Salts and Sulphonium Ylides“ in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1981, S. 673.
- [7] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) C9.
- [8] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 309.
- [9] I. Kawafune, G. Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta* 70 (1983) 1.
- [10] L. Weber, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 780.
- [11] P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, G. Gaudiano, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 143.
- [12] a) J. P. Fackler, C. Paparizos, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2363; b) J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos, H. W. Chen, *ibid.* 103 (1981) 2192.
- [13] B. L. Booth, K. G. Smith, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 219.
- [14] H. Schmidbaur, W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 222.
- [15] L. Weber, unveröffentlicht.
- [16] H. Koezuka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 443.
- [17] H. Koezuka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 417.
- [18] M. Okunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 813.
- [19] M. Seno, S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 751.
- [20] M. Onishi, Y. Ohama, K. Hiraki, H. Shintani, *Polyhedron* 1 (1982) 539.
- [21] E. T. Weleski Jr., J. L. Silver, M. D. Janson, J. L. Burmeister, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) 365.
- [22] a) F. B. McCormick, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) C57; b) N. J. Copper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 208, 761; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1121; c) M. Canestrari, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 913; d) P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 43; e) J. Schwartz, K. I. Gell, *ibid.* 184 (1980) C1.
- [23] H. Werner, R. Feser, W. Paul, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C29.
- [24] a) S. Brandt, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6473; b) E. J. O'Connor, P. Helquist, *ibid.* 104 (1982) 1869.
- [25] a) T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 73; b) W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396.
- [26] G. Yoshida, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 309.
- [27] L. Weber, Habilitationsschrift, Universität Essen 1982.
- [28] B. T. Kilbourn, D. Felix, *J. Chem. Soc. A* 1969, 163.
- [29] O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* 45 (1975) 704.
- [30] G. Matsubayashi, Y. Kondo, T. Tanaka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *Chem. Lett.* 1979, 375.
- [31] G. Matsubayashi, I. Kawafune, T. Tanaka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 113.

- [32] H. Schmidbaur, W. Kapp, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1203.
- [33] H. Schmidbaur, G. Kammel, *Chem. Ber.* 104 (1971) 3252.
- [34] G. Yoshida, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 85.
- [35] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1267; *Inorg. Chem.* 4 (1965) 486.
- [36] E. R. de Gil, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3751.
- [37] K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 53.
- [38] H. W. Whitlock Jr., C. Reich, W. D. Woessner, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2483.
- [39] a) E. R. Biehl, P. C. Reeves, *Synthesis* 1974, 883; b) G. Berens, F. Kaplan, R. Rimerman, B. W. Roberts, A. Wissner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7076; c) E. E. Nunn, *Aust. J. Chem.* 29 (1976) 2549; d) M. B. Stringer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 1977, 65; e) F. A. Kaplan, B. W. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 513; f) H. Fischer, „Synthesis of Transition Metal-Carbene Complexes“ in F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 181.
- [40] Siehe z. B. G. Jaouen, „Arene Complexes in Organic Synthesis“ in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York 1978, S. 65.
- [41] J. M. Landesberg, J. Sieczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 972.
- [42] a) A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* 1968, 332; b) A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 1882; c) A. J. Birch, K. B. Chamberlain, D. J. Thompson, *ibid.* 1973, 1900; d) Phenole werden durch $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ O-methyliert: H. König, H. Metzger, K. Seelert, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3724; *Tetrahedron Lett.* 1964, 867.
- [43] J. P. Sevenair, D. H. Lewis, B. W. Ponder, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4061.
- [44] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2847.
- [45] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1691.
- [46] R. J. Angelici, L. J. Blacic, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1754.
- [47] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 69.
- [48] W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) C 15; 82 (1974) 185.
- [49] a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6543; b) C. W. Rees, E. v. Angerer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 420; c) T. L. Gilchrist, R. Livingston, C. W. Rees, E. v. Angerer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 2535; d) P. Lennon, A. M. Rosan, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8426; e) D. L. Reger, E. G. Culbertson, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 297.
- [50] K. A. M. Kremer, P. Helquist, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1862.
- [51] a) M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7802; b) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *ibid.* 99 (1977) 6097; c) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *ibid.* 100 (1978) 3611; d) K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 365; e) C. P. Casey, W. W. Miles, H. Tukada, J. M. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3761.
- [52] a) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3300; b) B. M. Trost, *ibid.* 89 (1967) 138.
- [53] W. H. Tamblin, S. R. Hoffmann, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) C 64.
- [54] J. Cuffe, R. J. Gillespie, A. E. A. Porter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 641.
- [55] J. H. Law, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 199.
- [56] G. A. Maw, „The Biochemistry of Sulphonium Salts“ in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1981, S. 703.
- [57] G. Pattenden, R. Storer, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3473.
- [58] T. Cohen, G. Herman, T. M. Chapman, D. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5627.
- [59] a) M. Clagett, A. Gooch, P. Graham, N. Holy, B. Mains, J. Strunk, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 4033; b) C. R. Johnson, P. E. Rogers, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1978.
- [60] A. Cecon, F. Miconi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C 4.
- [61] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 49.
- [62] a) L. Weber, R. Boese, W. Meyer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 926; b) L. Weber, R. Boese, D. Wewers, W. Meyer, *Chemiedozententagung Dortmund 1983, Abstr. B36*, S. 103; c) M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 721; d) H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 510; e) L. Weber, D. Wewers, unveröffentlicht; f) K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 699 (1966) 40; g) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1956.
- [63] Z. Yoshida, S. Yoneda, M. Hazama, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1364.
- [64] a) A. G. Hortmann, R. L. Harris, J. A. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6119; b) B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler Jr., K. Mislow, *ibid.* 97 (1975) 2718; c) G. H. Senkler Jr., B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, J. D. Andose, K. Mislow in C. J. M. Stirling: *Organic Sulphur Chemistry*, Butterworths, London 1975, S. 157; d) M. Hori, H. Shimizu, *Farumashia* 12 (1976) 468; *Chem. Abstr.* 85 (1976) 122731q; e) D. C. Dittmer, B. H. Patwardhan, „Cyclic Sulphonium Salts“ in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1981, S. 477.
- [65] a) A. G. Hortmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4972; b) A. G. Hortmann, R. L. Harris, *ibid.* 93 (1971) 2471; c) Y. Kishida, J. Ide, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 15 (1967) 360; d) C. Tamira, S. Sato, Y. Kishida, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2379; e) T. M. Harris, C. M. Harris, J. C. Cleary, *ibid.* 1968, 1427; *J. Org. Chem.* 39 (1974) 72; f) B. Holt, J. Howard, P. A. Lowe, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4937; g) Y. Tamura, T. Miyamoto, H. Taniguchi, K. Sumoto, M. Ikeda, *ibid.* 1973, 1729; h) Y. Tamura, H. Taniguchi, T. Miyamoto, M. Tsunekawa, M. Ikeda, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3519; i) Y. Tamura, M. Tsunekawa, H. Taniguchi, T. Miyamoto, M. Ikeda, T. Fujiwara, T. Hombo, K. Tomita, *Heterocycles* 9 (1978) 131; k) M. Watanabe, T. Kinoshita, S. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 23 (1975) 258.
- [66] a) G. Suld, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1770; 84 (1962) 2090, 2094; b) C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran, M. Polk, *ibid.* 85 (1963) 2278; c) M. Polk, M. Siskin, C. C. Price, *ibid.* 91 (1969) 1206; d) C. C. Price, D. H. Follweiler, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3202; e) C. C. Price, H. Pirelahi, *ibid.* 37 (1972) 1718.
- [67] F. Bernardi, N. D. Epitotis, S. S. Shaik, K. Mislow, *Tetrahedron* 33 (1977) 3061.
- [68] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Narita, S. Ohno, H. Aoki, *Chem. Lett.* 1974, 1101.
- [69] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, K. Narita, H. Takayanagi, G. Ogura, Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1603.
- [70] H. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 407.
- [71] a) V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) C 25; b) V. N. Setkina, V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva, Yu. S. Nekrasov, N. I. Vasyukova, D. N. Kursanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 219 (1974) 1137; c) A. N. Nesmeyanov, N. L. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 319; d) V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii, D. N. Kursanov, *ibid.* 129 (1977) 361; e) V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, V. I. Zdanovitch, *ibid.* 140 (1977) 169; f) V. I. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Yu. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, *ibid.* 148 (1978) 63.
- [72] L. Weber, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1709.
- [73] L. Weber, D. Wewers, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1327.
- [74] R. Boese, L. Weber, unveröffentlicht.
- [75] Röntgen-Strukturanalysen anderer λ^6 -Thiabenzo-1-oxide vgl. [65d] und T. Fujiwara, T. Hombo, K. Tomita, Y. Tamura, M. Ikeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 197.
- [76] a) K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* 38 (1973) 1; *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 58; b) M. Lückoff, K. Dimroth, *Angew. Chem.* 88 (1976) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 503; c) K. Dimroth, H. Kaletsch, *ibid.* 93 (1981) 898 bzw. 20 (1981) 871; d) K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus Sulfur* 10 (1981) 295, 305; e) K. Dimroth, M. Lückoff, H. Kaletsch, *ibid.* 10 (1981) 285; f) T. Debaerdemaeker, *Acta Crystallogr. B35* (1979) 1686.
- [77] Zu Metallkomplexen von Sulphonium-Ionen vgl. a) R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 812; b) C. A. Stein, H. Taube, *ibid.* 100 (1978) 336; c) in $[\text{Me}_2\text{SC}(\text{CN})_2]\text{PdCl}_2$ wird auf Pd-S-Koordination geschlossen: H. Koezuka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 253.
- [78] L. Weber, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3828.
- [79] L. Weber, *Chem. Ber.* 112 (1979) 99.
- [80] L. Weber, D. Wewers, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 68.
- [81] L. Weber, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2022.
- [82] L. Weber, unveröffentlicht.
- [83] J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 425.
- [84] Gewöhnlich wird bei der Addition von Nucleophilen an Arenliganden in kationischen 18e-Übergangsmetallkomplexen die *exo*-Position bevorzugt: a) S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* 34 (1978) 3047; b) P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 207; c) N. G. Connelly, R. L. Kelly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2334. Nur in einem weiteren Fall wurde *endo*-Hydridaddition beobachtet: d) A. J. Birch, I. D. Jenkins, „Transition Metal Complexes of Olefinic Compounds“ in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976, S. 69.
- [85] L. Weber, R. Boese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 498; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 620.
- [86] L. Weber, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1.
- [87] a) N. G. Connelly, persönliche Mitteilung; b) B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, T. J. Malito, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3173; c) A. M. Bond, R. Colton, J. J. Jackowski, *ibid.* 18 (1979) 1977.
- [88] a) L. Weber, *Angew. Chem.* 93 (1981) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 297; b) L. Weber, R. Boese, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1775.
- [89] Thiabenzole, -naphthaline und -anthracene zeigen unter milden Bedingungen eine Stevens-Umlagerung: vgl. [64b, c, e, 66a, e, 68].
- [90] Thianaphthaline und -anthracene reagieren als Dipole mit Acetylendicarbonsäuremethylester, Diphenylcyclopropenon, Diphenylcyclopropenthion sowie Tetracyanethen: vgl. [68] und a) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, H. Aoki, *Heterocycles* 6 (1976) 413; b) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, *ibid.* 7 (1977) 863.

- [91] Zu Abbaureaktionen von Thiabenzolderivaten mit Sauerstoff vgl. [66a, e] und M. Hori, H. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, K. Narita, *Tetrahedron Lett.* 1978, 251.
 [92] L. Weber, R. Boese, *Chem. Ber.* 116 (1983) 197.
 [93] L. Weber, D. Vehreschild-Yzermann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Z.*

Naturforsch. B36 (1981) 198.

[94] L. Weber, R. Boese, *Chem. Ber.* 116 (1983) 514.

[95] a) G. Kresze, M. Rössert, *Angew. Chem.* 90 (1978) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 64; b) A. Schwöbel, M. A. Pérez, M. Rössert, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 723.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

1,2-Cyclohexadien**

Von Curt Wentrup*, Gerhard Gross, André Maquestiau und Robert Flammang

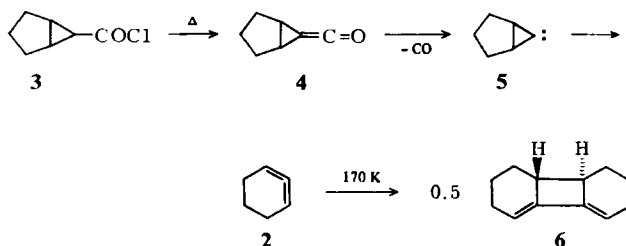
Die Struktur von 1,2-Cyclohexadien war Gegenstand kontroverser Diskussionen. Berechnungen und Experimente haben einen planaren zwitterionischen oder diradikalischen Grundzustand 1 nahegelegt^[1]. Durch elegante Abfangexperimente ließ sich jedoch zeigen, daß die Spezies in Lösung bei Raumtemperatur chiral ist, aber bei 80 °C die optische Aktivität verliert^[2]. Demnach ist die abgefangene Spezies das nicht-planare Allen 2, das sich bei 80 °C entweder in einem Gleichgewicht mit der planaren Form 1 befindet oder über einen planaren Übergangszustand racemisiert.



* bedeutet \oplus/\ominus oder \odot

Wir berichten nun über die direkte spektroskopische Beobachtung von 2, aus der hervorgeht, daß der Grundzustand von 1,2-Cyclohexadien ein Allen ist. Vakuumpyrolyse von Bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäurechlorid 3 bei 800 °C/10⁻⁴ Torr ergibt zunächst das Keten 4 ($\nu=2126$ cm⁻¹), das schnell CO abspaltet und dabei vermutlich das Carben 5 bildet. Aus 5 entsteht unter Ringöffnung das Al-

len 2; es wurde auf einem KBr-Fenster kondensiert und durch die scharfe und starke Absorption bei 1886 cm⁻¹ charakterisiert, die zwischen 11 K (Ar-Matrix) und 170 K (unverdünnt) auftritt. Die Absorption verschwindet bei 170 K. Gleichzeitig bildet sich das Dimer 6, das schon früher bei einer anderen Herstellung von 5 in Lösung isoliert worden war^[3]. 6 wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.



Zusätzlich wurde 3 in einem Reaktor pyrolysiert, der direkt mit der Ionenquelle eines Varian-MAT-311A-Massenspektrometers verbunden war. Das CID-MIKE-Massenspektrum zeigte die Entstehung eines Ions (m/z 80), dessen Intensität mit wachsender Temperatur zunahm. Gleichzeitig nahm die Intensität der Ionen des Ausgangsmaterials 3 ab.

Die analoge Bildung von Allen aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid wurde von uns IR- und massenspektroskopisch und früher von anderen Autoren photoelektronenspektroskopisch^[4] nachgewiesen; dies kann als Bestätigung des Reaktionswegs 3 → 2 angesehen werden.

Die Allen-Absorption von 2 bei 1886 cm⁻¹ weist dieses Molekül als ein Grundzustandsallen aus. Die Ringspannung und die unvermeidliche Abweichung von der Linearität verschieben die Absorption der normalen Allen-C=C-Streckschwingung um etwa 70 cm⁻¹. Diese Folgerung wird auch durch neue ab-initio-Rechnungen gestützt^[5].

Eingegangen am 22. Februar 1983 [Z 283]

CAS-Registry-Nummern:

2: 14847-23-5 / 3: 85763-23-1 / 4: 85763-24-2 / 6: 28229-15-4.

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

Prof. Dr. A. Maquestiau, Dr. R. Flammang
 Laboratoire de Chimie Organique, Université d'Etat
 B-7000 Mons (Belgien)

[**] Teilweise vorgetragen bei der Chemiedozententagung in Kaiserslautern, 22.-26. März 1982. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] P. W. Dillon, G. R. Underwood, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 779; ältere Experimentalarbeit: G. Wittig, P. Fritze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 711 (1968) 82.

[2] M. Balci, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7607.

[3] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5469.

[4] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2595.

[5] M. W. Schmidt, R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6838.