

## Arbeitsvorschrift

Eine Aufschämmung von 8 g (0.03 mol) frisch sublimiertem  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in 100 mL *n*-Hexan und 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 11.1 g (0.03 mol) 1 versetzt und 2 h erhitzt. Nach Abkühlen entstehen zwei Phasen; die untere enthält die Aluminiumsalze. Diese Phase wird abgetrennt, mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt. 3 kristallisiert aus, 2 wird als amorphes Pulver nach Entfernen der Lösungsmittel isoliert. Ausbeute: 7.3 g (45%) 2 und 1 g (5%) 3.

Eingegangen am 26. Mai,  
veränderte Fassung am 11. Juli 1986 [Z 1790]

- [1] E. A. V. Ebsworth in A. G. McDiarmid (Hrsg.): *The Bond to Carbon*, M. Dekker, New York 1968, S. 1.
- [2] H. Bürger, *Angew. Chem.* 85 (1973) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 474.
- [3] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74 (1962) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 327.
- [4] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 33.
- [5] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1600.
- [6] A. H. Cowley, M. C. Cushner, P. E. Riley, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 624.
- [7] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 281.
- [8] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 47.
- [9] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr.* C40 (1984) 871; N. Vater, *Dissertation*, Universität Göttingen 1984.
- [10] 2:  $F_p = 120^\circ\text{C}$  (Zers.); Molmasse osmotisch in  $\text{CHCl}_3$ ,  $M_w = 553/2$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.8\text{--}1.2$  (m,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.36 (NCMe<sub>3</sub>), 1.53 (NHCMe<sub>3</sub>), 3.58 (NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 16.34$  (SiC), 17.97, 18.18, 18.23, 18.81 (SiCC<sub>2</sub>), 31.39 (NCC<sub>3</sub>), 34.11 (NHCC<sub>3</sub>), 51.50 (NC), 59.27 (NHC);  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -311.7$  (NCMe<sub>3</sub>),  $-309.9$  (NHCMe<sub>3</sub>,  $J_{\text{NH}} = 60$  Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 30.05$ .
- [11] 3:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 33.46$  (NCC<sub>3</sub>), 60.6 (NC);  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -296.8$  ( $J_{\text{NH}} = 65$  Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 30.8$ .
- [12] D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C39 (1983) 1173; U. Thewalt, F. Stollmeier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209.

## Die Struktur eines Propadienylnatrium-Derivats – Konkurrenz zwischen Ladungsdelokalisierung durch Resonanz und Ladungskonzentration durch das Gegenion\*\*

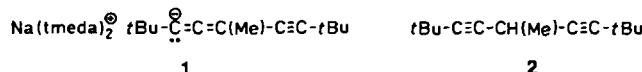
Von Christian Schade, Paul von Ragué Schleyer\*,  
Maren Geißler und Erwin Weiss\*

Energien<sup>[1]</sup>, Strukturen<sup>[2]</sup>, Reaktivitäten<sup>[3]</sup> und Reaktionsmechanismen<sup>[4]</sup> der oft irreführend als „Carbanionen“ bezeichneten Verbindungen können entscheidend von den Alkalimetall-Gegenionen beeinflusst werden. Ein bemerkenswertes Beispiel dafür ist 3-[Bis(tetramethylthiethylendiamin)natrium]-2,2,5,8,8-pentamethyl-nona-3,4-dien-6-in 1<sup>[5]</sup>, das Natriumsalz von 2,2,5,8,8-Pentamethyl-3,6-nonadiin 2. Verbindung 1 ist zugleich das erste Propadienylnatrium-Derivat („Allenylnatrium“-Derivat), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Interessant ist der Vergleich mit den Kristallstrukturen zweier weiterer Propadienyllithium-Derivate<sup>[8]</sup>, von denen eines direkt mit 1 verwandt ist. Beide sind dimer, 1 dagegen ist monomer.

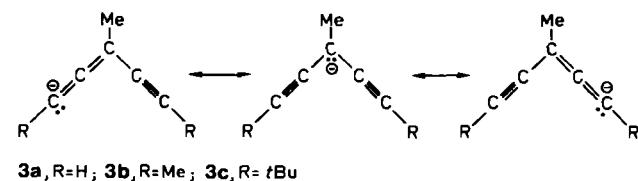
[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Schade  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. M. Geißler  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



„Freie“ Carbanionen werden durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert, während in den entsprechenden Organometallverbindungen eine stärker lokalisierte negative Ladung für eine maximale elektrostatische Wechselwirkung mit dem Alkalimetall-Gegenion günstiger sein kann<sup>[9]</sup>. Dies wird durch die Befunde bei 1 bestätigt, in dem die negative Ladung weitgehend *lokalisiert* ist.



Während die qualitative Theorie (und MNDO-Rechnungen)<sup>[10]</sup> eine resonanzstabilisierte, symmetrische Struktur vom Propargyl-Typ für die freien Carbanionen 3a und 3b vorhersagt, zeigt die Kristallstruktur von 1 (Abb. 1),

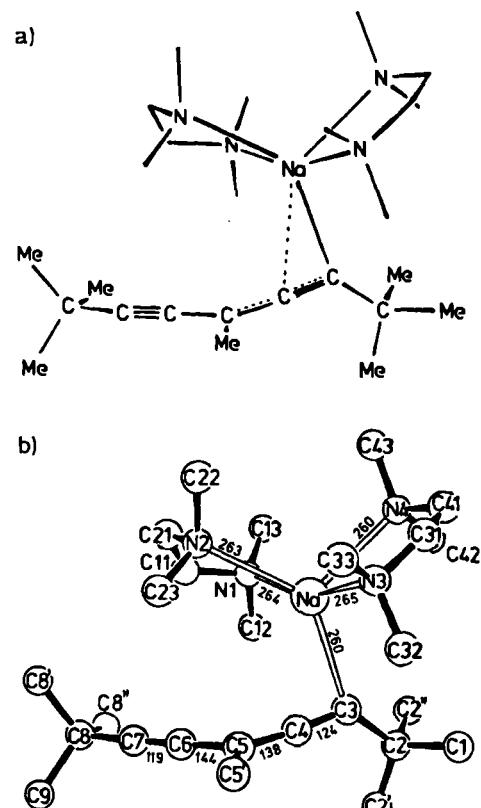


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. a) Strichzeichnung. b) SCHAALK-Zeichnung mit gerundeten Bindungslängen [pm]. Monoklin  $P_2_1/n$ ,  $a = 1005.3(4)$ ,  $b = 1943.8(4)$ ,  $c = 1620.1(4)$  pm,  $\beta = 99.78(3)$ °,  $\rho_{\text{rel}} = 0.9455$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELXS), Verfeinerung bis  $R = 0.090$  (ungewichtet) mit 1794 Reflexen  $||F|| > 4\sigma(F)$ , gemessen bis  $\theta = 20^\circ$ , anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt; mit berechneten H-Lagen isotrop verfeinert. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Na-C3 259.5(9), Na-C4 280.3(9), Na-C5 345.2, Na-N (gemittelt) 264.6, C2-C3 152.5(14), C3-C4 124.4(14), C4-C5 137.9(14), C5-C5' 153.6(12), C5-C6 143.6(13), C6-C7 119.2(13), C7-C8 148.4(13); Na-C3-C4 86.2(6), C3-C4-C5 172.9(9), C1-C2-C3 129.0(8), C4-C5-C6 120.7(8), C4-C5-C5' 121.0(8), N1-Na 71.2(3), N3-Na-N4 70.3(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

daß das Kohlenstoffgerüst die unsymmetrische Topologie eines Allenyl-Anions besitzt. Folglich muß die Resonanzstabilisierung beträchtlich reduziert sein. Das Natrium-Ion wechselwirkt nicht mit dem Carbanion als Ganzem, sondern ist nur an C3 gebunden. Die Bindungslängen  $r(C_3C_4) = 124$  und  $r(C_4C_5) = 138$  pm weisen **1** als Allenyl-Derivat aus. Die entsprechenden Bindungslängen aus ab-initio-Rechnungen für Allenylnatrium, Allenyllithium und für das freie Allenyl-Anion (ca. 127 bzw. 134 pm) stimmen recht gut mit den röntgenographisch bestimmten Bindungslängen in **1** und in zwei Allenyllithium-Derivaten überein (Tabelle 1). Dagegen sind die Bindungslängen  $r(C_5C_6) = 144$  und  $r(C_6C_7) = 119$  pm in **1** sehr ähnlich denen von Propin, die mit Mikrowellenspektroskopie zu 146 bzw. 121 pm bestimmt wurden<sup>[11]</sup>. Der Wert für Allen ist 131 pm.

Da die Anionen **3** wegen ihrer Größe nicht in der gleichen Güte wie die in Tabelle 1 aufgeführten Allenylsysteme mit ab-initio-Verfahren berechnet werden können, haben wir MNDO auf **3a** und **3b** angewendet. In beiden Fällen sind symmetrische Geometrien begünstigt, und es konnten keine Minima für allenartige Strukturen auf den MNDO-Hyperflächen gefunden werden: Eine schrittweise Verkleinerung des Winkels RCC in **3a** oder **3b** (Annäherung an die Allenylgeometrie) ließ die Energie stetig zunehmen. Zum Beispiel sind Strukturen mit einem Winkel RCC von 129° (dem experimentellen Wert in **1**) um 14 bzw. 19 kcal/mol energiereicher. Dieses Ergebnis legt nahe, daß in **1** die Ladungskonzentration auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Gegenion erfolgreich mit der Resonanzstabilisierung konkurriert.

Tabelle 1. Mit ab-initio-Verfahren (6-31G\* opt) berechnete und röntgenographisch bestimmte Strukturen verschiedener Propadienyl-Anionen ( $RC_a=C_b=C, R'R''^{\oplus}M^{\ominus}$ ).

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
	$CaC_b$	$C_bC_{\gamma}$	$CaC_bC_{\gamma}$	$RC_aC_b$	$MC_aC_b$
<b>Rechnungen:</b>					
$R = R' = R'' = H$					
Anion (frei) [12] <b>[a, b]</b>	127.6	134.6	175.7	118.5	—
$M = Na$ [a]	127.6	134.0	167.0	122.7	75.8
$M = Li$ [14c]	127.3	134.4	161.4	127.9	71.5
<b>Röntgen-Strukturanalyse:</b>					
$R = tBu$ , $R' = Me$ , $R'' = CCtBu$					
$M = Na$ 1 [a]	124.4(14)	137.9(14)	172.9(9)	129.0(9)	86.2(6)
$M = Li$ , dimer [8]	128.1(2)	136.5(2)	165.6(1)	121.9(1)	73.3(1)
$R = CCtBu$ , $R' = tBu$ , $R'' = H$					
$M = Li$ , dimer [8]	128.5(3)	132.5(3)	165.6(2)	126.4(2)	73.9(1)

[a] Diese Arbeit. [b] 6-31 + G\* opt.

Obwohl wir diese Schlußfolgerung für richtig erachten, muß auch in Betracht gezogen werden, daß derartige Anionen eine mehr lokalisierte Allenylstruktur ( $C_3$ -Symmetrie) gegenüber einer  $\pi$ -delokalisierten Propargylstruktur ( $C_{2v}$ -Symmetrie) bevorzugen: Mehr s-Charakter am Carbanionzentrum durch  $sp^2$ -Hybridisierung gegen eine bessere Delokalisierung der Ladung in einer linearen Struktur. Aus ab-initio-Rechnungen resultiert das Vinylanion als stark gewinkelt mit einer Inversionsbarriere von 27 kcal/mol, die im Allenylanion als Folge der Konjugation auf 7 kcal/mol erniedrigt wird<sup>[12]</sup>. Gemäß einer Gasphasenphotodetachment-Studie ist  $C_3H_3^{\ominus}$  eher ein Allenyl- als ein Propargyl-Anion<sup>[13, 14]</sup>, während sich bei MNDO-Rechnungen fälschlicherweise die Propargylstruktur ( $C_{2v}$ ) als stabiler erweist. Dieser systematische Fehler muß bei der Auswertung der MNDO-Ergebnisse für **3a** und **3b** bedacht wer-

den. Die zusätzliche Konjugation durch den Alkinsubstituenten in **1** und **3** sollte jedoch die Propargylstruktur begünstigen, und wahrscheinlich ist bei **3a** und **3b** die Differenz zwischen der Energie einer Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und den Energien von Strukturen geringerer Symmetrie nur sehr klein. Eine Ladungskonzentration durch das Gegenion muß zwangsläufig die Strukturen begünstigen, die von **1** und dem entsprechenden Lithiumderivat angenommen werden.

Die Pentakoordination von Natrium in **1** ist zwar nicht außergewöhnlich<sup>[2b]</sup>, aber wesentlich dafür, daß **1** monomer ist, denn die analoge Lithiumverbindung  $Li(thf)_3$  ist dimer<sup>[8]</sup>. Auf die TMEDA-Liganden ist es auch zurückzuführen, daß das Natrium-Ion nur mit einem Kohlenstoffatom wechselwirkt<sup>[15]</sup>, statt dihaptocoordiniert zu sein. Dies wird aus dem Vergleich der Bindungswinkel in **1** ( $NaC_3C_4 = 86^{\circ}$ ,  $C_3C_4C_5 = 173^{\circ}$ ) mit den berechneten Winkeln der nichtsolvatisierten Spezies ( $76^{\circ}$  bzw.  $167^{\circ}$ ) deutlich. Ohne Solvatation wechselwirkt das Natrium-Ion mit beiden endständigen Kohlenstoffatomen des Allenyl-Anions, weil C3 (C5 in **1**) ebenfalls partiell negativ geladen ist. Wegen der Konkurrenz zur Komplexierung durch zwei TMEDA-Liganden unterbleibt diese stabilisierende Wechselwirkung in **1**.

Auch auf die Größe des Winkels am zentralen Kohlenstoffatom der Propadienyl-Einheit wirkt sich die Wechselwirkung mit einem Metall-Ion aus: in **1** ist dieser Winkel mit  $173^{\circ}$  dem für das freie Allenylanion berechneten ( $176^{\circ}$ ) ähnlicher als in Allenylnatrium ( $167^{\circ}$ ); mit  $Li^{\oplus}$  als Gegenion ist er noch kleiner (Tabelle 1). Der Winkel  $LiCC$  beträgt immer etwa  $73^{\circ}$ , was für eine Dihapto-Bindung des Lithium-Ions spricht. Der Grund für diesen Unterschied zwischen Lithium und Natrium ist die größere Wechselwirkungsenergie des kleineren  $Li^{\oplus}$ . Beim Vergleich von Lithium- und Natriumverbindungen kann unterschiedliches Verhalten immer wieder auf diesen Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zurückgeführt werden<sup>[16]</sup>.

Eingegangen am 5. Mai,  
veränderte Fassung am 21. Juli 1986 [Z 1758]

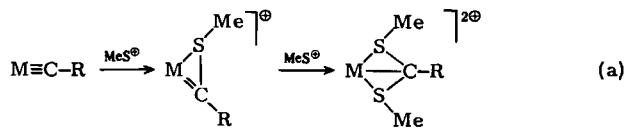
- [1] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355; b) *ibid.* 56 (1984) 151.
- [2] a) Organolithium-Verbindungen: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) Organometall-Verbindungen der höheren Alkalimetalle: C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* im Druck.
- [3] M. Schlosser: *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Heidelberg 1973; J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 49.
- [4] K. N. Houk, N. G. Rondon, P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2821; E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, Y.-D. Wu, *ibid.* 107 (1985) 5560.
- [5] Zu 2.5 g (13.2 mmol) **2** [6] in 50 mL wasserfreiem Hexan wird bei  $-10^{\circ}C$  unter Argon eine äquimolare Menge *n*-Butylnatrium in Hexan mit einem Überschub Tetramethylethylendiamin (TMEDA) [7] gegeben. Nach 24 h bei  $-18^{\circ}C$  bilden sich 4.6 g (10.8 mmol, 82%) goldfarbene Kristalle von **1**.
- [6] W. Neugebauer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
- [7] C. Schade, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) C25.
- [8] H. Dietrich, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht; siehe auch [1a], [2a] und [6].
- [9] P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A. J. Kos, T. Clark, G. W. Spitznagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 882; T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; zur Lithiumparametrisierung vgl. W. Thiel, *QCPE* 1983, 438.
- [11] J. H. Callaman, E. Hirota, K. Kuchitzu, W. J. Lafferty, A. G. Maki, C. S. Pote in K. H. Hellwege, A. M. Hellwege (Hrsg.): *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 7 (Strukturdaten freier mehratomiger Moleküle)*, Springer, Berlin 1976.
- [12] J. K. Wilmsurst, C. E. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4668; vgl. J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 5609.

- [13] J. M. Oakes, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2969.  
 [14] a) Polare Organometall-Verbindungen haben in Lösung bevorzugt Allenylstrukturen, siehe J. Klein in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 1*, Wiley, New York 1978, S. 386. Dies folgt auch aus ab-initio-Rechnungen an Allenyllithium: b) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, P. G. Mezey, I. G. Csizmadia, *J. Phys. Chem.* **67** (1977) 517; c) R. J. Bushby, A. S. Patterson, G. J. Ferbey, B. J. Duke, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 807; d) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2848; e) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoschek, G. Winkelhofer, *Organometallics* **5** (1986) 79.  
 [15] Bei der Quenchreaktion mit  $D_2O$  oder mit  $Me_3SiCl$  reagiert **1** an C3.  
 [16] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6973; J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffatt, *ibid.* **108** (1986) 1481.

## Schrittweise $MeS^\ominus$ -Addition an eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung – ein neuartiger Reaktionstyp in der Chemie von Carbinkomplexen\*\*

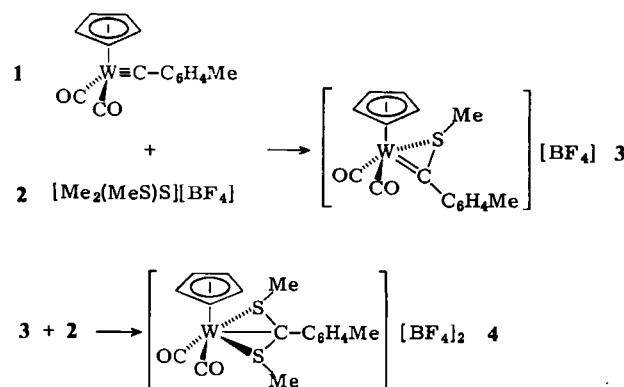
Von *Fritz R. Kreißl\** und *Hans Keller*

Bei Carbinübergangsmetallkomplexen dominiert der nucleophile Angriff auf das Carbin-C-Atom<sup>[1-4]</sup>; für einen elektrophilen Angriff sind nur wenige Beispiele bekannt: Dabei werden Carben,<sup>[5-8]</sup> Acyl<sup>[9]</sup> oder zweikernige Alkinkomplexe<sup>[10]</sup> gebildet. Wir fanden nun eine neuartige Re-



aktionsfolge (a) mit einem zweimaligen elektrophilen Angriff auf ein an einer MC-Mehrachbindung beteiligtes C-Atom.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)-wolfram **1**<sup>[11]</sup> reagiert schrittweise und übersichtlich mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat **2** zum kationischen  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplex **3** und darüber hinaus zum zweifach positiv geladenen Dithiawolframabicyclo[1.1.0]butan-Komplex **4**<sup>[12]</sup>. **3** und **4** fallen als rote bzw. gelbe, bei Raumtemperatur stabile, in  $CH_2Cl_2$  und Acetonitril gut lösliche Feststoffe an. Das Felddesorptionsmassenspektrum von **3** enthält ein Signal bei  $m/z$  456 ( $[M + H]^\oplus$ ), das von **4** eines bei  $m/z$  251 ( $M^{2+}$ ). In den in



[\*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. H. Keller  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Lösung aufgenommenen IR-Spektren von **3** bzw. **4** sind zwei sehr intensive CO-Absorptionen zu beobachten, deren Lage im Vergleich zu der bei **1** zu höheren Wellenzahlen verschoben ist ( $\bar{v}_{CO}$ : **3** 2052, 1995; **4** 2105, 2065  $cm^{-1}$ ). Ihr Intensitätsverhältnis spricht sowohl bei **3** als auch bei **4** für eine *cis*-Anordnung beider Carbonylliganden. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren<sup>[13]</sup> sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die Lage des Signals für das Carbin-C-Atom von **3** ( $\delta = 233.1$ ) stimmt sehr gut mit den Verschiebungen überein, die für heteroatomhaltige  $\eta^2$ -Carbenkomplexe üblich sind<sup>[14]</sup>, während bei acyclischen Thiocarbenkomplexen chemische Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 330$  gefunden werden<sup>[15]</sup>.

Die Addition des  $MeS^\ominus$ -Ions an **1** belegt den nucleophilen Charakter des Carbin-C-Atoms, wie er von *Fenske* et al. für cyclopentadienylsubstituierte Alkylidinübergangsmetallkomplexe postuliert<sup>[16]</sup> und in einer Carbin/Acyl-Umwandlung gezeigt worden ist<sup>[9]</sup>. Diese Additionsreaktion lässt sich sehr gut mit der von *Angelici* et al.<sup>[17]</sup> beschriebenen Protonierung eines Thiocarbinkomplexes verglichen, bei der ebenfalls ein  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplex gebildet wird. Bisher wurden jedoch weder für diesen  $\eta^2$ -Thiocarbenwolframkomplex noch für einen entsprechenden Osmiumkomplex<sup>[17]</sup> viele Reaktionen beschrieben, und Beispiele für einen nucleophilen Charakter des Carbin-C-Atoms fehlten gänzlich. Mit der Addition eines  $MeS^\ominus$ -Ions an die in **3** vorhandene WC-Doppelbindung wurde nun der elektrophile Angriff eines Kations auf einen Fischer-Carbenkomplex erstmals verwirklicht.

Eingegangen am 12. Mai,  
 veränderte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1768]

- [1] F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 305; F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3283.
- [2] E. O. Fischer, P. Stückler, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **129** (1977) 197.
- [3] E. O. Fischer, W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.* **201** (1980) 311.
- [4] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* **110** (1977) 805.
- [5] S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6322; S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4599; S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **3** (1984) 476.
- [6] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6570.
- [7] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* **3** (1984) 1124.
- [8] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) C45.
- [9] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 640.
- [10] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) C37.
- [11] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) C27.
- [12] *Arbeitsvorschriften*: **3**: 0.36 g (0.88 mmol) **1** in 20 mL Acetonitril versetzt man bei  $-30^\circ C$  mit einer Lösung von 0.15 g (0.88 mmol) **2** in 10 mL Acetonitril (Farbumschlag von Orange nach Rot). Nach 1 h wird nicht umgesetztes **1** mit 4  $\times$  je 25 mL Pentan extrahiert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der rote, ölige Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$ /Pentan gereinigt; 0.44 g (95%) **3** als orangefarbenes Pulver. **4**: 0.66 g (1.61 mmol) **1** in 15 mL Acetonitril werden bei  $-30^\circ C$  mit 0.63 g (3.23 mmol) **2** in 10 mL Acetonitril umgesetzt (Farbumschlag nach Gelb). Nicht umgesetztes **1** wird wieder mit Pentan extrahiert. Spuren von **3** werden mit je 4  $\times$  25 mL  $CH_2Cl_2$  aus dem nach Entfernen des Acetonitrils erhaltenen Rückstand extrahiert; 1.05 g (97%) **4** als gelbes Pulver.
- [13]  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CD_3CN$ ,  $CH_3CN$ -Signal ( $\delta = 1.98$ ) als Standard): **3**:  $\delta = 7.73$  (m, 4 H;  $C_6H_4$ ), 6.16 (s, 5 H;  $C_5H_5$ ), 2.51 (s, 3 H;  $SC_6H_4$ ), 2.44 (s, 3 H;  $CH_3$ ); **4**:  $\delta = 7.63$  (m, 4 H;  $C_6H_4$ ), 6.67 (s, 5 H;  $C_5H_5$ ), 2.61 (s, 6 H;  $2SC_6H_4$ ), 2.52 (s, 3 H;  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR von **3** (90 MHz,  $CD_3CN$ ,  $CD_3CN$  als Standard ( $\delta = 1.2$ )):  $\delta = 233.1$  ( $W=CO$ ), 209.9, 209.3 ( $W=CO$ ), 145.0, 142.3, 133.9, 131.7 ( $C_6H_4$ ), 96.0 ( $C_5H_5$ ), 33.6 ( $SC_6H_4$ ), 21.9 ( $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR von **4** (270 MHz,  $CD_3NO$ ,  $CD_3NO$  als Standard ( $\delta = 6.28$ )):  $\delta = 193.7$  ( $W=CO$ ), 146.7, 137.0, 133.0, 121.8 ( $C_6H_4$ ), 98.2 ( $C_5H_5$ ), 27.9 ( $W=CO$ ), 25.9 ( $SC_6H_4$ ), 21.6 ( $CH_3$ ).