

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, VIII<sup>1)</sup>**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

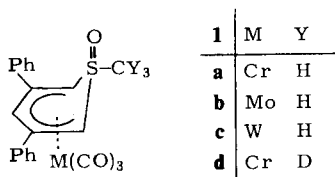
Eingegangen am 26. Februar 1979

Die 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid-Komplexe **1a** – **c**<sup>2)</sup> werden durch n-Butyllithium an der Methylgruppe lithiiert. Die entstehenden Lithiumorganyle werden mit Elektrophilen wie  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  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, VIII<sup>1)</sup>****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**<sup>2)</sup> are metallated at the methyl group. The obtained lithiumorganics are alkylated by electrophiles like  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , and  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . 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**<sup>2)</sup> reagieren mit starken Nucleophilen wie  $\text{LiPPh}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  bei Raumtemperatur unter Spaltung der S-Methylbindung<sup>1)</sup>.

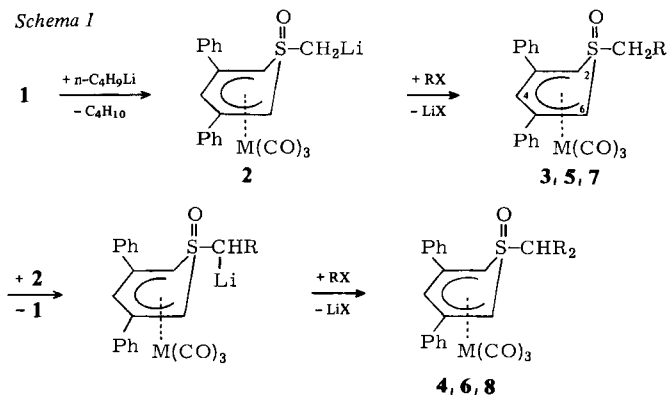


Zu dieser Spaltung reicht die Nucleophilie von tertiären Phospanen wie etwa  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{Me}_2\text{PPh}$  nicht aus. In siedendem THF wird statt dessen der Heterocyclus quantitativ vom Metall verdrängt<sup>3)</sup>.  $\alpha$ -Ständige Wasserstoffatome in Alkylgruppen, die an Oniumzentren geknüpft sind, besitzen aciden Charakter<sup>4)</sup>. So sollte auch die Methylgruppe in **1a** – **c** durch starke Basen deprotonierbar und damit weiteren chemischen Reaktionen zugänglich sein.

## Präparative Ergebnisse

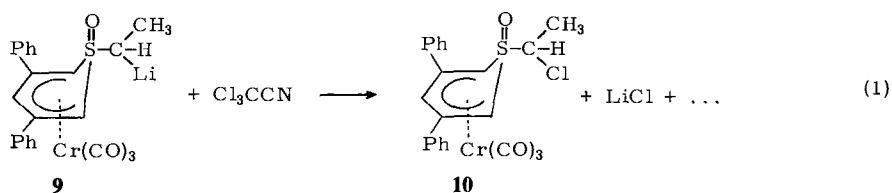
Erste orientierende Versuche haben gezeigt, daß sich die *S*-Methylgruppe in **1a** im System D<sub>2</sub>O/THF/LiOD leicht und vollständig unter Bildung von **1d** deuterieren läßt. In [D<sub>6</sub>]DMSO-Lösung unter Katalyse von Kalium-*tert*-butylat dagegen erfolgt der H/D-Austausch nicht alleine an der Methylgruppe, sondern auch an den beiden zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen Ringprotonen. Der H/D-Austausch vollzieht sich nach Zugabe der Base so rasch, daß er mittels <sup>1</sup>H-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 feststellen<sup>5)</sup>.

Die Komplexe **1a–c** werden in THF-Lösung bei –70 °C an der Methylgruppe durch Zugabe äquimolarer Mengen *n*-Butyllithium deprotoniert. Die hierbei erzeugten Lithiumverbindungen **2** lassen sich durch Zugabe von Methyljodid, 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<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 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 alkyliert<sup>6)</sup> (Schema 1).



	M	R		M	R		M	R
<b>3a, 4a</b>	Cr	CH <sub>3</sub>	<b>5a, 6a</b>	Cr	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<b>7a, 8a</b>	Cr	PhCH <sub>2</sub>
<b>3b</b>	Mo	CH <sub>3</sub>	<b>5b, 6b</b>	Mo	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<b>7b, 8b</b>	Mo	PhCH <sub>2</sub>
<b>3c</b>	W	CH <sub>3</sub>	<b>5c, 6c</b>	W	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<b>7c, 8c</b>	W	PhCH <sub>2</sub>

Wird nach der Alkylierung von **2a** mit überschüssigem CH<sub>3</sub>I der ölige nichtflüchtige Reaktionsrückstand mit CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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.

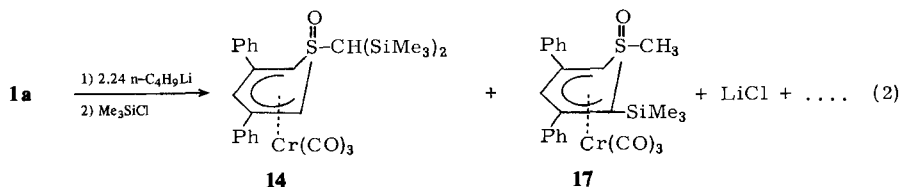
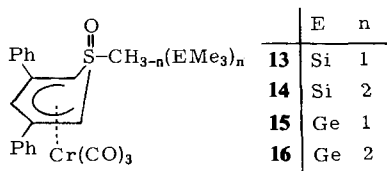
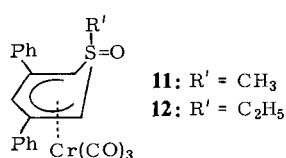
Die Lithiierung von **11** und nachfolgende Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{I}$  liefert **12**, ein Isomeres zu **3a**.

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  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  durchführbar<sup>7)</sup>.

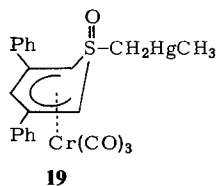
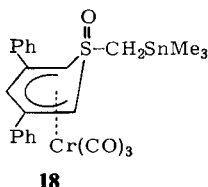
In den bisher beschriebenen Experimenten zeigen die Komplexe **1a–c** übereinstimmendes Reaktionsverhalten. Die Ergebnisse werden von der Art des jeweiligen Metalls nicht merklich beeinflusst. Daher wurden die weiteren Untersuchungen nur noch an **1a** ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) als repräsentativem Beispiel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

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

Die ausschließliche Bildung von **14** und **16** als Folge einer Umprotonierung ähnlich der Umylidierung<sup>8)</sup> wird nicht beobachtet. Wird eine THF-Lösung von **1a** mit 2.24 Äquivalenten *n*-Butyllithium bei  $-70^\circ\text{C}$  metalliert und sodann mit überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt, erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung an  $\text{SiO}_2$  neben **14** mit **17** einen Komplex, in dem die Silylierung am komplexierten Heterocyclus stattgefunden hat. Reaktionen dieser Art sind Gegenstand laufender Untersuchungen [Gl. (2)].



In **18** und **19**, dargestellt aus **2a** und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ , begegnet man isolierbaren Derivaten von **1a**, die an der *S*-Methylgruppe durch Metalle substituiert sind. **19** kristallisiert mit  $0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .



Die Komplexe **3**–**13**, **15** und **17** sind luftstabile rote diamagnetische Festkörper, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, 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  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $-30^\circ\text{C}$  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  $\text{cm}^{-1}$

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

<sup>a)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. – <sup>b)</sup> Nujol-Verreibung. – <sup>c)</sup>  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>b)</sup>: **5a**: 1643; **5b**: 1642; **5c**: 1643; **6a**: 1642, 1637; **6b**: 1641, 1636; **6c**: 1641, 1637. – <sup>d)</sup>  $\rho[\text{E}(\text{CH}_3)_3]$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>b)</sup>: **13**: 854; **14**: 860; **15**: 830; **16**: 830; **17**: 848; **18**: 775.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen der Komplexe **3**–**8**, **10** und **13**–**19** zeigen im Bereich der  $\text{CO}$ -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  $\text{C}_s$ -Symmetrie der Komplexe vereinbar ist. Die effektive Ladungsübertragung Ligand  $\rightarrow$

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Verbindungen 1d, 3–8, 10, 12–19<sup>a)</sup>

Verb.	δS-R'	δ2-, 6-H (d, 2H, <i>J</i> = 1,2)	δ4-H (t, 1H, <i>J</i> = 1,2)	δPh
1d	–	5.48	6.29	7.36–7.58 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.30–7.86 (m; 4H)
3a	1.72 (t, <i>J</i> = 7.5; 3H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ) 4.31 (q, <i>J</i> = 7.5; 2H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> )	5.38	6.29	7.38–7.60 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.70–7.88 (m; 4H)
3b	1.71 (t, <i>J</i> = 7.5; 3H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ) 4.29 (q, <i>J</i> = 7.5; 2H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> )	5.66	6.39	7.36–7.52 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.66–7.85 (m; 4H)
3c	1.72 (t, <i>J</i> = 7.5; 3H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> ) 4.32 (q, <i>J</i> = 7.5; 2H, CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> )	5.73	6.46	7.36–7.60 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.64–7.84 (m; 4H)
4a	1.75 (d, <i>J</i> = 6.8; 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 4.66 (sept, <i>J</i> = 6.8; 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	5.28	6.29	7.31–7.49 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.68–7.84 (m; 4H)
5a	2.81–3.04 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 4.29–4.44 (m, 2H, SiOCH <sub>3</sub> –)	5.38	6.28	7.35–7.58 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.68–7.86 (m; 4H)
5b	5.17–5.46 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 5.89–6.22 (m, 1H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 2.83–3.07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 4.29–4.45 (m, 2H, SiOCH <sub>3</sub> –)	5.69	6.42	7.34–7.60 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.66–7.84 (m; 4H)
5c	5.18–5.50 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 5.88–6.30 (m, 1H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 2.83–3.08 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 4.31–4.46 (m, 2H, SiOCH <sub>3</sub> –)	5.74	6.48	7.30–7.60 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.60–7.82 (m; 4H)
6a	5.18–5.48 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 5.88–6.30 (m, 1H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 2.75–3.28 (m, 4H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 4.65 (quint, <i>J</i> = 6.3; 1H, SiOCH <sub>3</sub> )	5.30	6.26	7.30–7.60 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.60–7.90 (m; 4H)
6b	5.25–5.53 (m, 4H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 5.91–6.33 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 2.73–3.28 (m, 4H, –CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 4.60 (quint, <i>J</i> = 6.3; 1H, SiOCH <sub>3</sub> ) 5.25–5.53 (m, 4H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> ) 5.89–6.35 (m, 2H, CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> )	5.56	6.36	7.34–7.57 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.57–7.87 (m; 4H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

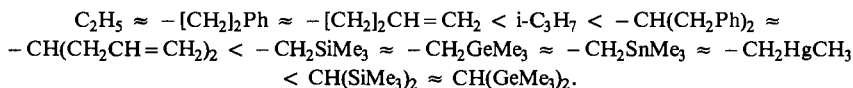
Verb.	$\delta S-R'$	$\delta 2-, 6-H$ (d, 2H, $J = 1,2$ )	$\delta 4-H$ (t, 1H, $J = 1,2$ )	$\delta Ph$
6c	2.74–3.30 (m, 4H, $-CH_2-CH=CH_2$ ) 4.62 (quint, $J = 6,3$ ; 1H, $SO(CH_2)$ ) 5.26–5.54 (m, 4H, $-CH_2-CH=CH_2$ ) 5.88–6.31 (m, 2H, $-CH_2-CH=CH_2$ )	5.64	6.44	7.34–7.58 (m; 6H) <sup>b)</sup> 7.58–7.80 (m; 4H)
7a	AA'BB'-Signal ( $\delta_A = 4.59$ , $\delta_B = 3.49$ , $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$ , $J_{AB} = J_{A'B'} = 6.4$ , $J_{AB'} = J_{A'B} = 9.3$ ; 4H, $SO(CH_2-CH_2Ph)$ )	5.09	6.25	7.30–7.77 (m, 15H) <sup>b)</sup>
7b	AA'BB'-Signal ( $\delta_A = 4.57$ , $\delta_B = 3.49$ , $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$ , $J_{AB} = J_{A'B'} = 6.4$ , $J_{AB'} = J_{A'B} = 9.3$ ; 4H, $SO(CH_2-CH_2Ph)$ )	5.39	6.38	7.30–7.78 (m, 15H) <sup>b)</sup>
7c	AA'BB'-Signal ( $\delta_A = 4.60$ , $\delta_B = 3.50$ , $J_{AA'} = J_{BB'} = -15.3$ , $J_{AB} = J_{A'B'} = 6.4$ , $J_{AB'} = J_{A'B} = 9.3$ ; 4H, $SO(CH_2-CH_2Ph)$ )	5.43	6.43	7.32–7.72 (m, 15H) <sup>b)</sup>
8a	A(MX) <sub>2</sub> -Signal ( $\delta_A = 5.13$ , $\delta_M = 3.70$ , $\delta_X = 3.21$ , $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$ , $J_{MX} =$ $-14.3$ ; 5H, $SO(CH_2(CH_2Ph)_2)$ )	4.53	6.24	7.36–7.60 (m, 20H) <sup>b)</sup>
8b	A(MX) <sub>2</sub> -Signal ( $\delta_A = 5.10$ , $\delta_M = 3.70$ , $\delta_X = 3.21$ , $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$ , $J_{MX} =$ $-14.3$ ; 5H, $SO(CH_2(CH_2Ph)_2)$ )	4.79	6.35	7.34–7.60 (m, 20H) <sup>b)</sup>
8c	A(MX) <sub>2</sub> -Signal ( $\delta_A = 5.09$ , $\delta_M = 3.70$ , $\delta_X = 3.21$ , $J_{AX} = J_{AM} = 7.5$ , $J_{MX} =$ $-14.3$ ; 5H, $SO(CH_2(CH_2Ph)_2)$ )	4.84	6.40	7.34–7.54 (m, 20H) <sup>b)</sup>
12	1.23 (t, $J = 7.0$ ; 3H, $CH_3-CH_3$ ) 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) <sup>b)</sup> 7.70–7.90 (m; 4H)
13	0.44 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$ ) 3.60 (s, 2H, $SO(CH_2)_2Si$ )	4.70 (d, $J = 1.1$ )	5.96 (t, $J = 1.1$ )	7.37–7.53 (m; 6H) <sup>c)</sup> 7.53–7.70 (m; 4H)
14	0.54 (s, 18H, $-Si(CH_3)_3$ ) 3.44 (s, 1H, $SO(CH_2)_2$ )	4.77 (d, $J = 1.1$ )	5.95 (t, $J = 1.1$ )	7.38–7.52 (m; 6H) <sup>c)</sup> 7.52–7.70 (m; 4H)
15	0.61 (s, 9H, $-Ge(CH_3)_3$ ) 3.60 (s, 2H, $SO(CH_2)_2Ge$ )	4.67 (d, $J = 1.1$ )	5.95 (t, $J = 1.1$ )	7.37–7.52 (m; 6H) <sup>c)</sup> 7.52–7.68 (m; 4H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	$\delta S-R'$	$\delta 2-, 6-H$ (d, 2H, $J = 1.2$ )	$\delta 4-H$ (t, 1H, $J = 1.2$ )	$\delta Ph$
<b>16</b>	0.67 (s, 18H, $-Ge(CH_3)_3$ ) 3.47 (s, 1H, $Si(O)CH(Ce_2)$ )	4.66 (d, $J = 1.1$ )	5.93 (t, $J = 1.1$ )	7.37–7.50 (m; 6H) <sup>c)</sup> 7.50–7.67 (m; 4H)
<b>18</b>	0.55 (s, 9H, $Sn(CH_3)_3$ ; $^2J_{117/119Sn^1H} = 57.4, 55.1$ ) 3.54 (s, 2H, $Si(O)CH_2Sn$ ; $^2J_{117/119Sn^1H} = 34.0$ )	4.61 (d, $J = 1.0$ )	5.93 (t, $J = 1.0$ )	7.44 (m; 10H) <sup>c)</sup>
<b>19<sup>d)</sup></b>	0.90 (s, 3H, $HgCH_3$ ; $^2J_{199Hg^1H} = 144.1$ ) 3.48 (s, 2H, $Si(O)CH_2Hg$ ; $^2J_{199Hg^1H} = 85.6$ )	4.68 (d, $J = 1.2$ )	5.98 (t, $J = 1.2$ )	7.45 (m; 10H) <sup>c)</sup>
<b>10</b>	2.28 (d, $J = 6.5$ ; 3H, $-CH(O)CH_3$ ) 6.52 (q, $J = 6.5$ ; 1H, $-CH(C)CH_3$ )	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) <sup>b)</sup> 7.64–8.00 (m; 4H)
<b>17</b>	0.15 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$ ), 3.70 (s; 3H, $Si(O)CH_3$ ; 4.64 (d, $J = 1.1$ ; 1H, 6-H), 5.62 (d, $J = 1.1$ ; 1H, 4-H), 7.42 (m, 10H, Ph)			

<sup>a)</sup>  $\delta$  in ppm, TMS intern,  $J$  in Hz. — <sup>b)</sup>  $[D_6]Aceton-Lösung$ . — <sup>c)</sup>  $CDCl_3-Lösung$ . — <sup>d)</sup> 5.28 (s; 1H,  $CH_2Cl_2$ ).

Metall  $\rightarrow$  CO wird aus der Lage der  $A_1$ -Bande beurteilt<sup>9)</sup>. Durch die Einführung elektronenspendender Reste an der S-Alkylgruppe wächst der Donorcharakter des Ringliganden. Das o-Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis nimmt in folgender Reihe zu:



Aufgrund des +I-Effektes der Substituenten am Schwefel wird in den neuen Komplexen die  $\nu(S=O)$ -Bande gegenüber der in **1** niederfrequent verschoben<sup>10)</sup>. Auch durch Substituenten am  $\pi$ -gebundenen Heterocyclus wird die Lage dieser Bande beeinflusst ( $\Delta\nu(S=O)$  von **1a** und **17** =  $15\text{ cm}^{-1}$ ).

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe mit Ringliganden der  $C_s$ -Symmetrie erscheinen die Protonen 2,6-H und 4-H ähnlich wie in **1** als Dubletts bzw. Triplets ( $J \approx 1\text{ Hz}$ ) (Tab. 2).

Der Ersatz eines oder zweier Wasserstoffatome der S-CH<sub>3</sub>-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 PhCH<sub>2</sub>-Gruppen an der S-CH<sub>3</sub>-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)<sub>2</sub>-Spinsystem) berechnet. Das Signal der Methylenprotonen in **18** ist von <sup>117/119</sup>Sn-Satelliten begleitet (<sup>2</sup>J = 34.0 Hz), was die Verknüpfung des SnMe<sub>3</sub>-Restes mit dem Ring über die Methylengruppe beweist. Ähnliches gilt für **19**, wo das Methylenprotonensignal von <sup>199</sup>Hg-Satelliten begleitet ist (<sup>2</sup>J = 85.6 Hz)<sup>11)</sup>.

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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe auf dem Weg A erfolgte unter N<sub>2</sub>-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: Methyljodid, 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 **11**<sup>2)</sup> sowie 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid<sup>5)</sup> wurden nach Literaturvorschrift erhalten. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – <sup>1</sup>H-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			C	Analysen		
				Ber.	Gef. <sup>a)</sup>			H	Cr	S
1d	165–175	A <sup>b)</sup>	85.0	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> D <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> S 419.4	419.1	Ber. Gef.	60.13 59.46	3.85 3.89	12.40 11.84	7.64 7.22
3a	209–211	A B <sup>c)</sup>	63.5 72.0	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> CrO <sub>4</sub> S 430.4	429.6	Ber. Gef.	61.39 61.21	4.21 4.40	12.08 12.05	7.45 7.56
3b	220–223	B	74.2	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> MoO <sub>4</sub> S 474.4	474.0 <sup>d)</sup>	Ber. Gef.	55.70 55.35	3.82 3.76		6.76 6.75
3c	208–209	B	77.2	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> SW 562.3	562.0 <sup>e)</sup>	Ber. Gef.	46.99 46.83	3.23 3.23		5.70 5.55
4a	214–216	A	2.7	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>4</sub> S 444.5	444.0	Ber. Gef.	62.15 61.58	4.54 4.53	11.70 11.56	7.21 7.37
5a	175–178	A B	46.0 43.8	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>4</sub> S 456.5	456.2	Ber. Gef.	63.15 62.67	4.42 4.50	11.39 11.30	7.02 6.95
5b	183–186	A B	41.5 6.2	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> MoO <sub>4</sub> S 500.4	500.4 <sup>d)</sup>	Ber. Gef.	57.60 57.57	4.03 4.03		6.41 6.69
5c	188–190	A B	42.5 25.5	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> SW 588.3	588.3 <sup>e)</sup>	Ber. Gef.	49.00 49.07	3.43 3.41		5.45 5.50
6a	164–167	A B	14.1 11.5	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>4</sub> S 496.5	496.4	Ber. Gef.	65.31 65.06	4.87 4.92	10.47 10.24	6.46 6.38
6b	173–175	A B	18.5 –	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> MoO <sub>4</sub> S 540.5	540.3 <sup>d)</sup>	Ber. Gef.	60.00 59.79	4.48 4.34		5.93 6.11
6c	175	A B	14.2 11.1	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> SW 628.4	628.4 <sup>e)</sup>	Ber. Gef.	51.61 51.48	3.85 3.67		5.10 5.33
7a	142–145	A B	51.9 44.8	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> CrO <sub>4</sub> S 506.5	506.0	Ber. Gef.	66.39 66.22	4.38 4.29	10.26 10.24	6.33 6.31
7b	179–183	A B	43.8 16.7	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> MoO <sub>4</sub> S 550.5	549.8 <sup>d)</sup>	Ber. Gef.	61.09 60.85	4.03 3.84		5.82 5.84
7c	178–182	A B	29.1 36.3	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> SW 638.4	637.6 <sup>e)</sup>	Ber. Gef.	52.68 52.66	3.47 3.30		5.02 5.28
8a	186–188	A B	14.9 18.4	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> CrO <sub>4</sub> S 596.7	596.1	Ber. Gef.	70.46 70.18	4.73 4.73	8.71 8.95	5.37 5.68
8b	209–211	A B	19.9 9.3	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> MoO <sub>4</sub> S 640.6	640.2 <sup>d)</sup>	Ber. Gef.	65.62 65.50	4.41 4.35		5.01 5.36
8c	202–204	A B	20.0 35.4	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> SW 728.5	728.0 <sup>e)</sup>	Ber. Gef.	57.70 57.51	3.87 3.79		4.40 4.68
10	145–162	A	38.4	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClCrO <sub>4</sub> S 464.9	464.1 <sup>g)</sup>	Ber. Gef.	56.84 56.71	3.69 3.88	11.18 11.64	6.90 <sup>h)</sup> 6.97
12	178–180	A	65.8	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> CrO <sub>4</sub> S 430.4	430.0	Ber. Gef.	61.39 61.19	4.21 4.11	12.08 12.51	7.45 7.28
13	159–162	A	36.4	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>4</sub> SSi 488.6	489.1	Ber. Gef.	59.00 58.75	4.95 5.00	10.64 10.32	6.56 6.59
14	193–196	A	8.7 <sup>h)</sup> 43.3 <sup>i)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> CrO <sub>4</sub> SSi <sub>2</sub> 560.8	560.9	Ber. Gef.	57.83 58.00	5.75 5.78	9.27 9.79	5.72 5.69
15	175–177	A	39.4	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CrGeO <sub>4</sub> S 533.1	534.1 <sup>k)</sup>	Ber. Gef.	54.07 54.12	4.54 4.58	9.75 9.88	6.01 6.36
16	200–206	A	12.9	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> CrGe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S 649.8	650.0 <sup>k)</sup>	Ber. Gef.	49.91 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		C	Analysen		
				Ber.	Gef. <sup>a)</sup>		H	Cr	S
17	145 – 147	A <sup>b)</sup>	16.0	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>4</sub> SSi 488.6 488.1	Ber. 59.00 4.95 10.64 6.56 Gef. 58.94 5.14 10.60 6.84				
18	152 – 154	A	26.9	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>4</sub> SSn 579.2 578.4 <sup>m)</sup>	Ber. 49.77 4.18 8.98 5.54 <sup>l)</sup> Gef. 49.56 4.34 9.20 5.68				
19	172 – 175	A	67.3	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> CrHgO <sub>4</sub> S 631.0 632.1 <sup>o)</sup>	Ber. 40.13 2.84 7.72 4.76 <sup>n)</sup> Gef. 39.96 2.97 7.86 4.74				

a) MS. – <sup>b)</sup> Weg A: Deprotonierung mit n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li und nachfolgende Alkylierung. – <sup>c)</sup> Weg B: Alkylierung im Zweiphasensystem. – <sup>d)</sup> Bezogen auf <sup>96</sup>Mo. – <sup>e)</sup> Bezogen auf <sup>184</sup>W. – <sup>f)</sup> Cl: Ber. 7.63, Gef. 7.77%. – <sup>g)</sup> Bezogen auf <sup>35</sup>Cl. – <sup>h)</sup> Verwendung von 1 Äquiv. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li. – <sup>i)</sup> Verwendung von 2.24 Äquiv. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li. – <sup>k)</sup> Bezogen auf <sup>74</sup>Ge. – <sup>l)</sup> Sn: Ber. 20.49, Gef. 20.36%. – <sup>m)</sup> Bezogen auf <sup>118</sup>Sn. – <sup>n)</sup> Ber. als 19 · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Hg: Ber. 29.78, Gef. 29.97%. – <sup>o)</sup> Bezogen auf <sup>202</sup>Hg.

### Darstellung der Komplexe auf Weg A

*syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)chrom(0)* und *syn-Tricarbonyl(1-iso-propyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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) Methyljodid hinzupipettiert, die Lösung anschließend 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 CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und an 400 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Entwickeln dient CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (2:3). Die ersten 800 ml Eluat werden verworfen. Mit weiteren 500 ml wird eine orangerote Zone eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1:1) eluiert und 0.358 g **3a** analog zu **4a** als hochrote Kristalle isoliert.

*syn-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylchrom(0)* und *syn-Tricarbonyl(1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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 CHCl<sub>3</sub>/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 CHCl<sub>3</sub> (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-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylmolybdän(0)* und *syn-Tricarbonyl(1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylwolfram(0)* und *syn-Tricarbonyl-(1-diallylmethyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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)thiabenzo-1-oxid]chrom(0)* und *syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CHCl<sub>3</sub>/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 CHCl<sub>3</sub> eluiert und liefert 0.070 g **1a**.

*syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)thiabenzo-1-oxid]molybdän(0)* und *syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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)thiabenzo-1-oxid]wolfram(0)* und *syn-Tricarbonyl[1-(1,3-diphenylisopropyl)-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (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-chloretethyl)-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]chrom(0)* (**10**): 0.200 g (0.47 mmol) **3a** werden mit 0.29 ml 1.6 N n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (0.47 mmol) bei –70°C in 20 ml THF behandelt. Die orangerote Lösung wird daraufhin mit 2.88 g (2 ml, 19.95 mmol) Trichloracetnitril versetzt, wobei eine sofortige tiefbraune Färbung auftritt. Nach Entfernen von Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen i. Vak. wird der braune Rückstand an 400 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CHCl<sub>3</sub>/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-diphenylthiabenzo-1-oxid]chrom(0)* (**12**): 0.416 g (1.00 mmol) **11** werden wie üblich durch 0.63 ml 1.6 N n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (1.00 mmol) metalliert, zur braunen Lösung des Lithiumorganyls 6.84 g (3 ml, 48.17 mmol) Methyljodid hinzupipettiert. Während 45 min wird auf Raumtemp. erwärmt und nachfolgend Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird an 450 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CHCl<sub>3</sub>/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 CHCl<sub>3</sub> eluiert, hieraus 0.020 g **11** erhalten.

*syn-Tricarbonyl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]thiabenzo-1-oxid]chrom(0)* und *syn-[1-Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (1.00 mmol) behandelt. Die rote Lösung wird bei –196°C eingefroren und hierauf werden 4.28 g (5 ml, 39.40 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und von 0.037 g weißem Feststoff

abgefrittet. In diesem Feststoff lassen sich qualitativ Lithium- und Chlorid-Ionen nachweisen. Das Filtrat wird mit 15 ml Methylcyclohexan versetzt und weitgehend eingengt, wobei ein roter Feststoff ausfällt. Dieser wird abgefrittet, gewaschen ( $3 \times 10$  ml Methylcyclohexan) und getrocknet (0.404 g). Das Rohprodukt wird in zwei gleiche Portionen geteilt und an jeweils 220 g silanisiertem Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ /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  $\text{CHCl}_3$  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]thiabenzo-1-oxid]chrom(0)* und *syn-[1-[Bis(trimethylgermyl)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylchrom(0)* (**15** und **16**): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden bei  $-70^\circ\text{C}$  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  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt. Es werden 0.641 g (0.5 ml, 4.19 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  aufkondensiert, auf  $-70^\circ\text{C}$  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  $\text{CHCl}_3$ /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-diphenylthiabenzo-1-oxid]tricarbonylchrom(0)* und *syn-Tricarbonyl[1-methyl-3,5-diphenyl-2-(trimethylsilyl)thiabenzo-1-oxid]chrom(0)* (**14** und **17**): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden in 20 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  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  $-196^\circ\text{C}$  2.57 g (3 ml, 23.64 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  kondensiert. Bei  $-70^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und von 0.089 g weißem Feststoff abgefrittet. Das tiefrote Filtrat wird zur Trockene eingengt und mittels DC an  $\text{SiO}_2$  (Merck 60 PF<sub>254</sub>, 20 cm  $\times$  40 cm Glasplatte, 1.5 mm Schichtdicke) aufgearbeitet. Als Fließmittel dient  $\text{CHCl}_3$ /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]thiabenzo-1-oxid]chrom(0)* (**18**): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden in 20 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  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  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  versetzt. Nach 40 min Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  wird auf Raumtemp. aufgewärmt, weitere 30 min gerührt, dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt (5 h,  $20^\circ\text{C}$ ). Der rote ölige Rückstand wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, von Ungelöstem abgefrittet, das Filtrat zur Trockene eingengt und der dabei erhaltene Rückstand durch Rühren mit 10 ml Methylcyclohexan (1 h) verfestigt. Ein orangeroter Feststoff wird abgefrittet, gewaschen ( $3 \times 10$  ml Petrolether) und i. Vak. getrocknet (0.435 g). Das Rohprodukt wird an 320 g silanisiertem Kieselgel<sup>12)</sup> mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:3) unter  $\text{N}_2$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Aus ihr lassen sich 0.083 g **1a** gewinnen.

*syn-Tricarbonyl[1-[(methylmercurio)methyl]-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid]chrom(0)* (**19**): 0.416 g (1.00 mmol) **1a** werden bei  $-70^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  hinzugegeben. Es wird weitere 2 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. gerührt, dann von Ungelöstem abgefrit-

tet und die klare rote Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung erneut abgefrittet und mit 15 ml Methylcyclohexan versehen. Beim langsamen Einengen fallen 0.505 g rotes Festprodukt aus. Nochmaliges fraktionierendes Kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methylcyclohexan und Trocknen des Feststoffes i. Vak. (5 h,  $100^\circ\text{C}$ ) liefert 0.453 g **19** · 0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 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  $-70^\circ\text{C}$  in 20 ml THF versetzt. Nach 10 min wird 1 ml  $\text{D}_2\text{O}$  zugespritzt. Es wird während 2 h unter Rühren auf Raumtemp. aufgewärmt und die Lösung hierauf i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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-diphenylthiabenzo-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-diphenylthiabenzo-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- $\text{CH}_3$ ), 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-diphenylthiabenzo-1-oxid:*  $\delta = 3.70$  (s, 3H, S- $\text{CH}_3$ ), 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,  $0.3\text{H}^{13}$ ), 6.10 (s, 1H, 4-H in 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-diphenylthiabenzo-1-oxid)chrom(0) (3a):* 0.208 g (0.50 mmol) **1a** und 1.00 g (2.71 mmol)  $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die rote Lösung wird mit 20 ml 50proz. NaOH unterschichtet, dann werden 2.00 g (1.5 ml, 15.85 mmol) Dimethylsulfat hinzupipettiert. Das Zweiphasensystem wird 3.5 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Nun wird die wäßrige Phase bei  $-30^\circ\text{C}$  ausgefroren und die organische Phase dekantiert. Der Rückstand wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert ( $2 \times 10$  ml) und die vereinigten organischen Fraktionen i. Vak. zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wird an 450 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, wobei 0.155 g **3a** neben 0.043 g **1a** erhalten werden.

*syn-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenylthiabenzo-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-diphenylthiabenzo-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)  $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  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)  $[(n-C_4H_9)_4N]I$  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. Hortmann 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.<sup>5)</sup>.
- 7) Zur phasentransferkatalytischen Alkylierung an (Aren)tricarbonsylchrom(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  $^2J(HCHg) = 72.0$  Hz in Quecksilber-bis[ethanidobis(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 1proz. toluolischer Lösung von  $(CH_3)_2SnCl_2$  stehengelassen und dann vom Lösungsmittel abgefrittet. 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  $100^\circ C$  getrocknet (5 h) unter  $N_2$ -Atmosphäre aufbewahrt.
- 13) Dieses Signal ist mit großer Wahrscheinlichkeit 4-H in  $\{[C_5H_3SO(C_6H_5)_2]Cr(CO)_3\}^{\ominus 1}$  zuzuordnen. 4-H in  $[Et_4N]\{[C_5H_3SO(C_6H_5)_2]Cr(CO)_3\}$   $\delta = 6.00$  ( $[D_6]DMSO$ ).

[74/79]