

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, VIII¹⁾**Peripheriereaktionen an der Methylgruppe in komplexiertem
1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid***Lothar Weber*Fachbereich Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 26. Februar 1979

Die 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid-Komplexe **1a – c**²⁾ werden durch n-Butyllithium an der Methylgruppe lithiiert. Die entstehenden Lithiumorganyle werden mit Elektrophilen wie CH_3I , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, PhCH_2Br , Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl und CH_3HgCl alkyliert. Hierbei wird in gewissem Umfang auch Dialkylierung beobachtet. In einigen Fällen ist die Alkylierung von **1a – c** auch im Zweiphasensystem $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ durchführbar.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, VIII¹⁾**Reactions at the Methyl Group in Complexed 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzene 1-Oxide**

With n-butyllithium 1-methyl-3,5-diphenylthiabenzene 1-oxide complexes **1a – c**²⁾ are metallated at the methyl group. The obtained lithiumorganics are alkylated by electrophiles like CH_3I , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, PhCH_2Br , Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl , and CH_3HgCl . This reaction is accompanied by dialkylation to a certain degree. In some cases alkylation of **1a – c** can also be realized in the two-phase system $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Die 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid-Komplexe **1a – c**²⁾ reagieren mit starken Nucleophilen wie LiPPPh_2 oder $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur unter Spaltung der S-Methylbindung¹⁾.

	1	M	Y
a	Cr	H	
b	Mo	H	
c	W	H	
d	Cr	D	

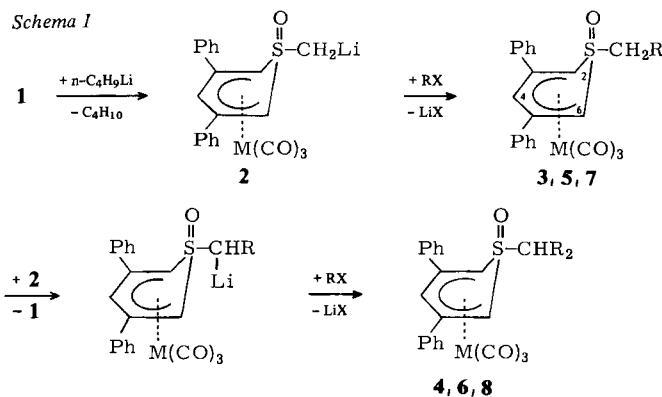
Zu dieser Spaltung reicht die Nucleophilie von tertiären Phospanen wie etwa PPh_3 oder Me_2PPh nicht aus. In siedendem THF wird statt dessen der Heterocyclus quantitativ vom Metall verdrängt³⁾. α -Ständige Wasserstoffatome in Alkylgruppen, die an Oniumzentren geknüpft sind, besitzen aciden Charakter⁴⁾. So sollte auch die Methylgruppe in **1a – c** durch starke Basen deprotonierbar und damit weiteren chemischen Reaktionen zugänglich sein.

Präparative Ergebnisse

Erste orientierende Versuche haben gezeigt, daß sich die S-Methylgruppe in **1a** im System $D_2O/THF/LiOD$ leicht und vollständig unter Bildung von **1d** deuterieren läßt. In $[D_6]DMSO$ -Lösung unter Katalyse von Kalium-*tert*-butylat dagegen erfolgt der H/D-Austausch nicht alleine an der Methylgruppe, sondern auch an den beiden zum Schwefel α -ständigen Ringprotonen. Der H/D-Austausch vollzieht sich nach Zugabe der Base so rasch, daß er mittels 1H -NMR-Spektroskopie unter diesen Bedingungen nicht verfolgt werden kann. Auch läßt sich hierbei kein Unterschied in den Austauschgeschwindigkeiten entsprechender Protonen in freiem wie komplexgebundenem Liganden feststellen⁵⁾.

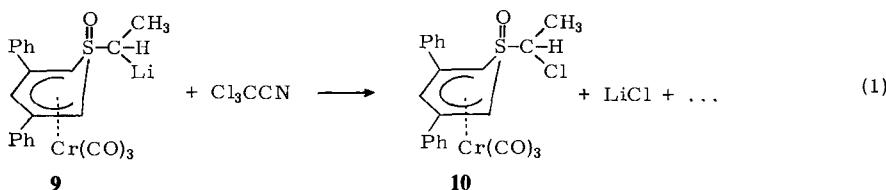
Die Komplexe **1a – c** werden in THF-Lösung bei $-70^\circ C$ an der Methylgruppe durch Zugabe äquimolarer Mengen *n*-Butyllithium deprotoniert. Die hierbei erzeugten Lithiumverbindungen **2** lassen sich durch Zugabe von Methyliodid, Allylbromid und Benzylbromid (RX) alkylieren. Hierbei wird nicht nur die Bildung der monoalkylierten Produkte, sondern auch Dialkylierung beobachtet. Auch durch inverse Reaktionsführung, wie es für $RX = C_3H_5Br$ getestet wurde, läßt sich die Dialkylierung nicht vermeiden. Offensichtlich wird einmal erzeugtes Monoalkylierungsprodukt durch noch vorhandenes **2** umlithiiert und das hierbei gebildete sekundäre Lithiumorganyl erneut alkyliert⁶⁾ (Schema 1).

Schema 1



	M	R		M	R		M	R
3a, 4a	Cr	CH_3	5a, 6a	Cr	C_3H_5	7a, 8a	Cr	$PhCH_2$
3b	Mo	CH_3	5b, 6b	Mo	C_3H_5	7b, 8b	Mo	$PhCH_2$
3c	W	CH_3	5c, 6c	W	C_3H_5	7c, 8c	W	$PhCH_2$

Wird nach der Alkylierung von **2a** mit überschüssigem CH_3I der ölige nichtflüchtige Reaktionsrückstand mit $CHCl_3$ aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert, so werden neben **3a** und **4a** wechselnde Mengen an **10** erhalten. Die Trennung von **4a** und **10** erweist sich hierbei als schwierig. **10** läßt sich auch gezielt aus **9** und $CHCl_3$ darstellen, bessere Ausbeuten liefert jedoch die Halogenierung von **9** mit Trichloracetonitril [Gl. (1)].



Bei der Darstellung von **3a** kann die Bildung von **10** unterbunden werden, wenn man nach beendeter Reaktion der THF-Lösung einige Tropfen Wasser hinzufügt und dann aufarbeitet.

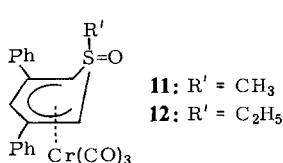
Die Lithiierung von **11** und nachfolgende Behandlung mit CH_3I liefert **12**, ein Isomeres zu **3a**.

Die Alkylierung von **1a – c** mit Dimethylsulfat, Allylbromid und Benzylbromid ist ebenfalls im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/50\% \text{NaOH}$ unter Katalyse von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ durchführbar⁷⁾.

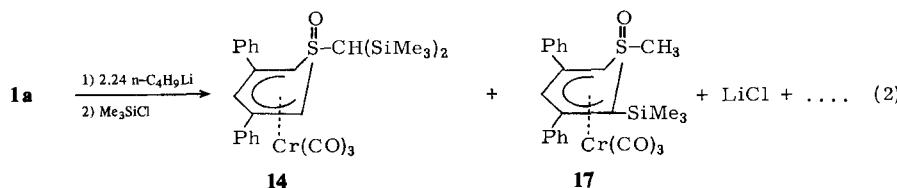
In den bisher beschriebenen Experimenten zeigen die Komplexe **1a – c** übereinstimmendes Reaktionsverhalten. Die Ergebnisse werden von der Art des jeweiligen Metalls nicht merklich beeinflusst. Daher wurden die weiteren Untersuchungen nur noch an **1a** ($M = \text{Cr}$) als repräsentativem Beispiel durchgeführt.

Durch Umsetzung von **2a** mit Me_3ECl ($E = \text{Si, Ge}$) lassen sich ebenfalls mono- und disubstituierte Derivate neben unumgesetztem **1a** erhalten (analog Schema 1 mit $\text{RX} = \text{Me}_3\text{ECl}$).

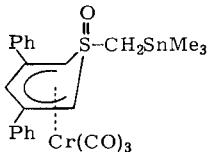
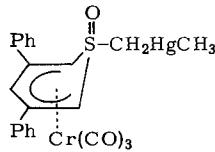
Die ausschließliche Bildung von **14** und **16** als Folge einer Umprotonierung ähnlich der Umylidierung⁸⁾ wird nicht beobachtet. Wird eine THF-Lösung von **1a** mit 2.24 Äquivalenten $n\text{-Butyllithium}$ bei -70°C metalliert und sodann mit überschüssigem Me_3SiCl versetzt, erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 neben **14** mit **17** einen Komplex, in dem die Silylierung am komplexierten Heterocyclus stattgefunden hat. Reaktionen dieser Art sind Gegenstand laufender Untersuchungen [Gl. (2)].



	E	n
13	Si	1
14	Si	2
15	Ge	1
16	Ge	2



In **18** und **19**, dargestellt aus **2a** und Me_3SnCl bzw. CH_3HgCl , begegnet man isolierbaren Derivaten von **1a**, die an der S-Methylgruppe durch Metalle substituiert sind. **19** kristallisiert mit 0.5 CH_2Cl_2 .

**18****19**

Die Komplexe **3 – 13**, **15** und **17** sind luftstabile rote diamagnetische Festkörper, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Methylenechlorid, Chloroform, THF und Aceton gut lösen, in gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen wenig löslich sind. Für **14**, **16**, **18** und **19** gilt ähnliches, jedoch erleiden diese Komplexe in Acetonlösung bei Raumtemperatur rasche Zersetzung. Zudem ist die zinnorganische Verbindung **18** auch im festen Zustand bei Raumtemperatur nicht lange beständig, so daß sich ihre Lagerung in N_2 -Atmosphäre bei -30°C empfiehlt.

Spektroskopische Untersuchungen

Infrarot-Spektren

Tab. 1. $\text{CO}^{\text{a})}$ und $\text{S}=\text{O}^{\text{b})}$ Valenzschwingungen der Verbindungen **1d**, **3 – 8**, **10**, **12 – 19** in cm^{-1}

Verb.	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	Verb.	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$
1d	1959 1880	1196, 1186	8a	1955 1876	1188, 1177
3a	1957 1879	1182	8b	1960 1879	1188, 1179
3b	1962 1879	1182	8c	1957 1874	1190, 1180
3c	1961 1876	1183	10	1960 1883	1185
4a	1956 1877	1177	12	1968 1906, 1865	1174
5a	1957 1878	1184 ^{c)}	13	1954 1877	1182 ^{d)}
5b	1962 1882	1178 ^{c)}	14	1952 1878, 1865	1176 ^{d)}
5c	1960 1876	1181 ^{c)}	15	1953 1876	1180 ^{d)}
6a	1955 1878	1178 ^{c)}	16	1951 1877, 1862	1171 ^{d)}
6b	1961 1879	1175 ^{c)}	17	1952 1874	1175 ^{d)}
6c	1957 1874	1177 ^{c)}	18	1953 1876	1173 ^{d)}
7a	1957 1878	1190, 1185	19	1953 1875	1153
7b	1963 1882	1190, 1183			
7c	1960 1877	1185			

^{a)} CH_2Cl_2 -Lösung. – ^{b)} Nujol-Verreibung. – ^{c)} $\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})^{b)}: **5a**: 1643; **5b**: 1642; **5c**: 1643; **6a**: 1642, 1637; **6b**: 1641, 1636; **6c**: 1641, 1637. – ^{d)} $\rho[\text{E}(\text{CH}_3)_3]$ (cm^{-1})^{b)}: **13**: 854; **14**: 860; **15**: 830; **16**: 830; **17**: 848; **18**: 775.

CH_2Cl_2 -Lösungen der Komplexe **3 – 8**, **10** und **13 – 19** zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden, von denen die bei tieferen Wellenzahlen breit und unaufgelöst ist. Für **11** und **12** werden drei deutlich voneinander abgesetzte Banden registriert, was mit einer lokalen C_s -Symmetrie der Komplexe vereinbar ist. Die effektive Ladungsübertragung Ligand \rightarrow

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Verbindungen **1d**, **3–8**, **10**, **12–19^a**

Verb.	$\delta\text{S}-\text{R}'$	$\delta2\text{-}, 6\text{-H (d, 2H, }J = 1.2)$	$\delta4\text{-H (t, 1H, }J = 1.2)$	δPh
1d	—	5.48	6.29	7.36–7.58 (m; 6H) ^b 7.30–7.86 (m; 4H)
3a	1.72 (t, $J = 7.5$; 3H, CH_2-CH_3) 4.31 (q, $J = 7.5$; 2H, CH_2-CH_3)	5.38	6.29	7.38–7.60 (m; 6H) ^b 7.70–7.88 (m; 4H)
3b	1.71 (t, $J = 7.5$; 3H, CH_2-CH_3) 4.29 (q, $J = 7.5$; 2H, CH_2-CH_3)	5.66	6.39	7.36–7.52 (m; 6H) ^b 7.66–7.85 (m; 4H)
3c	1.72 (t, $J = 7.5$; 3H, CH_2-CH_3) 4.32 (q, $J = 7.5$; 2H, CH_2-CH_3)	5.73	6.46	7.36–7.60 (m; 6H) ^b 7.64–7.84 (m; 4H)
4a	1.75 (d, $J = 6.8$; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$) 4.66 (sept, $J = 6.8$; 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$)	5.28	6.29	7.31–7.49 (m; 6H) ^b 7.68–7.84 (m; 4H)
5a	2.81–3.04 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.29–4.44 (m, 2H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2-$) 5.17–5.46 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.89–6.22 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.38	6.28	7.35–7.58 (m; 6H) ^b 7.68–7.86 (m; 4H)
5b	2.83–3.07 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.29–4.45 (m, 2H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2-$) 5.18–5.50 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.88–6.30 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.69	6.42	7.34–7.60 (m; 6H) ^b 7.66–7.84 (m; 4H)
5c	2.83–3.08 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.31–4.46 (m, 2H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2-$) 5.18–5.48 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.88–6.30 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.74	6.48	7.30–7.60 (m; 6H) ^b 7.60–7.82 (m; 4H)
6a	2.75–3.28 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.65 (quint, $J = 6.3$; 1H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2$) 5.25–5.53 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.91–6.33 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.30	6.26	7.30–7.60 (m; 6H) ^b 7.60–7.90 (m; 4H)
6b	2.73–3.28 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.60 (quint, $J = 6.3$; 1H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2$) 5.25–5.53 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.89–6.35 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.56	6.36	7.34–7.57 (m; 6H) ^b 7.57–7.87 (m; 4H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

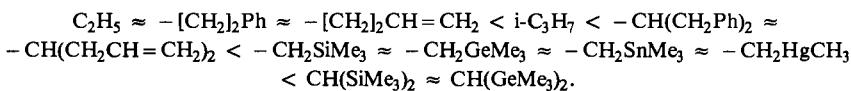
Verb.	$\delta S - R'$	$\delta 2, 6\text{H}$ (d, 2H, $J = 1.2$)	$\delta 4\text{H}$ (t, 1H, $J = 1.2$)	δPh
6c	2.74–3.30 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 4.62 (quint, $J = 6.3$; 1H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$) 5.26–5.54 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.88–6.31 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)	5.64	6.44	7.34–7.58 (m; 6H) ^b 7.58–7.80 (m; 4H)
7a	AABBB' -Signal ($\delta_A = 4.59$, $\delta_B = 3.49$, $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$, $J_{AB} = J_{AB'} = 6.4$, $J_{AB'} = J_{AB} = 9.3$; 4H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$)	5.09	6.25	7.30–7.77 (m, 15H) ^b
7b	AABBB' -Signal ($\delta_A = 4.57$, $\delta_B = 3.49$, $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$, $J_{AB} = J_{AB'} = 6.4$, $J_{AB'} = J_{AB} = 9.3$; 4H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$)	5.39	6.38	7.30–7.78 (m, 15H) ^b
7c	AABBB' -Signal ($\delta_A = 4.60$, $\delta_B = 3.50$, $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$, $J_{AB} = J_{AB'} = 6.4$, $J_{AB'} = J_{AB} = 9.3$; 4H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$)	5.43	6.43	7.32–7.72 (m, 15H) ^b
8a	$\text{A}(\text{MX})_2$ -Signal ($\delta_A = 5.13$, $\delta_M = 3.70$, $\delta_X = 3.21$, $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$, $J_{MX} =$ –14.3; 5H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)	4.53	6.24	7.36–7.60 (m, 20H) ^b
8b	$\text{A}(\text{MX})_2$ -Signal ($\delta_A = 5.10$, $\delta_M = 3.70$, $\delta_X = 3.21$, $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$, $J_{MX} =$ –14.3; 5H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)	4.79	6.35	7.34–7.60 (m, 20H) ^b
8c	$\text{A}(\text{MX})_2$ -Signal ($\delta_A = 5.09$, $\delta_M = 3.70$, $\delta_X = 3.21$, $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$, $J_{MX} =$ –14.3; 5H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)	4.84	6.40	7.34–7.54 (m, 20H) ^b
12	1.23 (t, $J = 7.0$; 3H, CH_2-CH_3) 3.23 (q, $J = 7.0$; 2H, CH_2-CH_3)	3.80 (d, $J = 1.2$)	6.54 (t, $J = 1.2$)	7.36–7.55 (m; 6H) ^b 7.70–7.90 (m; 4H)
13	0.44 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 3.60 (s, 2H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}$)	4.70 (d, $J = 1.1$)	5.96 (t, $J = 1.1$)	7.37–7.53 (m; 6H) ^c 7.53–7.70 (m; 4H)
14	0.54 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 3.44 (s, 1H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}$)	4.77 (d, $J = 1.1$)	5.95 (t, $J = 1.1$)	7.38–7.52 (m; 6H) ^c 7.52–7.70 (m; 4H)
15	0.61 (s, 9H, $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$) 3.60 (s, 2H, $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ge}$)	4.67 (d, $J = 1.1$)	5.95 (t, $J = 1.1$)	7.37–7.52 (m; 6H) ^c 7.52–7.68 (m; 4H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	$\delta S - R'$	$\delta 2\text{-}6\text{H}(\text{d}, 2\text{H},$ $J = 1.2)$	$\delta 4\text{H}(\text{t}, 1\text{H},$ $J = 1.2)$	δPh
16	0.67 (s, 18H, $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$) 3.47 (s, 1H, $\text{Si}(\text{O})\text{CHGe}_2$)	4.66 (d, $J = 1.1$)	5.93 (t, $J = 1.1$)	7.37 - 7.50 (m; 6H) ^c 7.50 - 7.67 (m; 4H)
18	0.55 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{2}J_{117/199}\text{Si}^1\text{H} = 57.4, 55.1$) 3.54 (s, 2H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}$; $^{2}J_{117/199}\text{Si}^1\text{H} = 34.0$)	4.61 (d, $J = 1.0$)	5.93 (t, $J = 1.0$)	7.44 (m; 10H) ^c
19^d	0.90 (s, 3H, HgCH_3 ; $^{2}J_{199}\text{Hg}^1\text{H} = 144.1$) 3.48 (s, 2H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_2\text{Hg}$, $^{2}J_{199}\text{Hg}^1\text{H} = 85.6$)	4.68 (d, $J = 1.2$)	5.98 (t, $J = 1.2$)	7.45 (m; 10H) ^c
10	2.28 (d, $J = 6.5$; 3H, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$) 6.52 (q, $J = 6.5$; 1H, $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$)	ABX-Signal $\delta_A = 5.46$ $\delta_B = 5.32$ $\delta_{AB} = 4.0$, $J_{AX} \approx J_{BX} = 1.3$	6.39 (t, $J = 1.3$)	7.31 - 7.64 (m; 6H) ^b 7.64 - 8.00 (m; 4H)
17	0.15 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.70 (s; 3H, $\text{Si}(\text{O})\text{CH}_3$); 4.64 (d, $J = 1.1$; 1H, 6-H); 5.62 (d, $J = 1.1$; 1H, 4-H), 7.42 (m, 10H, Ph)			

a) δ in ppm, TMS intern, J in Hz. – b) $[\text{D}_6]\text{Aceton-Lösung}$. – c) CDCl_3 -Lösung. – d) 5.28 (s; 1H, CH_2Cl_2).

Metall → CO wird aus der Lage der A₁-Bande beurteilt⁹⁾. Durch die Einführung elektronenspendender Reste an der S-Alkylgruppe wächst der Donorcharakter des Ringliganden. Das o-Donor/π-Akzeptorverhältnis nimmt in folgender Reihe zu:



Aufgrund des + I-Effektes der Substituenten am Schwefel wird in den neuen Komplexen die v(S = O)-Bande gegenüber der in 1 niederfrequent verschoben¹⁰⁾. Auch durch Substituenten am π-gebundenen Heterocyclus wird die Lage dieser Bande beeinflußt ($\Delta v(S = O)$ von 1a und 17 = 15 cm⁻¹).

¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe mit Ringliganden der C_s-Symmetrie erscheinen die Protonen 2,6-H und 4-H ähnlich wie in 1 als Doublets bzw. Triplets ($J \approx 1$ Hz) (Tab. 2).

Der Ersatz eines oder zweier Wasserstoffatome der S – CH₃-Gruppe in 1a durch Methyl- oder Allylgruppen wirkt sich nur geringfügig auf die Lage von 2,6-H aus (0.1 – 0.2 ppm Hochfeldverschiebung). Die Einführung einer oder zweier PhCH₂-Gruppen an der S – CH₃-Funktion in 1 bewirkt dagegen Hochfeldverschiebungen von 0.4 bzw. 1.0 ppm, für die wir die magnetische Anisotropie der Phenylkerne am Schwefelsubstituenten verantwortlich machen. In 10 bilden die Protonen 2-H, 6-H und 4-H wegen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms am Schwefel ein ABX-Spinsystem. In 7 gehören die Wasserstoffkerne der 2-Phenylethyl-Gruppe zu einem AA'BB'-Spinsystem, in welchem die chemischen Verschiebungen von A(A') und B(B') sowie die vier Kopplungskonstanten durch Computersimulation ermittelt wurden. Ebenso wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen der 1,3-Diphenylisopropyl-Gruppe in 8 (A(MX)₂-Spinsystem) berechnet. Das Signal der Methylenprotonen in 18 ist von ^{117/119}Sn-Satelliten begleitet (²J = 34.0 Hz), was die Verknüpfung des SnMe₃-Restes mit dem Ring über die Methylengruppe beweist. Ähnliches gilt für 19, wo das Methylenprotonensignal von ¹⁹⁹Hg-Satelliten begleitet ist (²J = 85.6 Hz)¹¹⁾.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Rat und Sachmitteln, den Herren Dr. S. Berger und G. Häde für die Aufnahme und Computersimulation der ¹H-NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe auf dem Weg A erfolgte unter N₂-Schutzgas in absolutiertem, stickstoffgesättigtem THF. Zur chromatographischen Aufarbeitung (SC) der Reaktionsprodukte 3 – 12 wurde Aluminiumoxid W 200 neutral (Woelm) verwendet, das vor Gebrauch mit 10% Wasser desaktiviert wurde. 13 – 16 wurden an silanisiertem Kieselgel 60 (0.200 – 0.063, Merck) chromatographiert. Es standen hierzu Säulen der Länge 1 m (Ø3 cm) und 0.75 m (Ø4.5 cm) zur Verfügung. Folgende Reagenzien wurden käuflich erworben und vor Gebrauch frisch destilliert: Methyliodid, Allylbromid, Trichloracetonitril, Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman. Ebenso wurden Trimethylchlorstannan, Methylquecksilberchlorid und eine 1.6 N Lösung von n-Butyllithium im Handel bezogen. Die Komplexe 1a – c und 11²⁾ sowie 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid⁵⁾ wurden nach Literaturvorschrift erhalten. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian HA 100, XL 100 und Bruker WP 60. – Massenspektren: Varian MAT 711. – Schmelzpunkte: Apparat nach Tottoli, unkorrigiert. – Die analytischen Daten sowie Schmelzpunkte und Ausbeuten der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Analytische Daten, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Darstellungsweg der Verbindungen **1d**, **3 – 8**, **10**, **12 – 19**

Verb.	Schmp. [°C](Zers.)	Darst.- Weg	Ausb. [%]	Summenformel Molmasse Ber. Gef. ^{a)}		C	Analysen		
							H	Cr	S
1d	165 – 175	A ^{b)}	85.0	C ₂₁ H ₁₃ D ₃ CrO ₄ S 419.4 419.1		Ber. 60.13 Gef. 59.46	3.85 3.89	12.40 11.84	7.64 7.22
3a	209 – 211	A	63.5	C ₂₂ H ₁₈ CrO ₄ S 430.4 429.6		Ber. 61.39 Gef. 61.21	4.21 4.40	12.08 12.05	7.45 7.56
		B ^{c)}	72.0						
3b	220 – 223	B	74.2	C ₂₂ H ₁₈ MoO ₄ S 474.4 474.0 ^{d)}		Ber. 55.70 Gef. 55.35	3.82 3.76		6.76 6.75
3c	208 – 209	B	77.2	C ₂₂ H ₁₈ O ₄ SW 562.3 562.0 ^{e)}		Ber. 46.99 Gef. 46.83	3.23 3.23		5.70 5.55
4a	214 – 216	A	2.7	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₄ S 444.5 444.0		Ber. 62.15 Gef. 61.58	4.54 4.53	11.70 11.56	7.21 7.37
5a	175 – 178	A	46.0	C ₂₄ H ₂₀ CrO ₄ S 456.5 456.2		Ber. 63.15 Gef. 62.67	4.42 4.50	11.39 11.30	7.02 6.95
		B	43.8						
5b	183 – 186	A	41.5	C ₂₄ H ₂₀ MoO ₄ S 500.4 500.4 ^{d)}		Ber. 57.60 Gef. 57.57	4.03 4.03		6.41 6.69
		B	6.2						
5c	188 – 190	A	42.5	C ₂₄ H ₂₀ O ₄ SW 588.3 588.3 ^{e)}		Ber. 49.00 Gef. 49.07	3.43 3.41		5.45 5.50
		B	25.5						
6a	164 – 167	A	14.1	C ₂₇ H ₂₄ CrO ₄ S 496.5 496.4		Ber. 65.31 Gef. 65.06	4.87 4.92	10.47 10.24	6.46 6.38
		B	11.5						
6b	173 – 175	A	18.5	C ₂₇ H ₂₄ MoO ₄ S 540.5 540.3 ^{d)}		Ber. 60.00 Gef. 59.79	4.48 4.34		5.93 6.11
		B	–						
6c	175	A	14.2	C ₂₇ H ₂₄ O ₄ SW 628.4 628.4 ^{e)}		Ber. 51.61 Gef. 51.48	3.85 3.67		5.10 5.33
		B	11.1						
7a	142 – 145	A	51.9	C ₂₈ H ₂₂ CrO ₄ S 506.5 506.0		Ber. 66.39 Gef. 66.22	4.38 4.29	10.26 10.24	6.33 6.31
		B	44.8						
7b	179 – 183	A	43.8	C ₂₈ H ₂₂ MoO ₄ S 550.5 549.8 ^{d)}		Ber. 61.09 Gef. 60.85	4.03 3.84		5.82 5.84
		B	16.7						
7c	178 – 182	A	29.1	C ₂₈ H ₂₂ O ₄ SW 638.4 637.6 ^{e)}		Ber. 52.68 Gef. 52.66	3.47 3.30		5.02 5.28
		B	36.3						
8a	186 – 188	A	14.9	C ₃₅ H ₂₈ CrO ₄ S 596.7 596.1		Ber. 70.46 Gef. 70.18	4.73 4.73	8.71 8.95	5.37 5.68
		B	18.4						
8b	209 – 211	A	19.9	C ₃₅ H ₂₈ MoO ₄ S 640.6 640.2 ^{d)}		Ber. 65.62 Gef. 65.50	4.41 4.35		5.01 5.36
		B	9.3						
8c	202 – 204	A	20.0	C ₃₅ H ₂₈ O ₄ SW 728.5 728.0 ^{e)}		Ber. 57.70 Gef. 57.51	3.87 3.79		4.40 4.68
		B	35.4						
10	145 – 162	A	38.4	C ₂₂ H ₁₇ ClCrO ₄ S 464.9 464.1 ^{g)}		Ber. 56.84 Gef. 56.71	3.69 3.88	11.18 11.64	6.90 ^{f)} 6.97
12	178 – 180	A	65.8	C ₂₂ H ₁₈ CrO ₄ S 430.4 430.0		Ber. 61.39 Gef. 61.19	4.21 4.11	12.08 12.51	7.45 7.28
13	159 – 162	A	36.4	C ₂₄ H ₂₄ CrO ₄ SSi 488.6 489.1		Ber. 59.00 Gef. 58.75	4.95 5.00	10.64 10.32	6.56 6.59
14	193 – 196	A	8.7 ^{h)}	C ₂₇ H ₃₂ CrO ₄ SSi ₂ 560.8 560.9		Ber. 57.83 Gef. 58.00	5.75 5.78	9.27 9.79	5.72 5.69
15	175 – 177	A	43.3 ⁱ⁾						
16	200 – 206	A	39.4	C ₂₄ H ₂₄ CrGeO ₄ S 533.1 534.1 ^{k)}		Ber. 54.07 Gef. 54.12	4.54 4.58	9.75 9.88	6.01 6.36
			12.9	C ₂₇ H ₃₂ CrGe ₂ O ₄ S 649.8 650.0 ^{k)}		Ber. 49.91 Gef. 49.74	4.96 5.06	8.00 8.20	4.93 4.99

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Schmp. [°C](Zers.)	Darst.- Weg	Ausb. [%]	Summenformel Molmasse Ber. Gef. ^{a)}	C	Analysen		
						H	Cr	S
17	145 – 147	A ¹⁾	16.0	C ₂₄ H ₂₄ CrO ₄ SSi 488.6 488.1	Ber.	59.00	4.95	10.64
					Gef.	58.94	5.14	10.60
18	152 – 154	A	26.9	C ₂₄ H ₂₄ CrO ₄ SSn 579.2 578.4 ^{m)}	Ber.	49.77	4.18	8.98
					Gef.	49.56	4.34	9.20
19	172 – 175	A	67.3	C ₂₂ H ₁₈ CrHgO ₄ S 631.0 632.1 ^{o)}	Ber.	40.13	2.84	7.72
					Gef.	39.96	2.97	7.86
								4.74

^{a)} MS. – ^{b)} Weg A: Deprotonierung mit n-C₄H₉Li und nachfolgende Alkylierung. – ^{c)} Weg B: Alkylierung im Zweiphasensystem. – ^{d)} Bezogen auf ⁹⁶Mo. – ^{e)} Bezogen auf ¹⁸⁴W. – ^{f)} Cl: Ber. 7.63, Gef. 7.77%. – ^{g)} Bezogen auf ³⁵Cl. – ^{h)} Verwendung von 1 Äquiv. n-C₄H₉Li. – ⁱ⁾ Verwendung von 2.24 Äquiv. n-C₄H₉Li. – ^{k)} Bezogen auf ⁷⁴Ge. – ^{l)} Sn: Ber. 20.49, Gef. 20.36%. – ^{m)} Bezogen auf ¹¹⁸Sn. – ⁿ⁾ Ber. als **19** · 0.5 CH₂Cl₂; Hg: Ber. 29.78, Gef. 29.97%. – ^{o)} Bezogen auf ²⁰²Hg.

Darstellung der Komplexe auf Weg A

*syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)chrom(0) und syn-Tricarbonyl(1-isopropyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)chrom(0) (**3a** und **4a**):* 0.546 g (1.31 mmol) **1a** werden in 20 ml THF bei –70 °C mit 0.82 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.31 mmol) versetzt und bei dieser Temp. 10 min gerührt. Hierbei hellt sich die tiefrote Lösung merklich auf. Dann werden rasch 6.84 g (3 ml, 48.17 mmol) Methyliodid hinzupipettiert, die Lösung anschließlich während 20 min auf Raumtemp. erwärmt, mit 5 Tropfen Wasser versetzt und vom Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen i. Vak. befreit. Der ölige tiefrote Rückstand wird in 5 ml CHCl₃ aufgenommen und an 400 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Entwickeln dient CHCl₃/Petrolether (2:3). Die ersten 800 ml Eluat werden verworfen. Mit weiteren 500 ml wird eine orangefarbene Zone eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus CH₂Cl₂/Methylcyclohexan 0.016 g rotes kristallines **4a** liefert. Die nächsten 250 ml hellgelbes Eluat werden verworfen, sodann wird die folgende rote Zone mit 900 ml CHCl₃/Petrolether (1:1) eluiert und 0.358 g **3a** analog zu **4a** als hochrote Kristalle isoliert.

*syn-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylchrom(0) und syn-Tricarbonyl(1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)chrom(0) (**5a** und **6a**):* 0.416 g (1.00 mmol) **1a** wird in 20 ml THF bei –70 °C mit 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) metalliert. Nach 10 min Rühren werden 4.19 g (3 ml, 34.63 mmol) Allylbromid hinzupipettiert und weiter analog zu der Darstellung von **3a** und **4a** verfahren. Eluierungsmittel ist CHCl₃/Petrolether (1:1). Nach einem farblosen Vorlauf (400 ml) wird die erste rote Zone eluiert (200 ml) und hieraus 0.070 g kristallines **6a** analog zu **4a** gewonnen. Die folgenden 300 ml rotes Eluat enthalten 0.190 g **5a**. Die dritte rote Zone wird schließlich mit reinem CHCl₃ (400 ml) eluiert und liefert 0.076 g **1a**.

Unter inverser Reaktionsführung werden aus dem gleichen Ansatz 0.061 g **6a**, 0.210 g **5a** und 0.072 g **1a** gewonnen.

*syn-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylmolybdän(0) und syn-Tricarbonyl(1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)molybdän(0) (**5b** und **6b**):* Darstellung und Isolierung der Komplexe erfolgt analog zur Darstellung von **5a** und **6a** bei direkter Reaktionsführung. Aus der Reaktion von 0.612 g (1.33 mmol) **1b** und 0.83 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.33 mmol) und anschließender Behandlung von **2b** mit 4.19 g (3 ml, 34.63 mmol) Allylbromid werden 0.276 g **5b** und 0.133 g **6b** erhalten. Daneben werden 0.090 g **1b** wiedergewonnen.

syn-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylwolfram(0) und syn-Tricarbonyl[1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]wolfram(0) (5c und 6c): 2c wird aus 0.548 g (1.00 mmol) 1c und 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) bei -70°C in 20 ml THF dargestellt und mit 4.19 g (3 ml, 34.63 mmol) Allylbromid abgelöscht. Bei analoger Aufarbeitung werden 0.250 g 5c, 0.089 g 6c und 0.070 g unumgesetztes 1c isoliert.

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzol-1-oxid]chrom(0) und syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]chrom(0) (7a und 8a): 0.416 g (1.00 mmol) 1a wird wie beschrieben mit 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) metalliert, nach 5 min Rühren werden 3.60 g (2.5 ml, 21.05 mmol) Benzylbromid hinzupipettiert (Farbvertiefung). Während 30 min wird unter Erwärmen auf Raumtemp. gerührt, dann Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der ölige dunkelrote Rückstand wird an 450 g Al₂O₃ mit CHCl₃/Petrolether (1:1) chromatographiert. Nach einem farblosen Vorlauf (500 ml) wird die erste rote Zone eluiert. Aus dem Eluat (300 ml) lassen sich wie beschrieben 0.089 g 8a gewinnen. Die folgende rote Zone wird mit 500 ml eluiert, hieraus 0.263 g 7a isoliert. Eine dritte rote Zone wird schließlich mit 400 ml CHCl₃ eluiert und liefert 0.070 g 1a.

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzol-1-oxid]molybdän(0) und syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]molybdän(0) (7b und 8b): Analog zur Darstellung von 7a und 8a werden aus 0.524 g (1.14 mmol) 1b und 0.71 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.14 mmol) und nachfolgender Behandlung des Lithiumorganyls mit 3.60 g (2.5 ml, 21.05 mmol) Benzylbromid 0.145 g 8b, 0.275 g 7b und 0.079 g 1b erhalten.

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzol-1-oxid]wolfram(0) und syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]wolfram(0) (7c und 8c): Analog zur Darstellung von 7a und 8a werden aus 0.548 g (1.00 mmol) 1c und 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) und nachfolgender Behandlung des Lithiumorganyls mit 3.60 g (2.5 ml, 21.05 mmol) Benzylbromid 0.146 g 8c, 0.186 g 7c und 0.090 g 1c erhalten.

syn-Tricarbonyl[1-(1-chlorethyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]chrom(0) (10): 0.200 g (0.47 mmol) 3a werden mit 0.29 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (0.47 mmol) bei -70°C in 20 ml THF behandelt. Die orangefarbene Lösung wird daraufhin mit 2.88 g (2 ml, 19.95 mmol) Trichloracetonitril versetzt, wobei eine sofortige tiefbraune Färbung auftritt. Nach Entfernen von Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen i. Vak. wird der braune Rückstand an 400 g Al₂O₃ mit CHCl₃/Petrolether (2:3) chromatographiert. Nach 1200 ml Vorlauf wird eine rote Zone eluiert (500 ml), aus der sich wie beschrieben 0.084 g 10 als tiefrote Kristalle isolieren lassen.

anti-Tricarbonyl[1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]chrom(0) (12): 0.416 g (1.00 mmol) 11 werden wie üblich durch 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) metalliert, zur braunen Lösung des Lithiumorganyls 6.84 g (3 ml, 48.17 mmol) Methyliodid hinzupipettiert. Während 45 min wird auf Raumtemp. erwärmt und nachfolgend Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird an 450 g Al₂O₃ mit CHCl₃/Petrolether (1:1) chromatographiert. Nach 2100 ml Vorlauf wird eine braune Zone eluiert (600 ml), aus ihr wie beschrieben 0.283 g 12 als rotbraune kristalline Festsubstanz isoliert. Eine weitere braune Zone wird mit 150 ml CHCl₃ eluiert, hieraus 0.020 g 11 erhalten.

syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]thiabenzol-1-oxid]chrom(0) und syn-[1-[(Bis(trimethylsilyl)methyl)-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid]tricarbonylchrom(0) (13 und 14): 0.416 g (1.00 mmol) 1a werden bei -70°C in 20 ml THF mit 0.63 ml 1.6 N n-C₄H₉Li (1.00 mmol) behandelt. Die rote Lösung wird bei -196°C eingefroren und hierauf werden 4.28 g (5 ml, 39.40 mmol) Me₃SiCl kondensiert. Es wird auf -70°C aufgewärmt, bei dieser Temp. weitere 30 min gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der tiefrote Rückstand in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und von 0.037 g weißem Feststoff

abgefritten. In diesem Feststoff lassen sich qualitativ Lithium- und Chlorid-Ionen nachweisen. Das Filtrat wird mit 15 ml Methylcyclohexan versetzt und weitgehend eingeengt, wobei ein roter Feststoff ausfällt. Dieser wird abgefritten, gewaschen (3×10 ml Methylcyclohexan) und getrocknet (0.404 g). Das Rohprodukt wird in zwei gleiche Portionen geteilt und an jeweils 220 g silanisiertem Kieselgel mit CHCl_3 /Petrolether (1:4) chromatographiert. Nach einem Vorlauf von etwa 300 ml wird die erste rote Zone eluiert (100 ml), mit weiteren 300 ml eine zweite rote Zone. Aus den vereinigten Eluaten der ersten Zonen lassen sich 0.049 g **14** gewinnen, aus den vereinigten Eluaten der zweiten Zonen werden 0.178 g **13** isoliert. Mit jeweils 100 ml CHCl_3 wird schließlich die dritte rote Zone eluiert, die Eluate vereinigt und hieraus 0.035 g **1a** zurückgewonnen.

syn-Tricarbonyl{3,5-diphenyl-1-[(trimethylgermyl)methyl]thiabenzol-1-oxid}chrom(0) und syn-{1-[Bis(trimethylgermyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid}tricarbonylchrom(0) (15 und 16): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden bei -70°C in 20 ml THF mit 0.63 ml 1.6 N n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.00 mmol) versetzt und sodann auf -196°C gekühlt. Es werden 0.641 g (0.5 ml, 4.19 mmol) Me_3GeCl aufkondensiert, auf -70°C erwärmt und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Während weiterer 30 min wird auf Raumtemp. erwärmt und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der rote ölige Rückstand wird an 220 g silanisiertem Kieselgel mit CHCl_3 /Petrolether (1:3) chromatographiert. Es bilden sich drei rote Zonen, von denen die erste mit 120 ml eluiert wird. Aus dem Eluat werden 0.084 g **16** gewonnen. Die folgende Zone wird durch weitere 150 ml eluiert und liefert 0.210 g **15**. Nach 350 ml farblosem Eluat, das verworfen wird, wird die dritte Zone eluiert (350 ml) und aus ihr 0.033 g **1a** isoliert.

syn-{1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid}tricarbonylchrom(0) und syn-Tricarbonyl{1-methyl-3,5-diphenyl-2-(trimethylsilyl)thiabenzol-1-oxid}chrom(0) (14 und 17): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden in 20 ml THF bei -70°C mit 1.4 ml 1.6 N n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (2.24 mmol) versetzt. Auf die orangegelbe Lösung werden bei -196°C 2.57 g (3 ml, 23.64 mmol) Me_3SiCl kondensiert. Bei -70°C wird 30 min gerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 20 min Rühren werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und von 0.089 g weißem Feststoff abgefritten. Das tiefrote Filtrat wird zur Trockene eingeengt und mittels DC an SiO_2 (Merck 60 PF₂₅₄, 20 cm \times 40 cm Glasplatte, 1.5 mm Schichtdicke) aufgearbeitet. Als Fließmittel dient CHCl_3 /Petrolether (98:2). Dabei separieren sich drei rote Banden. Aus der ersten Bande ($R_F = 0.9$) lassen sich 0.243 g **14** isolieren, die zweite Bande ($R_F = 0.5$) liefert 0.078 g **17**, wohingegen die dritte Bande ($R_F = 0.25$) 0.025 g **1a** enthält.

syn-Tricarbonyl{3,5-diphenyl-1-[(trimethylstannyl)methyl]thiabenzol-1-oxid}chrom(0) (18): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden in 20 ml THF bei -70°C mit 0.63 ml 1.6 N n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.00 mmol) lithiiert, **2a** dann mit 0.800 g (4.16 mmol) festem Me_3SnCl versetzt. Nach 40 min Rühren bei -70°C wird auf Raumtemp. aufgewärmt, weitere 30 min gerührt, dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt (5 h, 20°C). Der rote ölige Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, von Ungelöstem abgefritten, das Filtrat zur Trockene eingeengt und der dabei erhaltene Rückstand durch Rühren mit 10 ml Methylcyclohexan (1 h) verfestigt. Ein orangefarbener Feststoff wird abgefritten, gewaschen (3×10 ml Petrolether) und i. Vak. getrocknet (0.435 g). Das Rohprodukt wird an 320 g silanisiertem Kieselgel¹²⁾ mit CH_2Cl_2 /Petrolether (1:3) unter N_2 -Atmosphäre chromatographiert. Es bilden sich zwei rote Zonen aus. Nach einem farblosen Vorlauf (800 ml) wird die erste Zone eluiert (400 ml) und aus ihr 0.156 g **18** isoliert. 600 ml hellgelbes Eluat werden verworfen, dann die zweite Zone mit 400 ml CH_2Cl_2 eluiert. Aus ihr lassen sich 0.083 g **1a** gewinnen.

syn-Tricarbonyl{1-[(methylmercurio)methyl]-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid}chrom(0) (19): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden bei -70°C in 20 ml THF mit 0.63 ml 1.6 N n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.00 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren werden 0.460 g (1.83 mmol) festes CH_3HgCl hinzugegeben. Es wird weitere 2 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. gerührt, dann von Ungelöstem abgefritten.

tet und die klare rote Lösung i. Vak. zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung erneut abgefritten und mit 15 ml Methylcyclohexan versehen. Beim langsamen Einengen fallen 0.505 g rotes Festprodukt aus. Nochmaliges fraktionierendes Kristallisieren aus CH_2Cl_2 /Methylcyclohexan und Trocknen des Feststoffes i. Vak. (5 h, 100°C) liefert 0.453 g **19** · 0.5 CH_2Cl_2 .

Deuterierungsversuche

Darstellung von syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(trideuteriomethyl)thiabenzo-1-oxid]chrom(0) (1d): 0.210 g (0.51 mmol) **1a** werden mit 0.38 ml 1.6 N $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0.61 mmol) bei -70°C in 20 ml THF versetzt. Nach 10 min wird 1 ml D_2O hinzugespritzt. Es wird während 2 h unter Rühren auf Raumtemp. aufgewärmt und die Lösung hierauf i. Vak. zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, durch Abfritten geklärt und das rote Filtrat mit 10 ml Methylcyclohexan versehen. Langsames Einengen liefert 0.182 g rotes kristallines **1d**.

*H/D-Austausch an **1a** und 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment:* 0.026 g (0.062 mmol) **1a** und 0.0175 g (0.062 mmol) 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid werden in etwa 0.5 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen gelöst und bei Raumtemp. spektroskopiert.

1a: $\delta = 3.94$ (s, 3H, S – CH_3), 5.66 (d, $J \approx 1$ Hz, 2H, 2-,6-H), 6.30 (t, $J \approx 1$ Hz, 1H, 4-H), 7.33 – 7.68 (m, 10H, Ph).

1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid: $\delta = 3.70$ (s, 3H, S – CH_3), 6.14 (s, 3H, 2-, 6-H und 4-H), 7.33 – 7.68 (m, 10H, Ph), 2.50 (m, 5.2H, Restprotonen im $[\text{D}_6]\text{DMSO}$).

Dann werden 0.006 g (0.062 mmol) festes Kalium-*tert*-butylat hinzugegeben, geschüttelt und erneut ein Spektrum registriert. Folgende Signale lassen sich beobachten:

$\delta = 1.17$ (s, 10H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.50 (m, 17H, Restprotonen im $[\text{D}_6]\text{DMSO}$), 5.92 (s, br, 0.3 H^{13}), 6.10 (s, 1H, 4-H in 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid), 6.27 (s, 0.7H, 4-H in **1a**), 7.25 – 7.70 (m, 20H, Ph).

Darstellung einiger Komplexe auf Weg B

syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)chrom(0) (3a): 0.208 g (0.50 mmol) **1a** und 1.00 g (2.71 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]I$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die rote Lösung wird mit 20 ml 50proz. NaOH unterschichtet, dann werden 2.00 g (1.5 ml, 15.85 mmol) Dimethylsulfat hinzugepumpt. Das Zweiphasensystem wird 3.5 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Nun wird die wässrige Phase bei -30°C ausgefroren und die organische Phase dekantiert. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 extrahiert (2×10 ml) und die vereinigten organischen Fraktionen i. Vak. zur Trockene eingeengt. Der ölige Rückstand wird an 450 g Al_2O_3 chromatographiert, wobei 0.155 g **3a** neben 0.043 g **1a** erhalten werden.

syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)molybdän(0) (3b): Aus 0.230 g (0.50 mmol) **1b** werden analog zu **3a** 0.176 g **3b** neben 0.021 g **1b** erhalten.

syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)wolfram(0) (3c): Analog zu **3a** werden aus 0.322 g (0.59 mmol) **1c** 0.256 g **3c** neben 0.030 g unumgesetztem **1c** erhalten.

5a und 6a: 0.416 g (1.00 mmol) **1a**, 1.00 g (2.71 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]I$ und 4.19 g (3 ml, 34.63 mmol) Allylbromid werden 80 min im beschriebenen Zweiphasensystem gerührt. Es werden hierbei 0.057 g **6a**, 0.200 g **5a** neben 0.010 g **1a** erhalten.

5b: Aus 0.460 g (1.00 mmol) **1b** wird in 25 min Reaktion analog zu **5a** 0.031 g **5b** und 0.015 g **1b** erhalten.

5c und 6c: Aus 0.548 g (1.00 mmol) **1c** erhält man in 10 min Reaktion analog zu **5a** 0.070 g **6c** und 0.150 g **5c** neben 0.040 g **1c**.

7a und 8a: 0.416 g (1.00 mmol) **1a** und 2.16 g (1.5 ml, 12.61 mmol) Benzylbromid werden analog zu **3a** in Gegenwart von 1.00 g (2.71 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]$ I während 65 min zur Reaktion gebracht. Man erhält 0.110 g **8a** und 0.227 g **7a**.

7b und 8b: Aus 0.409 g (0.89 mmol) **1b** wird analog zu **7a** und **8a** während 60 min Reaktionsdauer 0.053 g **8b** und 0.082 g **7b** gebildet.

7c und 8c: Aus 0.548 g (1.00 mmol) **1c** wird analog zu **7a** und **8a** während 30 min Reaktionsdauer 0.258 g **8c** und 0.232 g **7c** isoliert.

Literatur

- ¹⁾ VII. Mitteil.: *L. Weber*, Chem. Ber. **112**, 99 (1979).
- ²⁾ *L. Weber*, *C. Krüger* und *Y.-H. Tsay*, Chem. Ber. **111**, 1709 (1978).
- ³⁾ *L. Weber*, unveröffentlicht.
- ⁴⁾ *E. J. Corey* und *M. Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- ⁵⁾ Zum H/D-Austausch am freien Liganden siehe: *A. G. Hormann* und *R. L. Harris*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2471 (1971).
- ⁶⁾ Ähnliches wird auch für die Alkylierung der Methylgruppe im freien Ringliganden beobachtet; siehe: Lit.⁵⁾.
- ⁷⁾ Zur phasentransferkatalytischen Alkylierung an (Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen siehe auch: *H. des Abbayes* und *M. A. Boudeville*, J. Org. Chem. **42**, 4104 (1977).
- ⁸⁾ *H. Schmidbaur* und *G. Kammel*, Chem. Ber. **104**, 3252 (1971); *H. Schmidbaur* und *W. Kapp*, ebenda **105**, 1203 (1972).
- ⁹⁾ *R. D. Fischer*, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).
- ¹⁰⁾ Da die Lage der S=O-Valenzschwingung auch von Faktoren wie Lösungsmittel und von der kristallinen Beschaffenheit des Festkörpers bei Nujolverreibungen abhängt, wird auf eine eingehendere Diskussion verzichtet, siehe: *R. Streudel*, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 156 (1970).
- ¹¹⁾ Vergleiche $^2J(\text{HCHg}) = 72.0$ Hz in Quecksilber-bis[methanidobis(dimethylphosphonium-methylid)], *H. Schmidbaur*, *O. Gasser*, *T. E. Fraser* und *E. A. V. Ebsworth*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 334.
- ¹²⁾ Das verwendete Säulenmaterial war wie folgt vorbehandelt: Etwa 300 g käufliches silanisiertes SiO_2 (Merck) werden 24 h in 1 l 1 proz. toluolischer Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ stehengelassen und dann vom Lösungsmittel abgefiltert. Anschließend wird mit 0.5 l Toluol, dann mit 0.5 l CH_3OH und schließlich mit 0.5 l CH_2Cl_2 gewaschen. Das Säulenmaterial wird i. Vak. bei 100°C getrocknet (5 h) unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt.
- ¹³⁾ Dieses Signal ist mit großer Wahrscheinlichkeit 4-H in $\{[\text{C}_5\text{H}_3\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3\}^{\ominus 1}$ zuzuordnen. 4-H in $[\text{Et}_4\text{N}]\{[\text{C}_5\text{H}_3\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ $\delta = 6.00$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$).

[74/79]