

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, VII¹⁾ **η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid als neuartiger Ligand in komplexen Anionen**

Lothar Weber

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

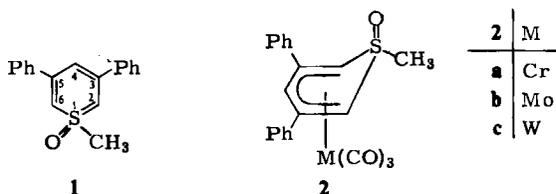
Eingegangen am 14. März 1978

Bei der Umsetzung von *syn*-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid)chrom, -molybdän und -wolfram (**2a–c**) mit Dinatrium-tetracarbonylferrat oder Lithium-diphenylphosphid entstehen die Alkalisalze komplexer Anionen mit η^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid als neuartigem Liganden (**3a–c**, **5a–c**). Diese werden in die Tetraethylammoniumsalze **4a–c** übergeführt und als solche auf analytischem und spektroskopischem Wege charakterisiert.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, VII¹⁾ **η^5 -Thiacyclohexadienyl 1-Oxide as Novel Ligand in Complex Anions**

From the reaction of *syn*-tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzen 1-oxide)chromium, -molybdenum, and -tungsten (**2a–c**) with disodium tetracarbonylferrate or lithium diphenylphosphide the alkali salts of complex anions (**3a–c**, **5a–c**) are obtained. They contain the novel ligand η^5 -thiacyclohexadienyl 1-oxide. The alkali salts are converted into the tetraethylammonium salts **4a–c**, which are characterized by analytical and spectroscopical data.

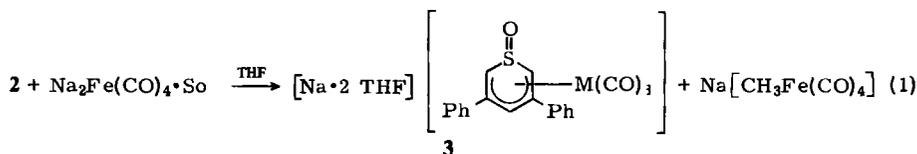
1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid (**1**)²⁾ fungiert als ylidischer η^5 -Ligand in Übergangsmetallkomplexen des Typs **2**¹⁾.



Beim Studium der chemischen Eigenschaften dieser Heterocyclenkomplexe gelangten wir zu dem neuartigen Thiacyclohexadienyl-1-oxid, das gegenüber $M(CO)_3$ als η^5 -Ligand auftritt.

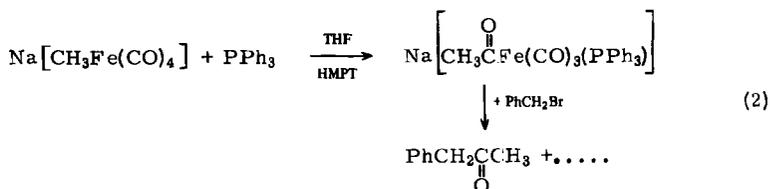
Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1.5$ Dioxan^{3,4)} mit **2a–c** in THF bei Raumtemperatur bilden sich die orangefarbenen, kristallinen Verbindungen **3** [Gl. (1)].



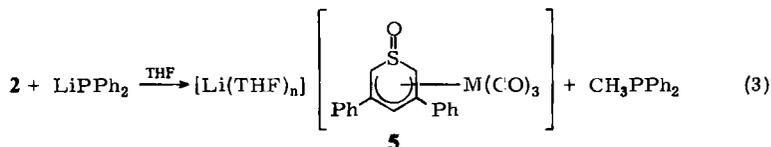
So = 1,5 Dioxan

4: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]$ statt $[\text{Na} \cdot 2 \text{ THF}]$



Die hygroskopischen Natriumsalze **3** können durch Reaktion mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 in die stabilen Tetraethylammoniumsalze **4** übergeführt werden (36–62% Ausbeute, bezogen auf **2**). Die Abwesenheit der S–CH₃-Gruppe folgt aus den ¹H-NMR-Spektren und läßt auf Entmethylierung von **2** im Sinne eines nucleophilen Angriffs durch $\text{NaFe}(\text{CO})_4^\ominus$ schließen⁴⁾. Das $\text{Na}[\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})_4]$ läßt sich in Analogie zu *Collmans* Ketonsynthese⁵⁾ in 1-Phenyl-2-propanon überführen [Gl. (2)]. Die Substanz ist laut IR- und ¹H-NMR-Spektren identisch mit der in Lit.^{6, 7)} beschriebenen.

Einen weiteren Zugang zu den gleichen komplexen Anionen bietet die Reaktion von **2** mit überschüssigem LiPPh_2 in THF⁸⁾ [Gl. (3)].

Tab. 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeiten (κ und Λ) von **4a–c** in CH_2Cl_2

Verb.	$c(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\kappa(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Lambda(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
4a	$3.05 \cdot 10^{-6}$	$52.6 \cdot 10^{-6}$	17.2
	$6.10 \cdot 10^{-7}$	$18.5 \cdot 10^{-6}$	30.3
	$1.22 \cdot 10^{-7}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	48.4
4b	$1.90 \cdot 10^{-6}$	$35.8 \cdot 10^{-6}$	18.8
	$3.80 \cdot 10^{-7}$	$12.8 \cdot 10^{-6}$	33.7
	$7.60 \cdot 10^{-8}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	50.0
4c	$1.56 \cdot 10^{-6}$	$29.0 \cdot 10^{-6}$	18.6
	$3.12 \cdot 10^{-7}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	30.8
	$6.24 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	44.9

Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges LiPPh_2 durch die Zugabe stöchiometrischer Mengen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ zerstört. Die erhaltenen Lithiumsalze **5** werden mittels $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in **4** übergeführt. Im Petroletherextrakt des Reaktionsrückstandes von **2** und LiPPh_2 läßt sich CH_3PPh_2 kernresonanzspektroskopisch nachweisen: $\delta^{31}\text{P} = -28.06$ (gegen externen H_3PO_4 -Standard)⁹⁾. Die Komplexe **4a–c** stellen orangegelbe bis rote luftstabile, diamagnetische Festkörper dar, die in CH_2Cl_2 gut, in Aceton und THF mäßig und in Ether und Petrolether unlöslich sind. Osmometrische Molmassenbestimmungen in Aceton führen zu den angegebenen Molmassen, eine merkliche Dissoziation der Salze in diesem Lösungsmittel ist unter den Meßbedingungen nicht feststellbar. Leitfähigkeitsmessungen in CH_2Cl_2 weisen **4a–c** als schwache Elektrolyte aus (Tab.1).

Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektren: Erste Hinweise für ein intaktes Ringgerüst am Tricarbonylmetallrest in **4** werden aus den ¹H-NMR-Spektren gewonnen (Tab. 2)¹⁰⁾. Das Auftreten von nur einem Dublett ($J \approx 1$ Hz) für 2-H und 6-H und nur eines Triplets ($J \approx 1$ Hz) für 4-H deuten ähnlich wie in den Spektren von **1** und **2** auf die Gegenwart einer Spiegelebene durch die Atome S, C-4 und M des Anions hin. Das Dublett von 2-, 6-H ist in **4** gegenüber **2** um etwa 0.9 ppm hochfeldverschoben, während 4-H in **4** gegenüber **2** eine Hochfeldverschiebung von nur etwa 0.3 ppm erfährt. Diese Hochfeldverschiebungen mögen aus der höheren Elektronendichte im komplexen Anion von **4** herrühren. Ein Signal, das einer

Tab. 2. ¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **1**, **2a–c**, **3a** und **4a–c**^{a)}

Verb.	δSCH_3 (s, 3H)	δ 2-, 6-H (d, 2H, $J \approx 1$ Hz)	δ 4-H (t, 1H, $J \approx 1$ Hz)	δ Phenyl	
1	3.70	6.07	6.27	7.36–7.54 (m, 6H) 7.60–7.76 (m, 4H)	
2a	4.04	5.50	6.31	7.38–7.58 (m, 6H) 7.72–7.90 (m, 4H)	
2b	4.07	5.79	6.45	7.40–7.60 (m, 6H) 7.70–7.90 (m, 4H)	
2c	4.07	5.82	6.44	7.35–7.55 (m, 6H) 7.60–7.81 (m, 4H)	
3a ^{b)}		4.56	6.10	7.41–7.62 (m, 6H) 7.69–7.90 (m, 4H)	
	$\delta \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ (3H)	$\delta \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ (2H)			
4a	1.34	3.44	4.56	6.01	7.29–7.50 (m, 6H) 7.67–7.83 (m, 4H)
4b	1.35	3.45 (q, $J = 7$ Hz)	4.89	6.14	7.27–7.83 (m, 10H)
4c	1.37 (tt, $J = 7; 1.6$ Hz)	3.47 (q, $J = 7$ Hz)	4.91	6.17	7.19–7.77 (m, 10H)

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS intern.

^{b)} Signale von koordiniertem THF bei $\delta = 3.77$ (m, 8H) und 1.87 (m, 8H).

S-Methylgruppe zuzuordnen wäre, wird nicht beobachtet. Die Protonen des Kations erscheinen in **4a** breit und unstrukturiert. In **4b** ist das N-CH₂-Signal zu einem Quartett ($J = 7$ Hz) aufgespalten, das N-CH₂-CH₃-Signal ist breit, eine Tripletstruktur nur angedeutet. Demgegenüber zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **4c** ein scharfes Quartett ($J = 7$ Hz) für die Methylenprotonen und ein Triplet von Triplets ($J = 7; 1.6$ Hz) für die Methylprotonen des Kations.

¹³C-NMR-Spektren: An den ¹³C-NMR-Spektren von **4** in [D₆]Aceton (Tab. 3) fällt auf, daß die Signale der CO-Gruppen gegenüber denen in **2** um jeweils etwa 4 ppm tieffeldverschoben erscheinen. In (Aren)M(CO)₃-Komplexen kann das ¹³C-NMR-Signal der Carbonylgruppen als Sonde für die Ladungsübertragung Aren → Metall → CO herangezogen werden¹¹). Der Ringligand in **4** zeigt somit ein größeres σ-Donor/π-Akzeptorverhältnis als **1** in **2**. Die relativ hohe Abschirmung der dem Schwefel benachbarten Atome C-2 und C-6 sowie die von C-4 weisen auf beachtliche Ladungslokalisierung an diesen Positionen des Liganden hin. Ähnliches gilt auch für **2**. Die gleiche Anzahl der Signale für den Ring in den ¹³C-NMR-Spektren von **2** und **4** ist als weiterer Hinweis dafür zu werten, daß das Heterocyclengerüst unter Erhalt der Spiegelebene am Metall verbleibt.

Tab. 3. ¹³C-¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **2a-c** und **4a-c**^{a)}

Verb.	δ CO	δ C-2/C-6	δ C-3/C-5	δ C-4	δ S-CH ₃	
2a ^{b)}	235.72	60.94	106.16	87.22	42.00	
2b ^{c)}	224.92	61.77	108.96	88.33	43.06	
2c ^{d)}	216.05	58.24	103.16	87.04	42.06	
					δ NCH ₂ CH ₃	δ NCH ₂ CH ₃
4a ^{e)}	239.65	64.44	105.79	86.25	53.04	7.71
4b ^{f)}	229.32	67.23	111.12	87.85	53.06	7.60
4c ^{g)}	220.39	62.72	106.19	85.79	52.89	7.54

^{a)} In [D₆]Aceton; δ¹³C der Carbonylgruppe von [D₆]Aceton = 206.0 gegen TMS-Standard.

δ C^{Phenyl}:

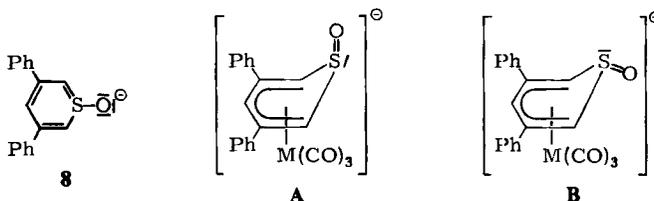
^{b)} 139.27; 130.26; 129.61; 128.64. ^{e)} 143.31; 128.57; 128.14.

^{c)} 139.06; 130.52; 129.59; 128.63. ^{f)} 142.84; 128.67.

^{d)} 138.38; 130.45; 129.58; 128.86. ^{g)} 142.09; 129.06; 128.66; 127.80; 127.68.

IR-Spektren: Die CO-Valenzschwingungen von **4** (Tab. 4) sind typisch für einen Metalltricarbonylrest, der ein π-gebundenes Ringsystem trägt. Beobachtet werden zwei Banden (Nujol), von denen die längerwellige breit und schlecht aufgelöst ist. In CH₂Cl₂-Lösung werden dagegen drei deutlich voneinander abgesetzte Banden beobachtet, was mit einer Symmetrierniedrigung gegenüber Aromatenkomplexen der Symmetrie C_{3v} in Übereinstimmung ist und auf lokale C_s-Symmetrie des Liganden hinweist. Zur Beurteilung der effektiven Ladungsübertragung Ligand → Metall → CO kann die Lage der relativ wenig strukturempfindlichen A₁-Bande herangezogen werden¹²). Diese ist in **4** um etwa 40 cm⁻¹ gegenüber der in **2** langwellig verschoben. Diese Befunde stimmen mit den ¹³C-NMR-Verschiebungen der CO-Gruppen überein. In **4** ist die Ladungsdichte an den Metallatomen durch den Anioncharakter der Komplexe erhöht, wodurch deren ν(CO)-Frequenzen zu tieferen Wellenzahlen als in den Neutralkomplexen **2** absinken.

atom, so ist der Schwefel in **4** wie in **2** tetraedrisch koordiniert¹⁷⁾. Hiermit ist Strukturvorschlag **A** vereinbar. Eine völlig planare Anordnung des Ringgerüsts ist wenig wahrscheinlich, besonders in Hinblick auf theoretische Berechnungen am 1*H*-Thiabenzol¹⁸⁾, das zu **8** analog wäre. Ebenso wenig wahrscheinlich ist die zu **A** isomere Struktur **B**¹⁹⁾.



Die Verbindungen **3**–**5** sind als neuartige Cyclohexadienylkomplexe aufzufassen, in denen der vierbindige Kohlenstoff durch eine Thionylgruppe ersetzt ist²⁰⁾.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Rat und Sachmitteln danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für ein Habilitandenstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren absolutiert, N₂-gesättigt und frisch destilliert. Folgende Geräte wurden benutzt: IR: Perkin-Elmer 457; ¹H-NMR: Varian T 60; ¹³P-NMR: Varian XL 100; ¹³C-NMR: Varian CFT 20; Leitfähigkeitsmessungen: Konduktoskop E 365 B, Metrohm; Gaschromatographie: A 90 P Wilkens; 5% Apiezon M Chromosorb GAW-DMCS; 1.8 m × 1/4'. Analysen- und Molmassenbestimmungen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg und bei der Fa. Bernhardt, Elbach, durchgeführt.

Na₂Fe(CO)₄ · 1.5 Dioxan⁴⁾ wurde nach Literaturvorschrift, THF-Lösungen von LiPPh₂ aus äquimolaren Mengen HPPPh₂ und *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan gewonnen. Die Darstellung von **2** wurde ausführlich beschrieben¹⁾.

Umsetzungen von *syn*-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzo-1-oxid)metall (**2**) mit Na₂Fe(CO)₄ · 1.5 Dioxan

Tetraethylammonium-tricarbonyl(3,5-diphenylthiacyclohexadienyl-1-oxid)chromat (**4a**): 2.605 g (7.53 mmol) Na₂Fe(CO)₄ · 1.5 Dioxan werden in 30 ml THF bei Raumtemp. suspendiert. Dazu werden 0.848 g (2.04 mmol) **2a** in fester Form gegeben und die Suspension 24 h gerührt. Nach dieser Zeit kann kein **2a** dünnschichtchromatographisch mehr nachgewiesen werden. Durch Abfiltrieren und Waschen (1 × 5 ml THF, 2 × 10 ml Ether) werden 0.617 g unumgesetztes Na₂Fe(CO)₄ abgetrennt. Das rotbraune Filtrat wird i. Vak. zur Trockene eingengt, der ölige Rückstand über Nacht mit 50 ml Ether gerührt. Hiernach läßt sich durch Filtrieren und Waschen (2 × 10 ml Ether) ein orange-gelber Feststoff isolieren, der aus THF/Ether umkristallisiert wird. Es werden 0.994 g orangerotes kristallines **3a** erhalten (86%). Man rührt die gesamte Menge **3a** (1.75 mmol) und 2.00 g (12.09 mmol) wasserfreies [(C₂H₅)₄N]Cl 3 h bei Raumtemp. in CH₂Cl₂. Die rotbraune Lösung wird von 0.120 g hellbraunem Feststoff abfiltriert. In diesem Feststoff lassen sich Natrium- und Chlorid-Ionen qualitativ nachweisen. Die Lösung wird i. Vak. auf etwa 10 ml eingengt und durch langsames Zutropfen von 60 ml Ether ein orangeroter Niederschlag ausgefällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. wird mit sauerstofffreiem Wasser (2 × 10 ml) überschüssiges [(C₂H₅)₄N]Cl extrahiert. Der Rückstand wird getrocknet und durch nochmaliges Umfällen aus

CH_2Cl_2 /Ether gereinigt. Ausb. 0.675 g **4a** (62%, bezogen auf eingesetztes **2a**), Schmp. 189–200°C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{CrNO}_4\text{S}$ (531.6) Ber. C 63.26 H 6.26 Cr 9.78 N 2.63 S 6.03
Gef. C 63.06 H 6.22 Cr 9.86 N 2.60 S 6.32
Molmasse 518 (osmometr. in Aceton)

Tetraethylammonium-tricarbonyl(3,5-diphenylthiacyclohexadienyl-1-oxid)molybdat (4b): 0.361 g (0.79 mmol) **2b** und 1.450 g (4.20 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan werden 4 h bei Raumtemp. in 20 ml THF gerührt. Es wird analog zur Darstellung von **3a** aufgearbeitet und dabei 0.352 g orangegelbes **3b** (73%) erhalten. Dieses wird mit 2.00 g (12.09 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in 50 ml CH_2Cl_2 über Nacht gerührt, von 0.100 g hellbraunem Feststoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf etwa 10 ml eingengt. Mit 50 ml Ether wird ein ockergelber Niederschlag ausgefällt, der durch Waschen mit Wasser (2 × 10 ml) von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ befreit und i. Vak. getrocknet wird. Nochmaliges Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether liefert 0.226 g ockergelbes **4b** (50%, bezogen auf **2b**), Schmp. 150–166°C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{MoNO}_4\text{S}$ (575.6) Ber. C 58.43 H 5.78 N 2.43 S 5.57
Gef. C 58.19 H 5.65 N 2.53 S 5.69
Molmasse 571 (osmometr. in Aceton)

Tetraethylammonium-tricarbonyl(3,5-diphenylthiacyclohexadienyl-1-oxid)wolframat (4c): 0.374 g (0.68 mmol) **2c** und 1.551 g (4.49 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan werden 3 h in 30 ml THF gerührt. Durch Aufarbeiten analog zu **3a** werden 0.322 g **3c** (68%) erhalten. Der orangefarbene Feststoff wird mit 2.00 g (12.09 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in 20 ml CH_2Cl_2 über Nacht gerührt, die tiefrote Lösung abfiltriert und auf etwa 10 ml eingengt. Mit 50 ml Ether wird ein roter Feststoff ausgefällt, der mit Wasser (2 × 10 ml) extrahiert und i. Vak. getrocknet wird. Umfällen des Rohprodukts liefert 0.164 g hochrotes **4c** (36%, bezogen auf **2c**), Schmp. 150–156°C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SW}$ (663.5) Ber. C 50.69 H 5.01 N 2.11 S 4.83
Gef. C 50.28 H 4.96 N 2.07 S 4.83
Molmasse 647 (osmometr. in Aceton)

Darstellung von 1-Phenyl-2-propanon: 0.832 g (2.00 mmol) **2a** und 1.929 g (5.58 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan werden bei Raumtemp. in einem Gemisch aus 30 ml THF und 4.5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) gelöst. Darauf werden 0.573 g (2.19 mmol) Triphenylphosphin hinzugefügt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Zu der dunkelroten Lösung werden 6.83 g (40.00 mmol) Benzylbromid pipettiert und die rotbraune Suspension 72 h bei Raumtemp. weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf in 100 ml Ether gegossen, abfiltriert und am Rotavapor vom Lösungsmittel weitgehend befreit. Der braune ölige Rückstand wird an 400 g Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, Merck) chromatographiert. Mit Petrolether (1 l) wird Benzylbromid eluiert (3.30 g). Sodann werden mit 1.5 l Petrolether/ CHCl_3 (9:1) geringe Mengen metallocarbonylhaltiger Produkte eluiert. Mit 1 l CHCl_3 wird schließlich ein orangefarbenes Öl eluiert, dessen IR-Spektrum ketonische Carbonylgruppen bei ca. 1710 cm^{-1} zeigt. Das rote Öl wird bei 10^{-3} Torr und 150°C umkondensiert. Aus der hierbei erhaltenen klaren Flüssigkeit (0.458 g) lassen sich gaschromatographisch 0.060 g reines 1-Phenyl-2-propanon abtrennen (22% Ausb.)²¹⁾.

Umsetzung von syn-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabendol-1-oxid)metall (2) mit LiPPh₂

Darstellung von 4a: 0.416 g (1.00 mmol) **2a** werden in 10 ml THF gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wird während 25 min eine THF-Lösung von 2.687 mmol LiPPh₂ (aus 0.498 g HPPPh₂ und 1.68 ml 1.59 N n-Butyllithium-Lösung in Hexan) zugegeben. Bei Raumtemp. wird weitere 20 min gerührt. Dünnschichtchromatographisch ist kein **2a** mehr nachweisbar. Unter Eiskühlung werden 0.158 g (0.84 mmol) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ in 10 ml THF zugegeben und die rote Lösung bei

Raumtemp. weitere 90 min gerührt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt und der ölige orangerote Rückstand durch Rühren mit 50 ml Petrolether verfestigt. Ein orange-gelber Feststoff (**5a**) wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen (2 × 20 ml), i. Vak. getrocknet und darauf mit 2.00 g (12.09 mmol) $[(C_2H_5)_4N]Cl$ in 40 ml CH_2Cl_2 über Nacht gerührt. Von weißgelbem Feststoff (0.263 g) wird abfiltriert und aus der Lösung wie oben 0.400 g **4a** isoliert (76%).

Darstellung von 4b: 0.463 g (1.03 mmol) **2b** und 2.21 mmol $LiPPh_2$ (aus 0.411 g $HPPH_2$ und 1.40 ml 1.59 N n-Butyllithium-Lösung in Hexan) werden bei 0°C zur Umsetzung gebracht. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. ist kein **2b** mehr nachweisbar. Bei 0°C wird eine Lösung von 0.125 g (0.667 mmol) $BrCH_2CH_2Br$ in 20 ml THF zugetropft. Es wird wie oben aufgearbeitet. Das Lithiumsalz **5b** wird mit 2.00 g (12.09 mmol) $[(C_2H_5)_4N]Cl$ in 20 ml CH_2Cl_2 in **4b** übergeführt. Ausb. 0.397 g **4b** (70%).

Darstellung von 4c: Zu 0.369 g (0.67 mmol) **2c** in 20 ml THF werden 20 ml einer THF-Lösung von 2.06 mmol $LiPPh_2$ (aus 0.390 g $HPPH_2$ und 1.3 ml einer 1.59 N n-Butyllithium-Lösung in Hexan) langsam unter Eiskühlung zugetropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird erneut auf 0°C abgekühlt und 10 ml einer THF-Lösung von 0.132 g (0.70 mmol) $BrCH_2CH_2Br$ zugetropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog. **5c** wird mit 2.00 g (12.09 mmol) $[(C_2H_5)_4N]Cl$ in 30 ml CH_2Cl_2 über Nacht gerührt. Nach dem Abfrieren von 0.332 g farblosem Feststoff werden aus der roten Lösung wie beschrieben 0.270 g **4c** (60%) isoliert.

Literatur

- ¹⁾ V1. Mittel.: L. Weber, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **111**, 1709 (1978).
- ²⁾ A. G. Hortmann und R. L. Harris, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2471 (1971).
- ³⁾ J. P. Collman, Acc. Chem. Res. **8**, 342 (1975).
- ⁴⁾ J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cowse und J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2515 (1977).
- ⁵⁾ J. P. Collman, S. R. Winter und D. R. Clark, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1788 (1972).
- ⁶⁾ DMS, Arbeitsatlas der Infrarot-Spektroskopie, S. 82, c 6517, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ⁷⁾ C. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR-Spectra VI, S. 1, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wis. 1974.
- ⁸⁾ F. G. Mann und M. J. Pragnell, J. Chem. Soc. **1965**, 4120.
- ⁹⁾ L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962); Vorzeichenänderung berücksichtigt.
- ¹⁰⁾ Die Numerierung der Ringatome des Liganden in **4** entspricht der in **1** (siehe oben).
- ¹¹⁾ G. M. Bodmer und L. J. Todd, Inorg. Chem. **13**, 360, 1335 (1974).
- ¹²⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).
- ¹³⁾ C. P. Casey und C. A. Bunnell, J. Am. Chem. Soc. **98**, 436 (1976).
- ¹⁴⁾ J. P. Collman und S. R. Winter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4089 (1973).
- ¹⁵⁾ Im Spektrum von $[(C_2H_5)_4N]Cl$ erscheint an dieser Stelle ebenfalls eine Bande von jedoch vergleichsweise geringer Intensität.
- ¹⁶⁾ R. Steudel, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 156 (1970).
- ¹⁷⁾ Es ist bekannt, daß organische Sulfoxide pyramidale Struktur besitzen.
- ¹⁸⁾ F. Bernardi, N. D. Epiotis, S. Shaik und K. Mislow, Tetrahedron **33**, 3061 (1977).
- ¹⁹⁾ Inversionsbarriere bei Sulfoxiden 32–42 kcal/mol, D. R. Rayner, A. J. Gordon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4854 (1968).
- ²⁰⁾ Zur Darstellung anionischer Cyclohexadienylkomplexe aus $(Aren)Cr(CO)_3$ siehe M. F. Semmelhack, H. T. Hall jr. und M. Yoshifuji, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6387 (1976).
- ²¹⁾ Retentionszeit 2 min 50 s bei 150°C und 80 ml He/min; Ausbeute nicht optimiert.