

Walter Strohmeier, Gerhard Popp und Johann Friedrich Guttenberger

## Sulfoxide als Liganden in Aromatenchromtricarbylen und Bestimmung der $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom aus der Änderung der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{S=O}$

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Juni 1965)

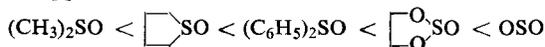
■

Die Aromatenchromtricarbylen  $ArCr(CO)_3$  bilden photochemisch mit Sulfoxiden  $R_2S=O$  isolierbare Derivate  $ArCr(CO)_2D$  ( $D = R_2S=O$ ). Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{S=O}$  in  $R_2S=O$  nimmt für alle untersuchten Sulfoxid-Derivate  $ArCr(CO)_2D$  in eindeutiger Weise ab, wenn die  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom Cr größer wird. Es ist somit möglich, aus der Änderung von  $\tilde{\nu}_{S=O}$  in geeigneten Sulfoxid-Derivaten von Metallcarbonylen die relative  $\pi$ -Donatorstärke am Metall ungefähr festzulegen und somit die Stabilität unbekannter Derivate abzuschätzen.

■

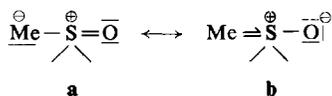
Der  $\sigma$ -Bindung  $Me-D$  zwischen dem Metall  $Me$  und dem Donator  $D$  in einem Derivat eines Metallcarbonyls, z. B.  $Me(CO)_5D$ , ist in vielen Fällen eine Elektronenrückgabebindung  $Me \rightarrow D$  überlagert ( $d_\pi-d_\pi$ - oder  $d_\pi-p_\pi$ -Bindung), welche kurz als  $\pi$ -Bindung bezeichnet werden soll. Für die Stabilität der Bindung in  $Me \rightarrow D$  ist natürlich das Zusammenspiel beider Bindungen maßgebend. Modellmäßig sollen jedoch im folgenden die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen getrennt diskutiert werden.

Sulfoxide reagieren photochemisch mit Cyclopentadienylmangantricarbyl unter Bildung der Derivate  $C_5H_5Mn(CO)_2D$ <sup>1)</sup>. Dabei nimmt die Neigung des Schwefels in  $R_2S=O$  zur Ausbildung einer Elektronenrückgabebindung ( $d_\pi-d_\pi$ -Bindung) unter dem Einfluß der Gruppen  $R$  in der Reihe:



zu, was gleichzeitig die Reihe zunehmender  $\pi$ -Acceptorstärke am Donatoratom Schwefel ist<sup>1)</sup>.

Weiterhin ergaben IR-Messungen<sup>2)</sup>, daß die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{S=O}$  von Dimethylsulfoxid als Ligand in Aromatenchromtricarbylderivaten  $ArCr(CO)_2D$  abnimmt, wenn die Elektronendichte, also auch die  $\pi$ -Donatorstärke, am Zentralatom Cr zunimmt, da dann nach



die Anteiligkeit der Grenzstruktur **b** zunimmt.

Man kann also im Prinzip aus der Änderung der Wellenzahl einer „diagnostischen“ Bindung, welche dem Donatoratom benachbart ist, die relative  $\pi$ -Donator-

<sup>1)</sup> W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964).

<sup>2)</sup> W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. 97, 1877 (1964).

stärke am Zentralatom von Metallcarbonylderivaten festlegen. Wird als Ligand ein Nitril oder Isonitril verwendet, so spricht die Wellenzahl der diagnostischen Bindung  $N \equiv CR$  bzw.  $C \equiv NR$  ebenfalls auf die Änderung der  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom Cr in der gleichen Weise an<sup>2)</sup>. Allerdings hat man bei den Nitrilen NCR und Isonitrilen CNR durch Variation von R nicht die Möglichkeit, die  $\pi$ -Acceptorstärke am Stickstoff in dem gleichen breiten Bereich zu ändern, wie dies bei den eingangs erwähnten Sulfoxiden der Fall ist.

Es sollte daher am Beispiel der Sulfoxid-Derivate der Aromatenchromtricarbonyle  $ArCr(CO)_3$ , bei welchen die relative Änderung der Elektronendichte am Zentralatom durch IR-Messung der  $\tilde{\nu}_{C=O}$ -Wellenzahl<sup>2,3)</sup> sowie durch Dipolmomentmessung<sup>4)</sup> und Stabilitätsbetrachtungen<sup>2)</sup> genau festgelegt ist, untersucht werden, ob die  $S=O$ -Wellenzahl in allen oben aufgeführten Sulfoxiden einschließlich  $SO_2$  auf die Änderung der  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom anspricht und ob diese Änderung *eindeutig* ist. Unter diesen Bedingungen wäre es dann wegen des breiten Bereiches der  $\pi$ -Acceptorstärke des Schwefels in  $R_2S=O$  generell möglich, von allen Metallcarbonylen und deren Derivaten die relative  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom durch Messung der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{S=O}$  in einem geeigneten Derivat festzustellen. Dies brächte weiterhin den großen Vorteil, sofort die Stabilität unbekannter Derivate abzuschätzen, da diese von der  $\pi$ -Bindung in  $Me=D$  und somit von der  $\pi$ -Donatorstärke am Zentralatom abhängt<sup>2)</sup>.

#### Stabilität und $\tilde{\nu}_{C=O}$ sowie $\tilde{\nu}_{S=O}$ von Aromatenchromtricarbonyl-Derivaten $ArCr(CO)_2D$

Ar	Pyrrolidin	Stabilität der Derivate $ArCr(CO)_2D$ mit $D =$					
			$OS(CH_3)_2$		$OS(C_6H_5)_2$		OSO
$(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4$	++++	++++	++++	++++	++++	++++	—
$C_6H_6$	++	+++	++++	++++	++	++	+++
$(CH_3)_6C_6$	+	+	+++	+++	++	+++	+++
$\tilde{\nu}_{S=O}(cm^{-1})$ in $ArCr(CO)_2D$ (Lösungsmittel: $CS_2$ )							
$(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4$		1102	1114	1117	1200		
$C_6H_6$		1082	1099	1094	1183	1253*	
$(CH_3)_6C_6$		1076	1092	1092	1171	1249*	
$\tilde{\nu}_{C=O}(cm^{-1})$ in $ArCr(CO)_2D$ (Lösungsmittel: $CS_2$ )							
$(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4$	1925	1929	1938	1942	1942	1969	—
$C_6H_6$	1886	1889	1908	1908	1919	1946	1978*
$(CH_3)_6C_6$	1855	1869	1880	1883	1887	1917	1949*

++++ Analysenreine Substanz, an der Luft haltbar.

+++ Analysenreine Substanz, Zersetzung an der Luft, haltbar unter Stickstoff.

++ Substanz zersetzt sich langsam unter Stickstoff.

+ Rohprodukt. Nachweis durch IR-Spektrum und Donatorenaustausch.

— Die Bildung eines Monosubstitutionsproduktes konnte nicht nachgewiesen werden.

\* In Benzol.

3) R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960); D. A. Brown und H. Sloan, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3849.

4) E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. **92**, 938 (1959); E. W. Randall und L. E. Sutton, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 93; P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 297; W. Strohmeier und H. Hellmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 481 (1964).

Die Tab. zeigt die von den Aromatenchromtricarbylen photochemisch hergestellten Sulfoxid-Derivate und ihre IR-Absorptionen. Zum Vergleich wurden auch die Pyrrolidin- und Tetramethylsulfid-Derivate mit aufgenommen.

Für die Pyrrolidin-Derivate nimmt die Stabilität zum Hexamethylbenzol-chromtricarbyl-Derivat hin stark ab, da in Cr—N nur die  $\sigma$ -Bindung vorhanden ist. Beim Tetramethylsulfid-Derivat ist diese Abnahme wegen der vorhandenen Rückgabebindung in Cr $\Rightarrow$ S nicht mehr so stark ausgeprägt und ist in den Sulfoxid-Derivaten wegen der stärkeren Rückgabebindung noch schwächer.

Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{S=O}$  der diagnostischen Bindung S=O nimmt für alle untersuchten Sulfoxid-Derivate eindeutig vom Terephthalsäure-dimethylester- zum Hexamethylbenzol-chromtricarbyl-Derivat hin ab. Es besteht somit die Möglichkeit, aus der Änderung von  $\tilde{\nu}_{S=O}$  in Sulfoxid-Derivaten von Metallcarbonylen, die der gleichen Symmetriegruppe angehören, die relative  $\pi$ -Donatorstärke am Metall zu bestimmen. Da weiterhin die in der Tab. angegebene S=O-Frequenz eine Valenzschwingung ist<sup>5)</sup>, kann auch die Änderung der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{S=O}$  in Sulfoxid-Derivaten von Metallcarbonylen, die verschiedenen Symmetriegruppen angehören, miteinander verglichen werden, da in erster Näherung das Schwefelatom wegen der großen Masse des gebundenen Metallcarbonylbruchstückes als ruhend betrachtet werden kann.

Ist weiterhin für den Donator D seine relative  $\sigma$ -Donatorstärke in der  $\sigma$ -Bindung und seine relative  $\pi$ -Acceptorstärke in der  $\pi$ -Bindung bekannt und ebenso die  $\sigma$ -Acceptorstärke und  $\pi$ -Donatorstärke für das Metall in einem Metallcarbonyl, so kann auch die Stabilität eines unbekanntes Metallcarbonylderivates abgeschätzt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß für n-Donatoren der Einfluß der  $\sigma$ -Bindung auf die Stabilität der Bindung Me $\Rightarrow$ D den der  $\pi$ -Bindung überkompensiert<sup>2,6)</sup>.

Umgekehrt ist es möglich, aus der Stabilität eines bekannten Metallcarbonylderivates auf die  $\sigma$ -Donatorstärke am Donatoratom zu schließen, welche bei Elektronenrückgabebindung nicht direkt erfaßt werden kann. So ist z. B. das Derivat Cr(CO)<sub>5</sub>OS(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> instabil. Die  $\sigma$ -Acceptorstärke am Cr in Cr(CO)<sub>6</sub> ist aber groß, wie aus der Stabilität der Verbindungen Cr(CO)<sub>5</sub>-N-Base hervorgeht, während die  $\pi$ -Donatorstärke am Cr nur mittelstark ist<sup>7)</sup>. Infolgedessen muß die  $\sigma$ -Donatorstärke am Schwefelatom in SO(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> klein sein, da die Kombination: starker  $\sigma$ -Donator plus starker  $\sigma$ -Acceptor immer ein stabiles Derivat ergeben müßte.

Aus dem eindeutigen Ansteigen der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{C=O}$  (siehe Tab.) unter dem Einfluß der Donatoren D in den Derivaten der drei Aromatenchromtricarbyle erkennt man, daß sich daraus wie bei den Cyclopentadienylderivaten<sup>1)</sup> die gleiche relative Abstufung der  $\pi$ -Acceptorstärke des Schwefels in den Sulfoxiden ergibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>5)</sup> F. A. Cotton, R. Francis und W. D. Horrocks, J. physic. Chem. **64**, 1534 (1960); T. Gramstadt, Spectrochim. Acta [London] **19**, 829 (1963).

<sup>6)</sup> W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. **96**, 2859 (1963).

<sup>7)</sup> W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).

## Beschreibung der Versuche

Die apparative Anordnung wurde bereits beschrieben<sup>8)</sup>. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. Da sich bei Anwesenheit von Chrom die Schwefelanalyse nicht genau durchführen ließ, sind diese Werte nicht angegeben.

1. *Terephthalsäuredimethylester-chrom-dicarbonyl-tetramethylensulfid*,  $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2S(CH_2)_4$ : 438 mg (1.33 mMol)  $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$  und 128 mg (1.45 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in 25 ccm Methanol 1.5 Stdn. bestrahlt, von der tiefdunkelroten Lösung im Rotationsverdampfer bei 40°/40 Torr das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, dann in 30 ccm Benzol gelöst, die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und das klare Filtrat im Rotationsverdampfer nach Zugabe von 10 ccm n-Heptan bei 30°/20 Torr bis auf etwa 5 ccm eingengt. Beim Abkühlen auf -50° schied sich eine rote Substanz ab, die mit kaltem Heptan auf eine Fritte gespült und dann mehrmals mit kaltem Heptan gewaschen wurde. Ausb. 149 mg (29%, bez. auf  $(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ ). Schmp. 88–90° (Kofler-Bank, Zers. bereits bei 75°), an der Luft stabil und gut löslich in Benzol und Aceton, wenig löslich in Methanol und Heptan, unlöslich in Wasser.

$C_{16}H_{18}CrO_6S$  (390.4) Ber. C 49.22 H 4.65 Cr 13.32 Gef. C 49.29 H 4.97 Cr 12.9

2. *Terephthalsäuredimethylester-chrom-dicarbonyl-äthylenglykolsulfit*,  $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2SO(OCH_2)_2$ : 417 mg (1.3 mMol) *Terephthalsäuredimethylester-chromtricarbonyl* in 25 ccm Tetrahydrofuran wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die tiefrote Lösung dann mit 300 mg (2.8 mMol) *Äthylenglykolsulfit* versetzt und auf dem Wasserbad 30 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich die Farbe etwas aufhellte. Nach Zugabe von 10 ccm n-Heptan wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr abgezogen. Es verblieb eine rote Substanz, die abgenutscht und mit wenig kaltem Heptan gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde sie in 10 ccm Benzol gelöst, die Lösung mit 10 ccm Heptan versetzt und dann im Rotationsverdampfer soweit eingengt, bis sich rote Kristalle abschieden. Diese wurden abgenutscht, mit wenig kaltem Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 101 mg (19%, bez. auf  $(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ ), Schmp. 98°, an der Luft beständig und gut löslich in Benzol, Aceton und Methanol und wenig löslich in Heptan.

$C_{14}H_{14}CrO_9S$  (410.3) Ber. C 40.98 H 3.44 Cr 12.68

Gef. C 41.21 H 3.61 Cr 12.3

3. *Terephthalsäuredimethylester-chrom-dicarbonyl-tetramethylsulfoxid*,  $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2SO(CH_2)_4$ : 303 mg (1 mMol) *Terephthalsäuredimethylester-chromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 104 mg (1 mMol) *Tetramethylsulfoxid* wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung in 30 ccm Heptan filtriert und dann im Rotationsverdampfer bei 50°/50 Torr auf  $\frac{1}{4}$  eingengt, wobei eine ziegelrote Substanz ausfiel, welche i. Hochvak. getrocknet wurde: Ausb. 125 mg (31%, bez. auf  $(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ ), Schmp. 115°, gut löslich in Benzol, Aceton und Äther, schlecht löslich in Heptan.

$C_{16}H_{18}CrO_7S$  (406.3) Ber. C 47.29 H 4.45 Cr 12.80 Gef. C 47.41 H 4.33 Cr 12.3

4. *Terephthalsäuredimethylester-chrom-dicarbonyl-diphenylsulfoxid*,  $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2SO(C_6H_5)_2$ : 303 mg (1 mMol) *Terephthalsäuredimethylester-chromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 200 mg (1 mMol) *Diphenylsulfoxid* wurden wie unter 3. bestrahlt und die Reaktionslösung analog aufgearbeitet. Zum ausgefallenen amorphen Rohprodukt wurden einige Tropfen Methanol gegeben, wobei nach Reiben mit einem Glasstab ein kristallines

<sup>8)</sup> W. Strohmeier und Kl. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

dunkelbraunes Produkt erhalten wurde. Ausb. 114 mg (21 %, bez. auf  $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ ), Schmp. 145°, gleiche Eigenschaften wie das Tetramethylsulfoxid-Derivat.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CrO}_7\text{S}$  (504.5) Ber. C 57.14 H 4.00 Cr 10.31 Gef. C 56.93 H 4.00 Cr 10.6

5. *Terephthalsäuredimethylester-chrom-dicarbonyl-pyrrolidin*,  $(p)(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NC}_4\text{H}_9$ : 303 mg (1 mMol) *Terephthalsäuredimethylester-chromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 300 mg (4.5 mMol) *Pyrrolidin* wurden wie unter 3. bestrahlt, das analog erhaltene Rohprodukt mit Hexan gewaschen und dann aus Benzol/Heptan (2 : 1) umkristallisiert. Ausb. 215 mg (58 %, bez. auf  $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Die schwarzbraune Verbindung schmilzt bei 143°, ist an der Luft beständig, löst sich gut in Benzol, Äther und Aceton, mäßig in Methanol und heißem Heptan und schlecht in kaltem Heptan.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{CrNO}_6$  (373.3) Ber. C 51.58 H 5.13 Cr 13.93 N 3.73

Gef. C 51.80 H 5.13 Cr 13.6 N 3.78

6. *Benzol-chrom-dicarbonyl-tetramethylsulfid*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{S}(\text{CH}_2)_4$ : 277 mg (1.3 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* und 145 mg (1.6 mMol) *Tetramethylsulfid* wurden in 25 ccm Methanol 1.5 Stdn. bestrahlt. Dabei fiel eine rote Substanz aus, die nach Abkühlen der Reaktionssuspension auf  $-60^\circ$  abgenutscht und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Methanol i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Ausb. 115 mg (32 %, bez. auf  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Aus der Mutterlauge ließen sich noch weitere 70 mg gewinnen. Die rote Verbindung besitzt keinen Schmp. und zersetzt sich rasch bei Temperaturen über  $90^\circ$  und langsam bei Raumtemperatur an der Luft, ist aber unter Stickstoff stabil. Sie ist gut löslich in Benzol und Aceton, wenig löslich in Methanol und Heptan, unlöslich in Wasser.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CrO}_2\text{S}$  (274.3) Ber. C 52.54 H 5.14 Cr 18.96 Gef. C 52.19 H 5.34 Cr 18.5

7. *Benzol-chrom-dicarbonyl-äthylenglykolsulfit*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{OCH}_2)_2$ : 386 mg (1.8 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* und 280 mg (3.6 mMol) *Pyridin* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Die tiefrote Lösung wurde mit 530 mg (4.9 mMol) *Äthylenglykolsulfit* versetzt und auf dem Wasserbad 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dabei hellte sich die Farbe der Lösung etwas auf. Dann wurde im Rotationsverdampfer bei  $40^\circ/30$  Torr bis auf 3 ccm eingengt, die Substanz durch Zugabe von 10 ccm Heptan und Eintauchen in ein Kältebad ausgefällt, die Lösung dekantiert, der Rückstand wieder in Benzol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm Heptan die Lösung im Rotationsverdampfer bis zum Abscheiden der roten Kristalle eingengt, die nach Abnutschen 15 Min. bei  $40^\circ$  i. Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 111 mg (21 %, bez. auf  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ), Schmp. 126 bis  $128^\circ$  (Kofler-Bank), Zers. ab  $100^\circ$ , unter Stickstoff beständig. Löslichkeit der Verbindung analog zu  $(p)(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{OCH}_2)_2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{S}$  (294.3) Ber. C 40.81 H 3.43 Cr 17.67 Gef. C 40.18 H 3.69 Cr 17.4

8. *Benzol-chrom-dicarbonyl-tetramethylsulfoxid*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{CH}_2)_4$ : 234 mg (1 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 104 mg (1 mMol) *Tetramethylsulfoxid* wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung in 20 ccm Heptan filtriert und dann im Rotationsverdampfer bei  $50^\circ/50$  Torr auf  $1/4$  eingengt, wobei ein orange-roter Niederschlag ausfiel, welcher nach Waschen mit Hexan i. Hochvak. getrocknet wurde. Umkristallisiert aus Benzol/Heptan (2 : 1) Ausb. 70 mg (24 %, bez. auf  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Die orangefarbene Verbindung ist an der Luft beständig, schmilzt bei  $152^\circ$ , löst sich gut in Benzol, Methanol, Äther, Chloroform sowie Tetrachlorkohlenstoff und schlecht in Heptan.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{CrO}_3\text{S}$  (290.3) Ber. C 49.65 H 4.85 Cr 17.92 Gef. C 49.62 H 4.91 Cr 17.5

9. *Benzol-chrom-dicarbonyl-diphenylsulfoxid*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : 233 mg (1 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* und 200 mg (1 mMol) *Diphenylsulfoxid* wurden wie unter 8. bestrahlt und die Reaktionslösung analog aufgearbeitet. Ausb. 85 mg (22 %, bez. auf

$C_6H_6Cr(CO)_3$ ). Die orangefarbene Substanz ist unter Stickstoff beständig, zersetzt sich oberhalb  $160^\circ$ , löst sich gut in Benzol, Äther, Methanol und Aceton und schlecht in Heptan.

$C_{20}H_{16}CrO_3S$  (388.4) Ber. C 61.85 H 4.15 Cr 13.1 Gef. C 61.80 H 4.12 Cr 12.8

10. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-äthylenglykolsulfit*,  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2SO(OCH_2)_2$ : 315 mg (1 mMol) *Hexamethylbenzolchromtricarbonyl* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran 2 Stdn. bestrahlt, dann 271 mg (2.5 mMol) *Äthylenglykolsulfit* zugegeben und die Lösung auf  $55^\circ$  erwärmt, wobei sich die dunkelrote Farbe etwas aufhellte. Nach 0.5 Stdn. wurde im Rotationsverdampfer eingengt, die Substanz durch Zugabe von 5 ccm Heptan ausgefällt, das Lösungsmittel abgegossen und das Rohprodukt aus Benzol/Heptan (2:1) umkristallisiert. Ausb. 117 mg (34%, bez. auf  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ ). Die gelbbraune Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich bei Temperaturen über  $120^\circ$  binnen weniger Min. (Kofler-Bank) und bei Raumtemperatur innerhalb von 2–3 Tagen, ist jedoch unter Stickstoff stabil. Löslichkeit analog der vorstehenden Verbindung.

$C_{16}H_{22}CrO_5S$  (378.4) Ber. C 50.78 H 5.86 Cr 13.74 Gef. C 50.59 H 6.03 Cr 13.2

11. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-tetramethylensulfoxid*,  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2SO(CH_2)_4$ : 248 mg (1 mMol) *Hexamethylbenzolchromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 104 mg (1 mMol) *Tetramethylensulfoxid* wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung filtriert und im Rotationsverdampfer bei  $50^\circ/50$  Torr das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde nach Waschen mit heißem Wasser i. Hochvak. bei  $50^\circ$  getrocknet und dann zweimal aus Benzol/Heptan (2:1) umkristallisiert. Ausb. 71 mg (19%, bez. auf  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ ). Die orangefarbenen Kristalle sind unter Stickstoff beständig, Schmp.  $168^\circ$ , Löslichkeit analog der Verbindung unter 9.

$C_{18}H_{26}CrO_3S$  (374.4) Ber. C 57.75 H 6.99 Cr 13.89 Gef. C 58.26 H 7.03 Cr 13.6

12. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-schwefeldioxid*,  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2SO_2$ : 376 mg (1.26 mMol) *Hexamethylbenzolchromtricarbonyl* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran unter Zugabe von 3 Tropfen *Pyridin* bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die tiefdunkelrote Lösung zum Sieden erhitzt und dann 30 Min.  $SO_2$  durchgeleitet. Anschließend wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aceton aufgenommen, die Lösung filtriert und das klare Filtrat nach Versetzen mit 10 ccm Benzol im Rotationsverdampfer bei  $40^\circ/30$  Torr bis auf etwa 3 ccm eingengt. Dabei fiel ein dunkelrotes Produkt aus, das abgenutscht und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 40 mg (9.5%, bez. auf  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ ). Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich langsam an der Luft, ist aber unter Stickstoff stabil. Sie ist gut löslich in Aceton und Methanol, wenig löslich in Benzol und schwer löslich in Heptan.

$C_{14}H_{18}CrO_4S$  (334.4) Ber. C 50.29 H 5.43 Cr 15.56 Gef. C 50.41 H 5.89 Cr 15.0

13. *Benzol-chrom-dicarbonyl-schwefeldioxid*,  $C_6H_6Cr(CO)_2SO_2$ : 216 mg (1 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* wurden in 25 ccm Methanol unter Durchleiten von  $SO_2$  3 Stdn. bestrahlt und die klare, rote Lösung bei  $40^\circ/30$  Torr im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Der grünrote Rückstand wurde durch Umfällen im Zwischenkelfrittgefäß<sup>9)</sup> unter strengstem Luftausschluß gereinigt, indem er in 10 ccm Benzol gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat durch Abziehen von Benzol bei  $20^\circ$  i. Vak. auf 3 ccm eingengt und die Substanz dann durch Zugabe von 3 ccm Heptan ausgefällt wurde. Ausb. 50 mg (20%, bez. auf  $C_6H_6Cr(CO)_3$ ). Die rotbraune Substanz hat keinen Schmelzpunkt, ist unter Stickstoff längere Zeit beständig und löst sich gut in Methanol und Aceton, mäßig in Benzol und schlecht in Heptan.

$C_8H_6CrO_4S$  (250.2) Ber. C 38.40 H 2.42 Cr 20.79 Gef. C 38.91 H 2.60 Cr 20.4

<sup>9)</sup> W. Strohmeier, Chem. Ber. **88**, 1218 (1955).

Für die folgenden Verbindungen konnte infolge ihrer geringen Stabilität nur das Metall analysiert werden, indem die Verbindung unter Stickstoff in eine Ampulle abgefüllt, gewogen, zersetzt und dann der Cr-Gehalt bestimmt wurde. (In Tab. mit ++ gekennzeichnet.)

14. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-diphenylsulfoxid*,  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : 298 mg (1 mMol) *Hexamethylbenzolchromtricarbonyl* in 25 ccm Benzol und 200 mg (1 mMol) *Diphenylsulfoxid* wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung in ein Zweischenkelfrittengefäß übergeführt und in 10 ccm Heptan filtriert. Beim Abziehen der Lösungsmittel auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens bei  $20^\circ/20$  Torr schied sich die Substanz aus. Die Mutterlauge wurde dekantiert, die Substanz mit Hexan gewaschen, bei  $40^\circ$  i. Vak. getrocknet und in Ampullen abgefüllt. Ausb. 200 mg (43%, bez. auf  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Die orangefarbenen Kristalle schmelzen unter Stickstoff bei  $160^\circ$  unter Zers., sind auch unter Stickstoff über längere Zeit nicht beständig und lösen sich gut in Äther, Benzol, Methanol und Aceton, mäßig in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und schwer in Heptan.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CrO}_3\text{S}$  (472.6) Ber. Cr 11.00 Gef. Cr 10.6

15. *Benzol-chrom-dicarbonyl-pyrrolidin*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NC}_4\text{H}_9$ : 214 mg (0.91 mMol) *Benzolchromtricarbonyl* und 0.5 ccm (6 mMol) *Pyrrolidin* wurden in 25 ccm Benzol 3.5 Stdn. bestrahlt und die Reaktionslösung anschließend analog zu 14. aufgearbeitet. Ausb. 105 mg (41%, bez. auf  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Die rosarote Substanz zersetzt sich an der Luft unter Aufglühen und ist auch unter Stickstoff nur kurze Zeit haltbar. Sie löst sich gut in Benzol, Äther und Aceton, mäßig in heißem und schlecht in kaltem Heptan.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CrNO}_2$  (257.3) Ber. Cr 20.21 Gef. Cr 19.8

Die folgenden Verbindungen bildeten sich photochemisch nur in Lösung, konnten aber nicht rein isoliert werden (in der Tab. mit + gekennzeichnet). Ihre Identifizierung erfolgte durch Donatorenaustausch mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit entsprechender Blindprobe und Charakterisierung von  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  sowie durch das IR-Spektrum.

16. *Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit  $\text{S}(\text{CH}_2)_4$* : 299 mg (1 mMol) *Hexamethylbenzolchromtricarbonyl* und 129 mg (1.45 mMol) *Tetramethylensulfid* wurden in 25 ccm Methanol 5 Stdn. bestrahlt, die Reaktionslösung filtriert und auf  $-60^\circ$  abgekühlt, wobei die rote Verbindung ausfiel.

17.  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  und *Pyrrolidin* setzte man analog 15. um.

Die IR-Spektren in Schwefelkohlenstoff wurden mit einem Spektralphotometer der Fa. Leitz mit NaCl-Optik unter 3-facher Spreizung der Abszisse aufgenommen. Als Eichspektrum diente Polystyrol. Die angegebenen Wellenzahlen sind bei den analysenreinen Verbindungen auf  $\pm 3/\text{cm}$  genau.