

π -Komplexe von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid mit Tricarbonylchrom, -molybdän und -wolfram

Lothar Weber*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, und

Carl Krüger und Yi-Hung Tsay¹⁾

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 16. August 1977

1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (1) reagiert mit den Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram zu roten luftstabilen Komplexen der Zusammensetzung Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)metall(0) (2). Aus der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit dem Heterocyclen werden zwei Isomere **2a** und **2d** erhalten, deren Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Dabei zeigte sich, daß der komplexierte Ligand nicht planar ist und das Metall keine Bindung zum Schwefelatom ausbildet.

π -Complexes of 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzenes 1-Oxide with Tricarbonylchromium, -molybdenum, and -tungsten

1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzenes 1-oxide (1) reacts with the tris(acetonitrile)tricarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten to yield red air-stable complexes of the composition tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzenes 1-oxide)metal(0) (2). From the reaction of $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ with the heterocycle two isomers **2a** and **2d** are obtained. Their molecular structures are elucidated by X-ray analysis. From this it is evident that the complexed ligand is non-planar. There are no bonding interactions between the metal and the sulfur atom.

Die Chemie von 1-Methylthiabenzol-1-oxiden ist von besonderem Interesse, da es sich bei dieser Substanzklasse um sechsgliedrige Heterocyclen mit 6π -Elektronen handelt²⁻⁴⁾. Auf Grund chemischer und spektroskopischer Befunde wurden diese Verbindungen als cyclische 6π -delokalisierte Oxosulfonium-Ylide beschrieben, wobei allerdings geringe Anteile an aromatischem Charakter nicht völlig ausgeschlossen werden konnten²⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse des 1-Methyl-2-benzoyl-3-phenyl-5-hydroxy-thiabenzol-1-oxids zeigte bereits, daß das zentrale Heteroringsystem nicht planar ist, wobei der Schwefel 0.6 \AA über der durch die restlichen Ring-C-Atome be-

¹⁾ Röntgenstrukturanalysen.

²⁾ A. G. Hortmann und R. L. Harris, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2471 (1971); **96**, 6119 (1974), und darin zitierte Literatur.

³⁾ C. M. Harris, J. J. Cleary und T. M. Harris, J. Org. Chem. **39**, 72 (1974).

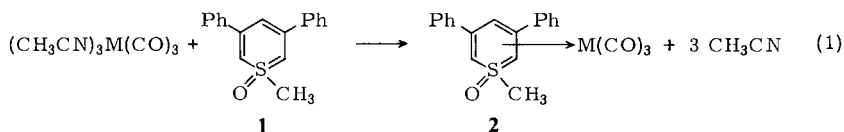
⁴⁾ Y. Tamura, H. Taniguchi, T. Miyamoto, M. Tsunekawa und M. Ikeda, J. Org. Chem. **39**, 3519 (1974).

schriebenen Ebene steht⁵⁾. Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die Röntgenstrukturanalyse von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (**1**)⁶⁾. Es schien interessant zu prüfen, wie sich dieses 6 π -Elektronenringssystem als Ligand gegenüber den Übergangsmetallen der VI. Nebengruppe verhält.

Nachfolgend werden Darstellung und spektroskopische Eigenschaften der ersten π -Komplexe von **1** beschrieben.

Darstellung von (1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid) $M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

Nach Gleichung (1) werden die π -Komplexe **2** von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (**1**)²⁾ durch mehrstündiges Erwärmen des Liganden mit überschüssigem $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ in Dioxan bei 60°C gebildet.



2	M	Ausbeute (%)
a	Cr	52
b	Mo	79
c	W	32
d	Cr	16

Die Reaktionsprodukte **2** lassen sich säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Petrolether-Gemischen isolieren. Dabei werden für $M = Cr$ zwei Isomere erhalten. Eine rasch wandernde rote Zone enthält **2a**, aus der braunen Zone von geringerem R_F -Wert wird **2d** isoliert. Das Molverhältnis **2a** : **2d** beträgt etwa 3.3 : 1. Die Bildung von Isomeren unterbleibt für $M = Mo$ und W . Die luftstabilen Komplexe **2a–d** sind tiefrote bis rotviolette diamagnetische kristalline Festkörper. Sie sind in Lösungsmitteln wie Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und Methylenchlorid gut, in Chloroform und Ether mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Allgemein nimmt dabei die Löslichkeit in der Reihe **2a** > **2b** > **2c** > **2d** ab. Die Lösungen können einige Stunden der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt werden ohne daß nennenswerte Zersetzung beobachtet wird.

Spektroskopische Untersuchungen

¹H-Kernresonanzspektren

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie kann leicht entschieden werden, ob die $M(CO)_3$ -Gruppe am zentralen Schwefelheterocyclus oder an einem der Phenylringe koordiniert ist. Während die chemische Verschiebung der Phenylprotonensignale in **2a–d** gegenüber **1** nahezu unverändert bleibt, werden die Signale der am zentralen Ring befindlichen Protonen 1-H, 3-H und 5-H (Numerierung der Atome gemäß Abb. 1) durch Komplex-

⁵⁾ C. Tamura, S. Sato und Y. Kishida, Tetrahedron Lett. 1968, 2739.

⁶⁾ R. Boese, persönliche Mitteilung.

bildung verschoben. Ähnliche Verschiebungen erfahren die Protonen der SCH₃-Gruppe beim Übergang von **1** nach **2**. Die chemischen Verschiebungen sämtlicher Protonen am Schwefelheterocyclus sind lösungsmittelabhängig (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **1** und **2a–d**^{a)}

Verb.	δ SCH ₃ (s; 3H)	δ 1-, 5-H (d, 2H, <i>J</i> = 1.2)	δ 3-H (t, 1H, <i>J</i> = 1.2)	δ Ph	Lösungsmittel
1	3.53	5.83	6.28	7.51 (m; 10H)	CDCl ₃
	3.70	6.07	6.27	7.36–7.54 (m; 6H) 7.60–7.76 (m; 4H)	[D ₆]Aceton
2a	3.75	4.75	5.95	7.47 (m; 10H)	CDCl ₃
	4.04	5.50	6.31	7.38–7.58 (m; 6H) 7.72–7.90 (m; 4H)	[D ₆]Aceton
2b	3.84	5.06	6.06	7.44 (m; 10H)	CDCl ₃
2c	3.96	5.15	6.12	7.45 (m; 10H)	CDCl ₃
2d	3.20	3.89 ^{b)}	6.64 ^{b)}	7.36–7.55 (m; 6H)	[D ₆]Aceton
				7.74–7.90 (m; 4H)	

^{a)} TMS int, *J* in Hz.

^{b)} *J* = 1.1 Hz.

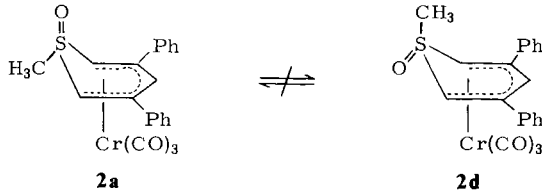
Die ¹H-NMR-Spektren von **2a–c** in CDCl₃-Lösung weisen dabei vergleichbare Signalverschiebungen auf. So werden die Dubletts von 1-H und 5-H in **1** durch Komplexierung um 1.08 (**2a**), 0.77 (**2b**) und 0.68 ppm (**2c**) hochfeldverschoben, wie es für π -Koordination zu erwarten ist. Eine geringere Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.33$ bis 0.16 ppm) wird den Triplets von 3-H in **2a–c** zuteil.

Das Singulett der *S*-Methylprotonen von **1** erfährt in den Komplexen **2a–c** Tieffeldverschiebungen von 0.22–0.43 ppm. In den ¹H-NMR-Spektren von Komplexen des Typs (CH₃)₂NS(O)(CH₃)CH₂–M(CO)₅ (M = Cr, Mo, W)⁷⁾ werden die SCH₃-Protonen gegenüber dem freien Liganden um vergleichbare Beträge entschirmt. Dies ist verständlich, denn durch die Komplexierung ist die Wechselwirkung der ylidischen Zentren mit dem Schwefelatom weitgehend aufgehoben, wodurch dieses elektronisch verarmt.

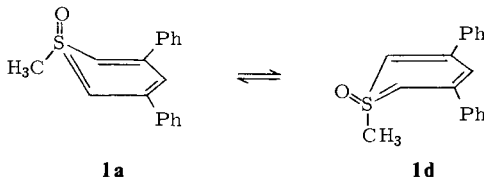
Anders als **2a–c** verhält sich das zweite Chromisomere **2d**. Aus Löslichkeitsgründen wurden ¹H-NMR-Spektren von **1**, **2a** und **2d** in [D₆]Aceton registriert. In **2d** werden die Protonen 1-H und 5-H wesentlich stärker ($\delta = 3.89$) als in **2a** ($\delta = 5.50$) abgeschirmt. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen von 3-H in **2a** ($\delta = 6.31$) und **2d** ($\delta = 6.64$) ist dagegen weniger stark ausgeprägt. Die Protonen der SCH₃-Gruppe in **2d** geben ein Singulett bei $\delta = 3.20$. Die SCH₃-Signale erscheinen in **1** ($\delta = 3.70$) und **2a** ($\delta = 4.04$) bei wesentlich tieferem Feld. Diese Befunde legen nahe, daß der Ligand in **2d** andersartig an das Metall gebunden ist als in **2a–c**.

Die chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen in **2a**, **2d** und **1** können jedoch nicht vorbehaltlos miteinander verglichen werden. Wie die Röntgenstrukturanalysen von **2a** und **2d** zeigen (s. unten), liegt der Ligand in den Isomeren in zwei verschiedenen Konformationen vor. Die Isomeren sind unter den Reaktionsbedingungen nicht ineinander überführbar.

⁷⁾ L. Weber, J. Organomet. Chem. **142**, 309 (1977).



Die Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem π -Elektronensystem in **2d** ist möglicherweise verantwortlich für die größere Abschirmung der SCH_3 -Gruppe im Vergleich zu **2a** ($\Delta\delta = 0.84$ ppm). Obwohl **1d** im kristallinen Zustand gefunden wird, liegt der freie Ligand in Lösung wahrscheinlich im Konformations-Gleichgewicht **1a** \rightleftharpoons **1d** vor.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt das SCH_3 -Singulett bis -85°C keine signifikante Verbreiterung oder Aufspaltung.

Wegen des schnellen reversiblen Gleichgewichts kann im ^1H -NMR-Spektrum die Nichtäquivalenz der Methylprotonen in **1a** und **1d** nicht nachgewiesen werden. Durch Komplexierung werden beide Konformationen fixiert und dadurch die Äquivalenz der Methylgruppen aufgehoben. Ähnliche Einflüsse sind wahrscheinlich auch für die stark differierenden chemischen Verschiebungen der Protonen 1-H und 5-H in **2a** und **2d** verantwortlich. Die Protonensignale von 1-H, 3-H und 5-H sind in **1** und **2a–d** durch weitreichende Kopplung zu Dubletts bzw. Triplets ($J = 1.1 - 1.2$ Hz) aufgespalten.

^{13}C -Kernresonanzspektren

Die relativ hohe Abschirmung der dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C5 sowie von C3 weist auf beachtliche Ladungslokalisierung an diesen Positionen hin. Eine ähnliche Alternierung der Elektronendichte findet man bei den formal analogen λ^5 -Phosphorinen^{8,9)} wie etwa in 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3**)⁹⁾ (Tab. 2). Durch Komplexierung von **1** an das $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragment erfahren die Ringatome C1–C5 Hochfeldverschiebungen. Am stärksten wirken sich diese auf C2 und C4 in **2a–c** aus ($\Delta\delta = 36.78 - 42.58$). In geringerem Ausmaß verschieben sich die Signale der ylidischen Atome C1, C5 ($\Delta\delta = 23.89 - 27.42$) und C3 ($\Delta\delta = 13.11$ bis 14.40). Signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von **2a** und **2d** weisen nur die Atome C1, C5 und C6 auf. C1 und C5 sind in **2d** wesentlich stärker abgeschirmt als in **2a**. Auffallend ist, daß in **2a–c** das Signal der Methylgruppen C6 gegenüber **1** hochfeldverschoben ist, in **2d** aber bei tieferem Feld erscheint. Als Mittelwert

⁸⁾ T. Bundgard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3179.

⁹⁾ M. Lückhoff, Dissertation, Univ. Marburg 1977, S. 34.

der chemischen Verschiebung von C 6 in **2a** und **2d** errechnet sich $\delta = 48.24$, was einer mittleren Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 1.48$ durch Komplexierung entspricht¹⁰⁾.

Tab. 2. ¹³C-¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **1**, **2a–d**, **3** und **4** in Aceton^{a)}

Verb.	δ_{CO}	$\delta_{C1/C5}$	$\delta_{C2/C4}$	δ_{C3}	δ_{C6}
1 ^{b)}	—	85.66	145.74	101.44	49.72
2a ^{c)}	235.72	60.94	106.16	87.22	42.00
2b ^{d)}	224.92	61.77	108.96	88.33	43.06
2c ^{e)}	216.05	58.24	103.16	87.04	42.06
2d ^{f)}	235.48	45.86	108.19	87.36	54.47
3	—	93.67	139.14	115.51	
4	233.03	60.04	103.51	95.47	

a) $\delta^{13}C$ der Carbonylgruppe von Aceton = 206.0 gegen TMS-Standard.

$\delta_{C_{Phenyl}}$

b) 142.19; 129.69; 129.30; 128.27

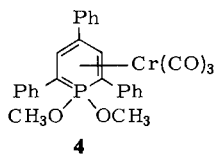
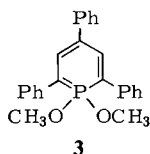
c) 139.27; 130.26; 129.61; 128.64

d) 139.06; 130.52; 129.59; 128.63

e) 138.38; 130.45; 129.58; 128.86

f) 139.54; 130.19; 129.59; 128.98

Mittelt man die chemischen Verschiebungen von C1, C5 in **2a** und **2d**, so ergibt sich $\delta = 53.40$. Aus der Komplexierung von **1** an Cr(CO)₃ würde eine mittlere Hochfeldverschiebung $\Delta\delta = 32.26$ für C1 und C5 resultieren. Die entsprechenden Ringatome von **3** werden im Tricarbonyl(1,1-dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**4**) um $\Delta\delta = 33.63$ ⁹⁾ hochfeldverschoben.



Aus den ¹³C-NMR-Resonanzen der CO-Gruppen von **2a** und **2d** (Tab. 2) läßt sich entnehmen, daß die Ligandenstärke von **1** etwa der des *N,N*-Dimethylanilins in (π -*N,N*-Dimethylanilin)Cr(CO)₃ ($\delta = 235.05$)¹¹⁾ entspricht.

Infrarot-Spektren

Die CO-Valenzschwingungen von **2a–d** sind typisch für einen Metalltricarbonylrest, der ein π -gebundenes Ringsystem trägt. Beobachtet werden in Nujolverreibung drei CO-Banden. In Methylenchloridlösung dagegen werden lediglich für **2d** drei deutlich voneinander abgesetzte Banden registriert. Das Bandenmuster im $\nu(CO)$ -Bereich von **2a–c** ist sehr ähnlich. Neben einer scharfen CO-Bande der Schwingungsrasse A₁ erscheint bei längeren Wellen eine starke unaufgelöste Bande, deren Halbwertsbreite etwa 50 cm⁻¹ beträgt. Das Auftreten der drei Banden in **2d** und einer scharfen neben einer breiten Bande in **2a–c** ist mit einer Symmetrierniedrigung gegenüber Aromaten-

¹⁰⁾ Vergleiche dazu: $\Delta\delta_{SCH_3} = 2.21$ von (CH₃)₂S–C₅H₄ und [(CH₃)₂S–C₅H₄]Cr(CO)₃, V. N. Setkina, A. Z. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovich, P. V. Petrovskii und D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. **129**, 361 (1976).

¹¹⁾ G. M. Bodmer und L. J. Todd, Inorg. Chem. **13**, 360, 1335 (1974).

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen von einigen Chromtricarbonyl-Komplexen mit 6 π -Elektronenliganden sowie von **2a–d**

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})			Lösungsmittel
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1975	1905 ¹²⁾		C_6H_{12}
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1962	1888 ¹²⁾		C_6H_{12}
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	1969	1897	1892 ¹²⁾	C_6H_{12}
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}\text{Cr}(\text{CO})_3$	1985	1914		C_6H_{12}
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{S}\text{Cr}(\text{CO})_3$	1978	1912	1882 ¹³⁾	C_6H_{12}
2a	1967	1894		C_6H_{12}
2a	1959	1880		CH_2Cl_2
2b	1965	1881		CH_2Cl_2
2c	1960	1878		CH_2Cl_2
2d	1970	1878	1868	CH_2Cl_2
4	1946	1878	1844	CH_2Cl_2
4	1950	1915	1907 ⁹⁾	C_6H_{12}

Tab. 4. IR-Daten der Verbindungen **1** und **2a–d** (Nujol-Verreibungen) in cm^{-1} a)

Verb.	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	sonstige Banden
1 ^{b)}		1161 sh, 1152 vs	3065 w, 1601 w, 1488 m–s, 1454 m, 1379 s, 1315 w, 1259 w, 1082 w, 1035 w, 1005 w, 971 w, 965 w, 931 w, 928 w, 868 w, 858 w, 850 w, 824 m, 780 w, 770 s, 750 s, 710 s, 702 s, 670 m, 649 w, 635 w, 595 w, 486 m, 431 m
2a	1948 vs, 1901 vs, 1852 vs	1196 s, 1187 s	3048 w, 1600 w, 1580 w, 1457 s, 1400 w, 1318 m, 1245 m, 1161 w, 1085 w, 1032 w, 959 m, 881 w, 858 w, 844 w, 781 s, 740 m, 708 s, 678 s, 663 w, 635 m, 618 m, 610 m, 595 w, 551 m–w, 537 m, 523 m–w, 503 w, 485 w, 480 w, 447 w
2b	1986 sh, 1954 vs 1948 sh, 1902 vs 1854 vs, 1825 sh	1195 s, 1185 s	3052 w, 1600 w, 1581 w, 1456 s, 1408 m, 1316 m, 1243 m, 1162 w, 1083 w, 1030 w, 935 m, 869 w, 858 w, 838 w, 779 s, 750 w, 730 m, 707 s, 674 m–s, 633 w, 615 m, 591 w, 561 w, 530 m, 512 m, 495 w, 471 w, 460 m, 437 w
2c	1950 vs, 1945 sh 1898 vs, 1848 vs, 1819 sh	1198 s, 1187 m–s	3050 w, 1600 w, 1580 w, 1456 s, 1410 w, 1317 w, 1243 m, 1163 w, 1086 w, 1040 w, 953 m, 867 w, 859 w, 839 w, 780 s, 737 m, 708 s, 669 m, 633 w, 607 m, 591 w, 553 w, 530 m, 515 m, 501 w, 488 w, 470 w, 443 w
2d	1950 vs, 1897 vs, 1845 vs, 1810 w	1180 m	3070 w, 3050 w, 1457 s, 1410 m, 1400 m, 1358 w, 1310 w, 1260 m, 1082 w, 1030 w, 1005 w, 975 m, 965 w, 947 w, 876 w, 862 w, 855 w, 847 w, 810 w, 787 w, 770 m, 761 w, 718 m, 702 s, 670 s, 652 w, 638 w, 618 m, 605 m, 542 w, 530 w–m, 515 w, 502 w, 473 w, 438 w

a) s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

b) $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1531 s.¹²⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).¹³⁾ K. Oefele, A. Würzinger und W. Kalbfuß, J. Organomet. Chem. **69**, 279 (1974).

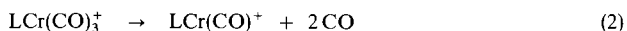
komplexen der Symmetrie C_{3v} in Übereinstimmung, denn bei π -gebundenem **1** kommt den Komplexen **2** bestenfalls die Symmetrie der Punktgruppe C_s zu.

Zur Beurteilung der effektiven Ladungsübertragung Ligand \rightarrow Metall \rightarrow CO kann die Lage der relativ wenig strukturempfindlichen A_1 -Bande herangezogen werden¹²⁾. Hierbei zeigt sich, daß der Donorcharakter von **1** in **2a** merklich kleiner als der des λ^5 -Phosphorins **3** ist und etwa dem des *N,N*-Dimethylanilins entspricht. Es ist weiterhin auffallend, daß sich die Absorptionen der symmetrischen A_1 -Schwingungen in **2a** und **2d** um 11 cm^{-1} unterscheiden. Dies würde bedeuten, daß der Ligand in der Konformation **1a** ein stärkerer Donor ist als in Konformation **1d**. Die Schwingungen des freien **1** unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Liganden in **2a–d**.

Die einer C=C-Doppelbindung zuzuordnende Bande bei 1530 cm^{-1} in **1** ist in den Komplexen nicht mehr zu beobachten. Die S=O-Valenzschwingung in **1** [$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1148\text{ cm}^{-1}$ in Acetonitril] erscheint in **2a–d** kurzweilig verschoben [$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1184$ bis 1186 cm^{-1} , Acetonitril]. Ähnliche Hypsochromverschiebungen werden auch für die S=O-Valenzschwingungen der Ylide $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NS}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CH}_2$ als Folge der Komplexierung an den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Rest ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) beobachtet^{7,14)}.

Massenspektren

Ähnlich der Fragmentierung von (Benzol)tricarboxylchrom(0)^{15,16)} beginnt der Zerfall von **2a** gemäß Gleichung (2) und (3).



L = Ringligand

Der Peak bei $m/e = 269.0$ läßt sich durch Hochauflösung (Ber. 269.0418; Gef. 269.0420) eindeutig dem (1,3-Diphenylcyclopentadienyl)chrom-Ion zuordnen. Dieses Ion entsteht aus $\text{L}-\text{Cr}^+$ durch Verlust der Oxosulfoniumgruppe unter gleichzeitiger Ringverengung. Der ylidische Ligand scheint recht fest am Chrom zu haften, denn sein Molekül-Ion wird nicht beobachtet. Ein Peak bei $m/e = 249.0$ rührt möglicherweise vom 3,5-Diphenylthiopyrylium-Ion her.

Kristall- und Molekülstruktur der Verbindungen **2a** und **2d**

Zum Verständnis der bisher beschriebenen chemischen und spektroskopischen Befunde war die Kenntnis der Molekülstrukturen von **2a** und **2d** unerlässlich. Zur Aufklärung der Art der Metall-Ligand-Bindung in den beiden Isomeren wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die dazu benötigten Kristalle wurden aus Aceton/Methylcyclohexanlösungen gezüchtet. Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen sind Tab. 5 zu entnehmen, während in Tab. 6 die gefundenen Atomparameter zusammengefaßt sind¹⁷⁾. Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 7 wiedergegeben.

¹⁴⁾ L. Weber, J. Organomet. Chem. **105**, C9 (1976).

¹⁵⁾ J. Müller und P. Göser, J. Organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

¹⁶⁾ J. Müller und P. Göser, Chem. Ber. **102**, 3314 (1969).

¹⁷⁾ Zur Meß- und Rechenmethodik siehe D. J. Brauer und C. Krüger, Inorg. Chem. **16**, 884 (1977), sowie auch D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y. H. Tsay, Chem. Ber. **107**, 3706 (1974). Tabellen der thermischen Schwingungsparameter sowie $F_o - F_c$ -Listen sind auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.

Tab. 5. Kristalldaten von **2a** und **2d**

Raumgruppe	2a C ₂₁ H ₁₆ CrO ₄ S, Molmasse = 416,5 I4 ₁ cd	2d P $\bar{1}$
<i>a</i>	20.493(3) Å	8.362(1) Å
<i>b</i>	20.493(3) Å	8.391(1) Å
<i>c</i>	17.984(2) Å	14.570(1) Å
α	90°	74.06(1)°
β	90°	91.57(1)°
γ	90°	78.07(1)°
<i>Z</i>	16	2
<i>V</i>	7552.61 Å ³	961.31 Å ³
<i>d</i> _{ber}	1.48 gcm ⁻³	1.46 gcm ⁻³
Kristallgröße	0.30 × 0.49 × 0.49 mm	0.2 × 0.3 × 0.42 mm
gem. Reflexe	2956 (<i>hkl</i>)	4322 (<i>hkl, $\bar{h}kl, h\bar{k}l, \bar{h}\bar{k}l$)</i>
davon unbeobachtet	1593	871
(<i>I</i> / σ (<i>I</i>) ≤ 2.0)		
Verfeinerung	Schweratommethode (volle Matrix)	
<i>R</i>	0.061	0.030
<i>R</i> _w	0.049	0.036
Nonius-Diffraktometer, λ (Mo-K α) = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator		
$R = \Sigma \Delta / \Sigma F_o $		
$R_w = [\Sigma \omega \Delta^2 / \Sigma \omega F_o ^2]^{1/2}$		
$\Delta = F_o - F_c $		
$\omega = 1/\sigma^2(F_o)$		

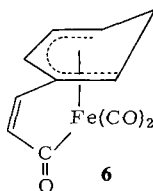
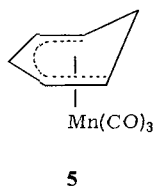
Tab. 6. Atomkoordinaten von **2a** und **2d** mit Standardabweichungen (× 10000)

2a				2d			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Cr	1252(1)	774(1)	2500	Cr	2053(1)	178(1)	3154(1)
S	1839(1)	-37(1)	3638(2)	S	43(1)	-2035(1)	3969(1)
O1	1694(4)	1532(5)	1193(6)	O1	2273(2)	3507(2)	3489(1)
O2	1187(5)	-333(5)	1443(7)	O2	4373(2)	-1672(3)	4909(1)
O3	-94(5)	1141(5)	2039(6)	O3	5103(2)	490(2)	2158(1)
O4	2130(4)	-132(3)	4362(5)	O4	761(2)	-2895(2)	4940(1)
C1	1069(4)	280(4)	3586(6)	C1	1401(2)	-2237(2)	3122(1)
C2	996(4)	965(4)	3679(6)	C2	1119(2)	-1089(2)	2180(1)
C3	1497(4)	1399(4)	3469(5)	C3	110(2)	555(2)	2005(1)
C4	2072(4)	1267(4)	3130(5)	C4	-605(2)	1172(2)	2739(1)
C5	2204(5)	487(4)	3036(5)	C5	-398(2)	127(2)	3708(1)
C6	1815(6)	-836(5)	3207(8)	C6	-1700(3)	-2850(3)	3803(2)
C7	1538(6)	1233(7)	1720(6)	C7	2163(3)	2242(3)	3350(1)
C8	1198(6)	73(7)	1868(8)	C8	3457(3)	-954(3)	4257(2)
C9	408(6)	1012(6)	2227(7)	C9	3907(3)	343(3)	2523(1)
C11	2579(4)	1668(4)	2882(5)	C11	-1594(2)	2962(2)	2492(1)
C12	3244(4)	1530(5)	2971(5)	C12	-3028(3)	3332(3)	2924(2)
C13	3718(4)	1946(5)	2747(5)	C13	-4029(3)	4969(3)	2634(2)
C14	3536(5)	2539(5)	2431(6)	C14	-3605(3)	6217(3)	1923(2)
C15	2872(5)	2683(5)	2336(6)	C15	-2175(3)	5875(3)	1499(2)
C16	2407(4)	2265(4)	2566(5)	C16	-1165(3)	4252(3)	1784(2)
C21	377(4)	1190(4)	4022(5)	C21	1899(2)	-1633(2)	1372(1)
C22	45(5)	1750(4)	3766(5)	C22	2432(3)	-483(3)	620(1)
C23	-521(4)	1942(5)	4096(6)	C23	3118(3)	-1002(3)	-134(2)
C24	-787(5)	1624(4)	4685(6)	C24	3281(3)	-2660(3)	-157(2)
C25	-442(4)	1074(4)	4982(6)	C25	2747(3)	-3805(3)	577(2)
C26	138(5)	881(4)	4646(6)	C26	2064(3)	-3300(3)	1339(1)

Tab. 7. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von **2a** und **2d**. Standardabweichungen in Klammern

2a		2d		2a		2d	
Cr-S	[2,898(2)]	[2,807(1)]	Cr-C7-O1	176,7(9)	178,0(2)		
Cr-C7	1,786(11)	1,851(2)	Cr-C8-O2	175,1(1,1)	176,9(2)		
Cr-C8	1,836(10)	1,859(2)	Cr-C9-O3	177,2(1,0)	176,4(2)		
Cr-C9	1,864(11)	1,836(2)	C1-S-C5	97,6(4)	98,2(1)		
Cr-C1	2,231(9)	2,218(2)	C6-S-O4	106,0(5)	106,9(1)		
Cr-C2	2,219(9)	2,207(2)	C6-S-C1	107,0(5)	112,2(1)		
Cr-C3	2,219(7)	2,212(2)	C6-S-C5	108,1(4)	112,9(1)		
Cr-C4	2,181(8)	2,211(2)	O4-S-C1	118,8(4)	113,2(1)		
Cr-C5	2,255(10)	2,229(2)	O4-S-C5	118,6(4)	113,5(1)		
S-O4	1,446(7)	1,449(1)	S-C1-C2	117,6(6)	121,2(1)		
S-C1	1,711(8)	1,720(2)	C1-C2-C3	121,0(7)	120,5(2)		
S-C5	1,695(8)	1,706(2)	C1-C2-C21	116,5(6)	119,6(2)		
S-C6	1,811(9)	1,771(2)	C3-C2-C21	122,5(6)	119,9(2)		
O1-C7	1,173(11)	1,156(3)	C2-C3-C4	120,8(7)	122,8(2)		
O2-C8	1,129(10)	1,144(3)	C3-C4-C5	122,6(7)	121,2(2)		
O3-C9	1,112(11)	1,150(3)	C3-C4-C11	118,0(6)	119,0(2)		
C1-C2	1,422(10)	1,425(3)	C5-C4-C11	119,4(7)	119,8(2)		
C2-C3	1,411(9)	1,412(3)	C4-C5-S	117,2(6)	120,8(1)		
C2-C21	1,484(10)	1,496(3)	C7-Cr-C8	86,9(5)	90,0(1)		
C3-C4	1,407(10)	1,408(3)	C7-Cr-C9	87,6(5)	86,0(1)		
C4-C5	1,432(10)	1,428(3)	C8-Cr-C9	89,3(5)	86,6(1)		
C4-C11	1,529(9)	1,498(3)	C11-C16 (Phenyl) av.	119,8(1,5)	av. 120,0(6)		
C11-C16 (Phenyl) av.	1,382(25)	av. 1,386(10)	C21-C26 (Phenyl) av.	120,0(2,0)	av. 120,0(9)		
C21-C26 (Phenyl) av.	1,390(28)	av. 1,388(7)					

Die Strukturanalysen (Abb. 1 und 2) zeigen, daß in beiden Fällen das Metallatom lediglich mit den fünf ungesättigten Ringkohlenstoffatomen C1–C5 in Bindungsbeziehung steht; die Schwefelatome liegen signifikant (0.76 bzw. 0.63 Å) über den aus diesen C-Atomen gebildeten besten Ebenen und sind nicht ans Metall gebunden. Die jeweiligen Interplanarwinkel zwischen diesen Ebenen und den durch die Atome C–S–C bestimmten Ebenen betragen 146° bzw. 137°. Somit ergibt sich für beide untersuchten Verbindungen eine Ligandenanordnung, wie sie ähnlich im Tricarbonyl(π -cyclohexadienyl)mangan¹⁸⁾ (**5**) oder auch im Dicarbonyl{3- $[\pi$ -(2-cyclohexadienyl)]propenoyl}-eisen¹⁹⁾ (**6**) gefunden wurden, nicht jedoch eine Aromatenkomplex-Struktur wie etwa im (Benzol)tricarbonylchrom(0)²⁰⁾.

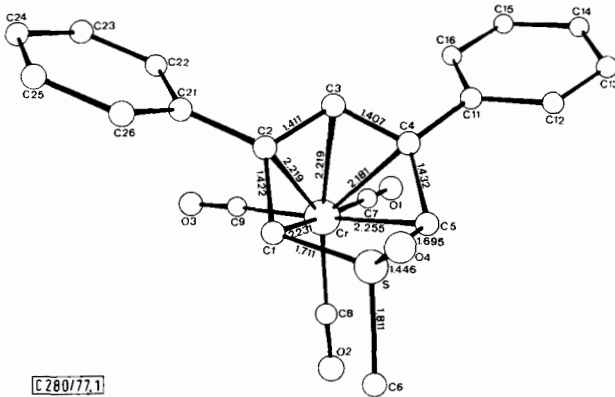
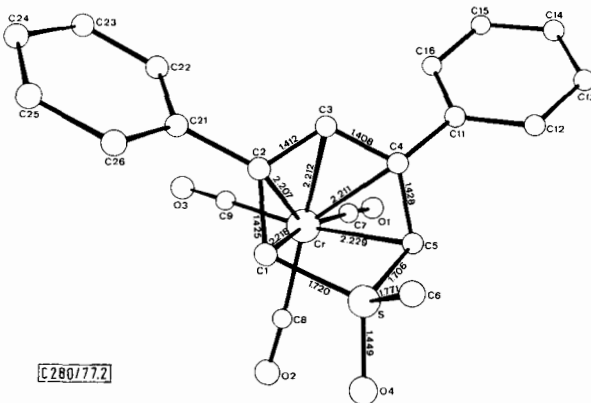


Die Verbindungen **2a** und **2d** unterscheiden sich durch die Orientierung der S(O)CH₃-Gruppierung in Bezug auf das Zentralatom. Während in **2a** die Cr(CO)₃-Gruppe *syn* zu S–CH₃ steht, ist sie in **2d** *syn* zur S–O-Gruppe orientiert. Als einzige signifikante

¹⁸⁾ M. R. Churchill und F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).

¹⁹⁾ P. Janse Van Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald und R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4394 (1971).

²⁰⁾ B. Rees und P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 2516 (1973).

Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit Bindungsabständen in ÅAbb. 2. Molekülstruktur von **2d** mit Bindungsabständen in Å

Auswirkung dieser unterschiedlichen Anordnungen läßt sich eine Verkürzung der S-CH₃-Bindung in **2d** (1.771 Å) sowie eine geringfügige Vergrößerung der Bindungswinkel C2-C1-S und C4-C5-S (120° in **2d**, 117–118° in **2a**) beobachten. Die Cr(CO)₃-Gruppe ist in beiden Fällen so orientiert, daß die Richtungsvektoren der Cr-CO-Gruppen zur vermutlich höchsten Elektronendichte im π-System weisen²¹⁾.

Diskussion

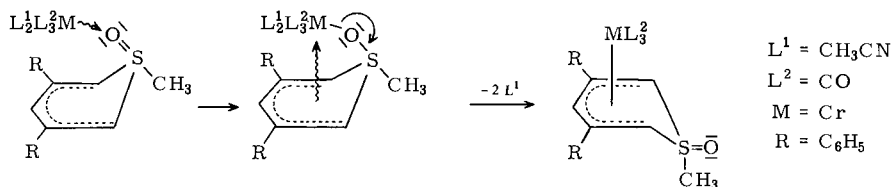
Die Kristallstrukturanalyse⁶⁾ wie auch das komplexchemische Verhalten von **1** zeigen eindeutig, daß 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid als nicht ebenes, cyclisches Schwefel-Ylid ohne aromatischen Charakter zu beschreiben ist. Dies steht im Einklang mit *Hortmanns* Ergebnissen aus früheren Arbeiten²⁾. Im Gegensatz dazu stehen die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von λ⁵-Phosphorinen, die Heteroatome am Phosphor tragen²²⁾. Auf Grund von Photoelektronenspektren und quanten-

²¹⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A **1968**, 1866.

²²⁾ K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).

chemischen Berechnungen lassen sich diese λ^5 -Phosphorine am besten als Superposition aromatischer und ylidischer Grenzstrukturen verstehen²³⁾. 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (3) ist im Gegensatz zu 1 planar²⁴⁾.

Die Planarität des Rings wird auch durch die Komplexierung an die Cr(CO)₃-Gruppe nicht verändert²⁵⁾. Es bleibt weitgehend unklar, warum die Komplexierung von 1 an die M(CO)₃-Gruppe nur für M = Cr zu Isomeren führt. Es wird dabei 2a bevorzugt vor 2d gebildet (2a : 2d \approx 3.3 : 1). In den Komplexen 2b und 2c muß auf Grund der spektroskopischen Daten eine Ligandkonformation analog der in 2a angenommen werden. In 1 stellen nicht allein die Ringatome C1, C3 und C5 Positionen hoher Elektronendichte dar. Auch dem Sauerstoffatom muß auf Grund seiner freien Elektronenpaare Donoreigenschaften zugeschrieben werden. Es ist daher denkbar, daß bei der Reaktion von 1 mit Teilchen wie (CH₃CN)₂M(CO)₃ ebenfalls der Sauerstoff angegriffen wird. Die nachfolgende Substitution der restlichen Acetonitrilliganden würde zu Komplexen führen, die den Ring in der Konformation 1d tragen.



Der Sauerstoff stellt gegenüber den Kohlenstoffatomen des Rings die härtere Base dar und sollte somit bevorzugt mit harten Säuren in Wechselwirkung treten. Im Sinne der Pearsonschen Säure-Base-Definition nimmt die Härte der Metallsäuren in der Richtung Cr > Mo > W ab.

Der Autor (L. W.) dankt Herrn Prof. Dr. G. Schmid für wertvolle Diskussionen, Herrn Dipl.-Chem. J. Schulze für die Aufnahmen der ¹³C-NMR-Spektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe 2a–d erfolgte unter N₂-Schutzgas in absolutiertem, stickstoffgesättigtem Dioxan. Die chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mittels einer 1 m langen Säule vom Durchmesser 3 cm wurde an der Luft durchgeführt. Dazu wurden Chloroform, Petrolether und Methylcyclohexan ohne besondere vorherige Reinigung verwendet. Das benutzte Aluminiumoxid W 200 neutral (Fa. Woelm) wurde vor Gebrauch durch Zusatz von 13% Wasser deaktiviert. Die Tris(acetonitril)tricarboxyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram²⁶⁾ wie auch 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (1) wurden nach Literaturvorschriften²⁾ hergestellt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian T 60 und HA 100. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20. – Massenspektren: Varian MAT 711. – UV-Spektren: Beckman Acta III Gerät.

²³⁾ W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4410 (1976).

²⁴⁾ U. Thewalt, Angew. Chem. **81**, 783 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 769 (1969).

²⁵⁾ M. Lückhoff und K. Dimroth, Angew. Chem. **88**, 543 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 503 (1976); T. Debaerdemaeker, Angew. Chem. **88**, 544 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 504 (1976).

²⁶⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).

syn- und *anti*-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)chrom(0)²⁷⁾ (**2a** und **2d**): 1.66 g (6.44 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 1.00 g (3.58 mmol) **1** werden in 50 ml Dioxan bei 60°C ca. 6 h gerührt. Dabei färbt sich die Lösung rasch tiefrot. Man filtriert die abgekühlte Reaktionslösung und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der schwarzbraune Rückstand wird in einem Minimum an Chloroform gelöst und an 560 g Al_2O_3 während 10 h chromatographiert. Zum Entwickeln und Eluieren dient Chloroform/Petrolether (1 : 1). Der erste Liter Eluat enthält eine rasch wandernde gelbe Zone. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und aus dem Rückstand durch Sublimation (10^{-3} Torr, 60°C) gelbes $(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (0.20 g, 0.86 mmol) gewonnen. Daraufhin wird die folgende hochrote Zone durch ca. 2 l Lösungsmittel eluiert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methylenchlorid/Methylcyclohexan liefert kristallines **2a**, 0.77 g (52%)²⁸⁾, Schmp. 160–170°C (Zers.).

MS (70 eV, 100°C): $m/e = 416$ (6.7%, M^+), 360 (11.3%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 332 (9.7%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 317 (15.7%, $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 297 (16.7%, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})^+$), 270 (24.6%, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CrH}^+$), 269 (87.3%, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$), 249 (20.2%, $\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 218 (28.0%, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 217 (32.1%, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 52 (72.2%, Cr^+), 28.0 (100%, CO^+). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 212 (4.6), 259 (4.3), 331 (3.8), 402 nm (3.6).

Die von der roten deutlich abgesetzte braune Zone wird schließlich mit 1 l Methylenchlorid eluiert und **2d** analog zu **2a** als braunrote Kristalle isoliert, Ausb. 0.24 g (16%), Schmp. 165–169°C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 212 (4.6), 245 sh (4.3), 282 sh (4.1), 330 (3.8), 413 nm (3.7).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CrO}_4\text{S}$ (416.4) Ber. C 60.70 H 3.86 Cr 12.51

2a: Gef. C 60.70 H 4.00 Cr 12.47 Molmasse 416 (MS)

2d: Gef. C 60.76 H 3.98 Cr 12.54 Molmasse 416 (MS)

syn-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)molybdän(0) (**2b**): 1.36 g (4.48 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ und 1.00 g (3.58 mmol) **1** werden in 25 ml Dioxan 3 h bei 60°C gerührt. Die auf Raumtemp. abgekühlte tiefrote Lösung wird abgefrittet, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand an 400 g Al_2O_3 mit Chloroform/Petrolether (1 : 1) chromatographiert. Nach einem hellgelben, nicht näher untersuchten Vorlauf wird die rote Zone eluiert. Aus dem Eluat (ca. 1.5 l) werden analog zur Gewinnung von **2a** 1.30 g **2b** (79%) als tiefrote Kristalle isoliert, Schmp. 170–190°C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 211 (4.6), 275 (4.3), 327 (3.9), 404 nm (3.8).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{MoO}_4\text{S}$ (460.4) Ber. C 54.79 H 3.50 S 6.96 Gef. C 54.98 H 3.39 S 6.90
Molmasse 460 (MS, bezogen auf ⁹⁶Mo)²⁹⁾

syn-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)wolfram(0) (**2c**): 2.12 g (5.42 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ und 1.00 g (3.58 mmol) **1** werden in 30 ml Dioxan 21 h bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung, analog zu **2b** liefert 0.64 g **2c** (32%), Schmp. 170–191°C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 (4.6), 216 sh (4.6), 270 (4.3), 325 (4.0), 400 nm (3.8).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{SW}$ (548.3) Ber. C 46.00 H 2.94 S 5.85 Gef. C 46.10 H 2.88 S 5.84
Molmasse 548 (MS, bezogen auf ¹⁸⁴W)²⁹⁾

²⁷⁾ Die Bezeichnung *syn* und *anti* beziehen sich auf die Orientierung von S-Methyl-Gruppe und Metallzentrum zueinander.

²⁸⁾ Die Ausbeuten sind auf eingesetztes **1** bezogen.

²⁹⁾ Zur Beobachtung des Molekül-Ions waren Temperaturen um den Zersetzungspunkt notwendig, so daß im MS die Hexacarbonyle und ihre Abbauprodukte mit hoher Intensität beobachtet wurden.