

Chem. Ber. **115**, 1775 – 1786 (1982)Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XIII¹⁾ **π -Komplexe von 1-Alkyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol mit Tricarbonylchrom, -molybdän und -wolfram**Lothar Weber* und Roland Boese²⁾Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

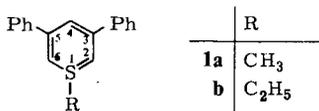
Eingegangen am 28. September 1981

Die thermolabilen 1-Methyl- und 1-Ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzoole (**1a, b**) werden durch Tricarbonylchrom, -molybdän und -wolfram abgefangen und am Übergangsmetall stabilisiert (**3a, b – 5a, b**). Die Röntgenstrukturanalyse des Chromkomplexes **3a** zeigt, daß der komplexierte Ligand nicht planar ist und das Metall keine Bindung zum Schwefelatom ausbildet. Die *S*-Methylgruppe des komplexierten Heterocyclus wird durch *tert*-Butyllithium metalliert. Die gebildeten Organolithium-Verbindungen **3c, 4c, 5c** werden mit Elektrophilen wie CH_3I , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, PhCH_2Br , Me_3SiCl und Me_3GeCl zu **3b, 4b, 5b** sowie **3d – g** alkyliert bzw. silyliert und germyliert.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XIII¹⁾ **π -Complexes of 1-Alkyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzenes with Tricarbonylchromium, -molybdenum, and -tungsten**

Thermolabile 1-methyl- and 1-ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzenes (**1a, b**) are trapped by tricarbonylchromium, -molybdenum, and -tungsten and stabilized by the transition metal (**3a, b – 5a, b**). The X-ray analysis of the chromium complex **3a** shows that the complexed ligand is non-planar. No bonding interactions exist between the metal and the sulfur atom. The *S*-methyl group of the coordinated heterocycle is metalated by *tert*-butyllithium. The obtained organolithium compounds **3c, 4c, 5c** are alkylated, silylated or germylated, resp., by electrophiles such as CH_3I , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, PhCH_2Br , Me_3SiCl , and Me_3GeCl .

λ^4 -Thiabenzoole wurden vor einigen Jahren von Price et al. synthetisiert und als Heteroaromaten beschrieben³⁾. Die Ergebnisse dieser Arbeiten konnten von Mislow zum überwiegenden Teil nicht bestätigt werden⁴⁾. Hortmann⁵⁾ und Mislow⁴⁾ konnten das äußerst thermolabile 1-Methyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol (**1a**) in Lösung erzeugen und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Aufgrund dieser Daten wurde der elektronische Grundzustand dieses Systems als ylidisch, nicht jedoch als aromatisch beschrieben.

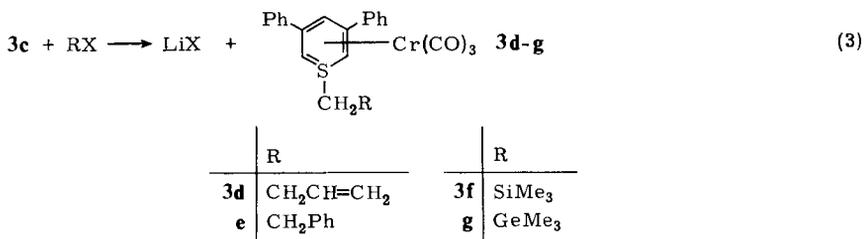
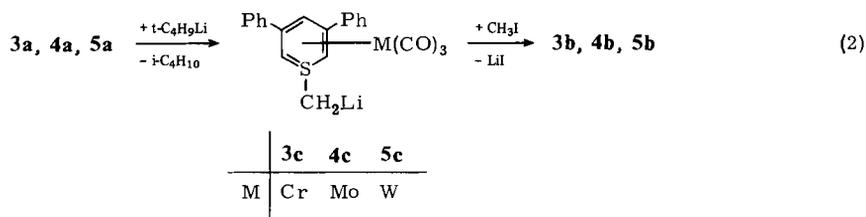
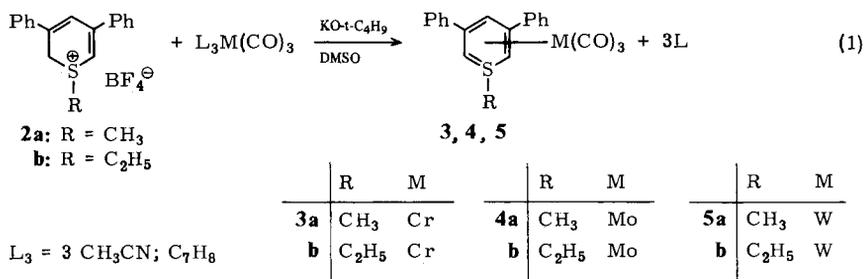


Die Struktur des hypothetischen 1*H*- λ^4 -Thiabenzoles war Gegenstand von theoretischen Berechnungen⁶⁾. Auch hier ließ sich ein aromatisches Verhalten, wie es für λ^3 -Phosphabenzoole gefunden wird, ausschließen.

Bisher entzogen sich λ^4 -Thiabenzole der Isolierung und eingehenden Charakterisierung. Uns interessierte die Stabilisierung dieser Ringsysteme in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen. Nachfolgend werden Darstellung, Struktur, chemische und spektroskopische Eigenschaften der ersten π -Komplexe von **1a, b** beschrieben⁷⁾.

Präparative Ergebnisse

Durch Umsetzung der Thiiniumsalze **2a, b** mit Kalium-*tert*-butylat und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei Raumtemperatur lassen sich die Komplexe **3a** und **b** in Ausbeuten von ca. 70–80% isolieren. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entstehen aus **2a, b** und (Cycloheptatrien) $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ und W) die analogen **4a, b** und **5a, b** (Gleichung 1).



Die Bildung von Isomeren, wie sie bei der Umsetzung von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ gefunden wird, wird hierbei nicht beobachtet⁸⁾.

α -Ständige Wasserstoffatome in Alkylgruppen, die an Oniumzentren geknüpft sind, besitzen aciden Charakter⁹⁾. So gelingt die Synthese von **3b, 4b** und **5b** durch Lithie-

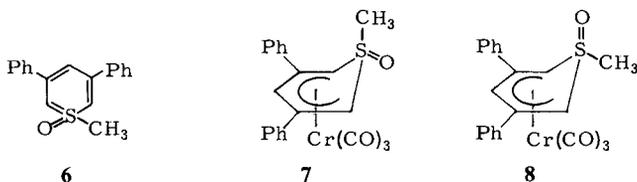
rung der *S*-Methylgruppe von **3a**, **4a** und **5a** mit äquivalenten Mengen *tert*-Butyllithium in THF bei -70°C und nachfolgende Alkylierung der Organolithium-Verbindungen **3c**, **4c** und **5c** mit Methyljodid (Gleichung 2). Dialkylierung, wie sie bei analogen Alkylierungsreaktionen an Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenylthiabenazol-1-oxid)-chrom, -molybdän und -wolfram auftritt, wird hier nicht beobachtet¹⁰⁾.

Durch Umsetzung von **3c** mit Allylbromid, Benzylbromid, Trimethylchlorsilan und Chlortrimethylgerman werden weitere π -Komplexe **3d** – **g** mit bisher unbekanntem λ^4 -Thiabenzen synthetisiert (Gleichung 3).

Die neu dargestellten Komplexe sind tiefrote bis rotviolette diamagnetische kristalline Feststoffe. Sie sind in DMSO, THF, CH_2Cl_2 und Aceton gut, in Benzol und Ether mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Molmassenbestimmungen in CH_2Cl_2 belegen den monomeren Charakter in diesem Lösungsmittel. Die λ^4 -Thiabenzen-Komplexe sind in Festzustand wie auch in Lösung kurzzeitig luftstabil. Während sich die Chrom- und Molybdänkomplexe an Kieselgel chromatographieren lassen, erleiden die entsprechenden Wolframderivate dabei Zersetzung.

Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren des freien 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzenols und dessen Übergangsmetallkomplexe **3a**, **4a** und **5a** zeigen anhand der Zahl, Multiplizität und Intensität der Signale, daß der zentrale Heterocyclus und nicht etwa die Phenylsubstituenten an die Metallzentren koordiniert ist (Tab. 1). Das Singulett der SCH_3 -Gruppe des freien Rings erfährt bei der Koordination an das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment eine Tieffeldverschiebung von 0.35 ppm, das Dublett von 2-, 6-H wird um 0.55 ppm hochfeldverschoben, während das Triplett von 4-H um den gleichen Betrag entschirmt wird ($[\text{D}_6]$ -DMSO-Lösung). Interessant ist ebenfalls der Vergleich von **3a**, **4a** und **5a** mit den entsprechenden Komplexen des 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzenol-1-oxids (**6**)⁸⁾. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse von **3a** ersichtlich ist (siehe unten), nimmt komplexgebundenes **1a** eine Geometrie ein, die mit der von **6** im braunen *anti*-Tricarbonyl-(1-methyl-3,5-diphenylthiabenzenol-1-oxid)chrom (**7**) vergleichbar ist. Da sich die ¹H-NMR-Daten von **7** und dem *syn*-Isomeren **8** stark unterscheiden, also von der jeweili-



gen Orientierung des Rings abhängen, ist lediglich der Vergleich von **3a** mit **7** sinnvoll. In **3a** sind 2-, 6-H um $\Delta\delta = 0.50$ ppm und die SCH_3 -Protonen um $\Delta\delta = 0.99$ ppm im Vergleich zu **7** stärker abgeschirmt, während die Resonanz von 4-H in **3a** bei geringfügig tieferem Feld ($\Delta\delta = 0.10$ ppm) als in **7** erscheint ($[\text{D}_6]$ Acetonlösung). Die Spektren der Derivate **3b**, **3d** – **g**, **4b** und **5b** weisen im Bereich der Ringprotonen keine signifikanten Abweichungen auf. Die Signale für die *S*-Alkylsubstituenten entsprechen den Erwartungen. Die ¹H-NMR-Daten von **1a** und den Komplexen **3** – **5** und **7** sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1a**⁵⁾, **3–5** und **7** in ppm^{a)}

Verb.	δ 2-, 6-H (2H)	δ 4-H (1H)	δ Phenyl	δ S–R
1a ^{b)}	4.03 (d, $J=1.7$)	6.18 (t, $J=1.7$)	7.21–7.82 (m, 10H)	1.73 (s, $\approx 3\text{H}$, CH_3)
3a ^{b)}	3.48 s	6.73 s	7.33–7.80 (m, 10H)	2.08 (s, 3H, CH_3)
3a ^{c)}	3.39 (d, $J=1.5$)	6.74 (t, $J=1.5$)	7.33–7.89 (m, 10H)	2.21 (s, 3H, CH_3)
3b ^{c)}	3.39 (d, $J=1$)	6.72 (t, $J=1$)	7.36–7.50 (m, 6H) 7.74–7.78 (m, 4H)	1.06 (t, $J=7.5$, 3H, CH_3) 2.49 (q, $J=7.5$, 2H, CH_2)
3d ^{c)}	3.38 s	6.76 s	7.39–7.43 (m, 6H) 7.75–7.79 (m, 4H)	2.31 (t, $J=8$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$) 2.60 (t, $J=8$, 2H, SCH_2) 5.06–5.22 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) 5.64–5.90 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)
3e ^{c)}	3.34 s	6.76 s	7.30 (s, br, 5H) 7.41–7.44 (m, 6H) 7.74–7.78 (m, 4H)	2.86 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)
3f ^{d)}	3.17 s	6.63 s	7.38–7.58 (m, 10H)	0.13 (s, 9H, SiCH_3) 1.94 (s, 2H, CH_2Si)
3g ^{d)}	3.17 s	6.61 s	7.37–7.57 (m, 10H)	0.29 (s, 9H, GeCH_3) 1.99 (s, 2H, CH_2Ge)
4a ^{c)}	3.76 (d, $J=1.5$)	6.74 (t, $J=1.5$)	7.36–7.44 (m, 6H) 7.70–7.77 (m, 4H)	2.33 (s, 3H, CH_3)
4b ^{c)}	3.78 (d, $J=1.5$)	6.71 (t, $J=1.5$)	7.38–7.42 (m, 6H) 7.74–7.80 (m, 4H)	1.13 (t, $J=7.5$, 3H, CH_3) 2.65 (q, $J=7.5$, 2H, CH_2)
5a ^{c)}	3.91 (d, $J=1.5$)	6.83 (t, $J=1.5$)	7.37–7.43 (m, 6H) 7.69–7.73 (m, 4H)	2.28 (s, 3H, CH_3)
5b ^{c)}	3.94 (d, $J=1.5$)	6.83 (t, $J=1.5$)	7.35–7.42 (m, 6H) 7.70–7.75 (m, 4H)	1.14 (t, $J=7.5$, 3H, CH_3) 2.67 (q, $J=7.5$, 2H, CH_2)
7 ^{c)}	3.89 (d, $J=1.1$)	6.64 (t, $J=1.1$)	7.36–7.55 (m, 6H) 7.74–7.90 (m, 4H)	3.20 (s, 3H, CH_3)

a) TMS int., J in Hz. – b) In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. – c) In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. – d) In CDCl_3 .

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$: Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **3a**, **4a** und **5a** (als repräsentative Beispiele) belegen ebenso wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Anwesenheit einer Symmetrieebene durch die Atome S, C-4 und Cr (Tab. 2). Das Signal für die ylidischen Atome C-2 und C-6 erscheint bei erstaunlich hohem Feld (22.42–28.76 ppm) und deutet damit auf beachtliche Elektronenlokalisierung an diesen Ringpositionen hin. Die Abschirmung von C-4 (89.30–90.56 ppm) fällt demgegenüber weit geringer aus. Ein ähnliches Alternieren der Elektronendichte wurde ebenfalls für **6** im freien wie komplexierten Zustand gefunden. Das Signal für die $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Kerne in **3a** ist gegenüber dem in **7** um 2.12 ppm tieffeldverschoben, was mit dem stärkeren Donorcharakter des Thiabenzolliganden in Einklang ist. Dieser Befund läßt sich auch aus den chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome herleiten, die alle bis auf C-4 gegenüber den entsprechenden Kohlenstoffatomen von Ligand **6** in Komplex **7** bei höherem Feld absorbieren ($\Delta\delta$ C-2/C-6 = 17.98; $\Delta\delta$ C-3/C-5 = 1.91 ppm). C-4 ist dagegen um 3.18 ppm im Vergleich zu **7** entschirmt. Das Kohlenstoffatom der SCH_3 -Gruppe in **3a** absorbiert als Konsequenz der formalen Deoxygenierung bei höherem Feld als in **7** ($\delta\Delta$ = 12.99 ppm).

Tab. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Komplexe **3a**, **4a**, **5a** und **7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ in ppm^{a)}

Verb.	δCO	$\delta\text{C-2/C-6}$	$\delta\text{C-3/C-5}$	$\delta\text{C-4}$	δSCH_3
3a ^{b)}	237.60	27.88	106.28	90.54	41.48
4a ^{c)}	226.99	28.76	109.40	90.56	41.58
5a ^{d)}	218.78 ^{f)}	22.42	103.75	89.30	45.50
7 ^{e)}	235.48	45.86	108.19	87.36	54.47

a) $\delta^{13}\text{C}$ der Carbonylgruppe von Aceton = 206.0 ppm gegen TMS-Standard. – $\delta\text{C}_{\text{Phenyl}}$:

b) 128.89; 129.32; 129.59; 141.64. – c) 128.74; 129.15; 129.77; 141.00. – d) 129.01; 129.14; 129.67; 140.18. – e) 128.98; 129.59; 130.19; 139.54. – f) d, $^2J_{183\text{W},^{13}\text{C}} = 181.5$ Hz.

IR-Spektren: Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **3a**, **4a** und **5a** sind typisch für einen Tricarbonylmetallrest, der an ein π -gebundenes Ringsystem koordiniert ist. In Nujolverreibung wie auch in CH_2Cl_2 -Lösung werden drei deutlich voneinander abgesetzte $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2\text{A}' + \text{A}''$), die für die lokale C_s -Symmetrie der Komplexe erwartet werden, gefunden (Tab. 3). Die effektive Ladungsübertragung Ligand \rightarrow Metall \rightarrow CO wird aus der Lage der kürzerwelligen A' -Bande beurteilt¹¹⁾. Da das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis von 1-Methyl-3,5-diphenylthiabenazol-1-oxid (**6**) empfindlich von dessen Geometrie im Komplex (*syn* oder *anti*) abhängt, ist es sinnvoll, lediglich die Daten von **3a** ($\nu(\text{CO})_{\text{A}'}$ = 1952 cm^{-1}) mit dem ebenfalls *anti*-konfigurierten Chromkomplex **7** ($\nu(\text{CO})_{\text{A}'}$ = 1970 cm^{-1}) zu vergleichen. Hierbei dokumentiert sich der stärkere Donorcharakter des λ^4 -Thiabenzols **1a** gegenüber dessen Oxid **6** in einer langwelligen Verschiebung der A' -Bande von 18 cm^{-1} . *anti*-Konfigurierte Tricarbonylmolybdän-

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen der Komplexe **3** – **5** und **7** in cm^{-1} ^{a)}

Verb.	$\nu(\text{CO})$	Lösungsmittel
3a	1946 st, 1866 st, 1821 st	Nujol
3a	1952 sst, 1888 st, 1851 st	CH_2Cl_2
3b	1945 Sch, 1931 st, 1850 st, 1832 st	Nujol
3b	1951 sst, 1886 st, 1850 st	CH_2Cl_2
3d	1936 st, 1867 st, 1832 st	Nujol
3d	1952 sst, 1887 st, 1852 st	CH_2Cl_2
3e	1938 st, 1870 st, 1840 st	Nujol
3e	1951 st, 1887 st, 1851 st	CH_2Cl_2
3f ^{b)}	1949 Sch, 1936 st, 1872 st, 1830 st	Nujol
3f	1951 sst, 1884 st, 1850 st	CH_2Cl_2
3g ^{c)}	1935 st, 1863 st, 1841 st	Nujol
3g	1949 sst, 1883 st, 1848 st	CH_2Cl_2
4a	1941 st, 1874 st, 1837 st	Nujol
4a	1958 sst, 1888 st, 1855 st	CH_2Cl_2
4b	1935 st, 1854 st, 1836 st	Nujol
4b	1956 sst, 1885 st, 1853 st	CH_2Cl_2
5a	1944 st, 1845 st, 1836 st	Nujol
5a	1956 sst, 1883 st, 1849 st	CH_2Cl_2
5b	1940 st, 1850 st, 1834 st	Nujol
5b	1953 sst, 1881 st, 1846 st	CH_2Cl_2
7	1970 sst, 1878 st, 1868 st	CH_2Cl_2

a) sst = sehr stark, st = stark, Sch = Schulter. – b) $\rho\text{Si}(\text{CH}_3)_3 = 849$ cm^{-1} . – c) $\rho\text{Ge}(\text{CH}_3)_3 = 828$ cm^{-1} .

und Tricarbonylwolfram-Komplexe von **6**, die **4a** und **5a** analog wären, sind bisher unbekannt. Die Komplexe **3b**, **d–g**, **4b** und **5b** unterscheiden sich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nicht signifikant von den hier diskutierten Verbindungen.

Röntgenstrukturanalyse von **3a***)

Obwohl die Ergebnisse der Elementaranalyse wie auch die spektroskopischen Daten die Identität der Verbindung als Thiabenzol-Komplex wahrscheinlich machen, liefern sie keine Informationen über die Geometrie des komplexgebundenen Rings. Hier interessiert besonders die Frage nach der Bindungswechselwirkung zwischen Chrom und Schwefel und damit, ob der Ring komplexchemisch als Ylid oder als Heteroaromat fungiert. Des weiteren bedarf die Frage nach der Orientierung der SCH_3 -Gruppe der Klärung (*syn* oder *anti*). Ein Vergleich der Strukturen der Tricarbonylchrom-Komplexe von λ^4 -Thiabenzol **1a**, λ^6 -Thiabenzol-1-oxid **6** und λ^5 -Thiacyclohexadienyl-1-oxid erscheint wichtig¹²⁾.

Die zur Röntgenstrukturanalyse benötigten Kristalle von **3a** wurden aus CH_2Cl_2 /Pentanlösungen gezüchtet. Einzelheiten der Kristallstruktur sind Tab. 4 zu entnehmen, während in Tab. 5 die Atomkoordinaten und in Tab. 6 die Bindungsabstände und Winkel wiedergegeben sind.

Tab. 4. Kristalldaten von **3a**

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CrO}_3\text{S}$, Molmasse 400,4, Raumgruppe $P2_1/n$
$a = 10.004$ (3), $b = 13.073$ (6), $c = 14.840$ (8) Å
$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.75$ (3) $^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
$Z = 4$, $V = 1900$ (1) Å ³ , $d_{\text{ber}} = 1.40$ gcm ⁻³
gem. Reflexe 4654, davon unbeobachtet 2615 ($I/\sigma(I) \leq 4.5$)
Lösung der Struktur nach direkten Methoden
Verfeinerung: $R = 0.055$, $R_w = 0.050$
R3-Synthex-Vierkreisdiffraktometer, Nova 3/12
λ (Mo- K_{α}) = 0.71069 Å, Graphitmonochromator
$R = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o$
$R_w = \sum [(F_o - F_c) \sigma_F] / \sum (F_o - \sigma_F)$

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** zeigt (Abb. 1), daß der Heterocyclus wiederum nur über die fünf Kohlenstoffatome mit dem Metall verknüpft ist. Dabei liegt das Chromatom 1.665 Å unter der besten Ebene durch diese Atome, während das Schwefelatom ähnlich wie in den Vergleichsverbindungen **7**, **8** und **9** um 0.75 Å über dieser Ebene angeordnet ist. Der Cr–S-Abstand (2.88 Å) schließt eine Bindung zwischen diesen Atomen aus. Die Geometrie des koordinierten **1a** ist mit der von **6** im *anti*-konfigurierten **7** vergleichbar, denn die Methylgruppe besetzt die axiale, vom Metall weggewandte *anti*-Position am Schwefel. Der Schwefel ist ähnlich wie in **9** trigonalpyramidal konfiguriert, der Winkel C2–S–C6 von 94.6 $^\circ$ ist jedoch gegenüber dem in

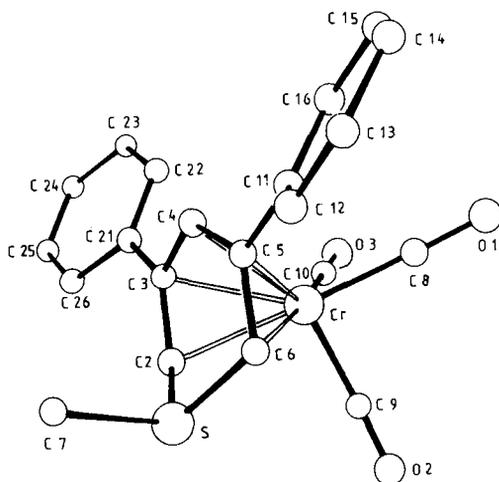
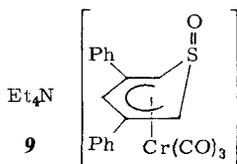
*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50122, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. Atomkoordinaten von 3a mit Standardabweichungen ($\cdot 10^4$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Cr	6899 (1)	6117 (1)	2629 (1)	C10	6886 (5)	5697 (4)	1456 (4)
S	8002 (1)	7802 (1)	3797 (1)	C11	7490 (5)	4875 (4)	4642 (3)
O1	4811 (4)	4446 (3)	2465 (3)	C12	7244 (6)	5090 (5)	5505 (4)
O2	4806 (4)	7733 (3)	1974 (3)	C13	6919 (6)	4307 (5)	6052 (4)
O3	6824 (4)	5394 (3)	713 (3)	C14	6815 (6)	3319 (5)	5740 (5)
C2	8512 (5)	7287 (4)	2840 (4)	C15	7068 (6)	3096 (5)	4897 (4)
C3	9118 (5)	6312 (4)	2881 (3)	C16	7411 (5)	3865 (4)	4353 (4)
C4	8825 (5)	5565 (4)	3504 (3)	C21	10033 (5)	6055 (4)	2229 (3)
C5	7858 (5)	5715 (4)	4060 (3)	C22	10107 (6)	5083 (4)	1884 (4)
C6	7207 (5)	6687 (4)	4058 (3)	C23	10975 (7)	4863 (5)	1291 (5)
C7	9515 (5)	7975 (4)	4667 (4)	C24	11753 (7)	5634 (6)	1025 (5)
C8	5620 (5)	5100 (4)	2569 (4)	C25	11679 (6)	6591 (6)	1353 (5)
C9	5594 (6)	7094 (4)	2221 (4)	C26	10812 (5)	6822 (4)	1949 (4)

Tab. 6. Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) von 3a

Cr-S	2.88	Cr-C8-O1	176.5 (5)
Cr-C8	1.823 (6)	Cr-C9-O2	177.7 (5)
Cr-C9	1.838 (5)	Cr-C10-O3	175.2 (5)
Cr-C10	1.835 (5)	C2-S-C6	94.6 (2)
Cr-C2	2.210 (5)	C7-S-C2	107.6 (2)
Cr-C3	2.210 (5)	C7-S-C6	107.0 (3)
Cr-C4	2.214 (4)	S-C2-C3	121.1 (4)
Cr-C5	2.190 (4)	C2-C3-C4	119.4 (4)
Cr-C6	2.199 (5)	C2-C3-C21	119.4 (4)
S-C2	1.743 (5)	C4-C3-C21	121.3 (4)
S-C6	1.740 (6)	C3-C4-C5	123.1 (4)
S-C7	1.793 (5)	C4-C5-C6	120.5 (5)
O1-C8	1.161 (7)	C4-C5-C11	120.1 (4)
O2-C9	1.156 (7)	C6-C5-C11	119.3 (4)
O3-C10	1.165 (7)	C5-C6-S	120.7 (4)
C2-C3	1.428 (7)	C8-Cr-C9	91.6 (2)
C3-C4	1.407 (7)	C8-Cr-C10	82.3 (2)
C3-C21	1.489 (7)	C9-Cr-C10	92.7 (2)
C4-C5	1.416 (7)	C11-C16 (Phenyl) av.	120.0 (6)
C5-C6	1.407 (7)	C21-C26 (Phenyl) av.	120.0 (6)
C5-C11	1.500 (7)		
C11-C16 (Phenyl) av.	1.378 (9)		
C21-C26 (Phenyl) av.	1.376 (9)		

Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**

9 (91.2°) deutlich aufgeweitet, während er im Vergleich zum entsprechenden Winkel in **7** (98.2°) zusammengedrückt ist. Der Interplanarwinkel zwischen der Ebene durch die fünf Ring-C-Atome und derjenigen durch die Atome C2–S–C6 beträgt in **3a** 141° . Während sich die Metall-Ring-Kohlenstoffabstände wie auch die C–C-Abstände im π -gebundenen Ring und die Cr–C(CO)-Abstände in **3a**, **7** und **9** nur unbedeutend unterscheiden, sind die Abstände S–C(Ring) (1.742 (5) Å) und S–C(Methyl) (1.793 (5) Å) in **3a** gegenüber denen in **7** (1.713 (2) bzw. 1.771 (2) Å) aufgeweitet. In **9** mit formal vierwertigem Schwefel wird ein vergleichbar großer S–C(Ring)-Abstand (1.750 (4) Å) angetroffen. Das Chromatom in **3a** ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert, wobei die Richtungsvektoren der Cr–CO-Gruppen zur vermutlich höchsten Elektronendichte im π -System weisen. Aufgrund der spektroskopischen Analogie von **3a**, **4a** und **5a** postulieren wir für alle drei Komplexe die *anti*-Konfiguration.

Der Autor (L. W.) dankt Herrn Prof. Dr. G. Schmid für die Unterstützung dieser Arbeit mit Rat und wertvollen Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Synthese aller hier neu dargestellten Komplexe erfolgte unter N_2 -Schutzgas in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. Das benutzte Kieselgel 60 (0.200–0.063, Merck) wurde 2 h bei 0.1 Torr von anhaftendem O_2 befreit und mit N_2 beladen. Tri(acetonitril)tricarbonschrom¹³⁾, Tricarbons(cycloheptatrien)molybdän¹⁴⁾ und -wolfram¹⁵⁾ wie auch 1-Methyl-3,5-diphenyl-2*H*-thiinium-tetrafluorborat⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Folgende Reagentien wurden käuflich erworben und vor Gebrauch frisch destilliert: Methyljodid, Allylbromid, Benzylbromid, Trimethylchlorosilan und Trimethylchlorgerman. Ebenso wurden Kalium-*tert*-butylat, Triethyloxonium-tetrafluorborat und die Hexanlösung von *tert*-Butyllithium im Handel bezogen. – IR-Spektren: Perkin Elmer 457. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60 und Varian XL 200. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Apparat Electrothermal der Fa. Brand, unkorrigiert. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

1-Ethyl-3,5-diphenyl-2H-thiinium-tetrafluorborat (2b): Eine Lösung von 1.370 g (5.47 mmol) 3,5-Diphenyl-2*H*-thiopyran und 1.027 g (5.41 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 30 ml CH_2Cl_2 wird 20 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Mit 60 ml Ether wird anschließend ein hellgelber Feststoff ausgefällt. Dieser wird abgefrittet und mit Ether (2 × 50 ml) gewaschen. Nochmaliges Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether liefert 1.764 g hellgelbes **2b** (89.0%, bez. auf $(Et_3O)BF_4$), Schmp. 110–112°C. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.44 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.47, 3.57 (ABX, J_{AB} = 13, J_{AX} = J_{BX} = 7.5 Hz; 2H, CH_2CH_3), 4.41, 4.79 (AB, J_{AB} = 18 Hz; 2H, 2-H), 6.63 (s, 1H, 6-H), 7.08 (d, J = 2 Hz; 1H, 4-H), 7.44–7.61 (m, 10H, Ph).

$C_{19}H_{18}BF_4S$ (366.2) Ber. C 62.31 H 5.23 S 8.76

Gef. C 62.09 H 5.13 S 9.29 Molmasse 360 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbonsyl(1-methyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)chrom(0) (3a): Zu einem Gemisch von 1.011 g (3.90 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$, 1.057 g (3.00 mmol) **2a** und 0.337 g (3.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden bei 20°C 30 ml trockenes DMSO pipettiert, und die entstandene tiefrote Lösung wird 1.5 h bei 20°C gerührt. Anschließend werden DMSO und flüchtige Bestandteile bei 0.1 Torr abkondensiert. Das zurückbleibende Öl wird in 30 ml $CHCl_3$ aufgenommen, die rotbraune Suspension über eine 10 cm hohe Schicht von Kieselgel gefiltert und solange mit $CHCl_3$ nachgespült, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Das Filtrat wird anschließend auf etwa 50 ml eingeeengt, mit ca. 30 ml Methylcyclohexan versetzt und auf ca. 20 ml eingeeengt. Hierbei fällt ein tiefroter Feststoff aus, dessen Fällung durch Zugabe von 10 ml Petrolether vervollständigt wird. Abfritten, Waschen (2 × 20 ml Petrolether) und Trocknen (0.1 Torr, 20°C, 20 min) liefern 0.980 g **3a** (81.6%, bez. auf **2a**), Schmp. 152–154°C. – MS (70 eV, 180°C): m/e = 400 (M^+), 372 ($M^+ - CO$), 344 ($M^+ - 2CO$), 316 ($M^+ - 3CO$), 300 ($M^+ - 3CO, -CH_3, -H$), 269 ($Ph_2C_5H_3Cr^+$), 217 ($Ph_2C_5H_3^+$), 52 (Cr^+), 28 (CO^+).

$C_{21}H_{16}CrO_3S$ (400.4) Ber. C 62.99 H 4.03 Cr 12.99 S 8.01

Gef. C 63.26 H 3.98 Cr 13.07 S 7.45

Molmasse 381 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbonsyl(1-ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)chrom(0) (3b)

a) Analog zur Darstellung von **3a** werden aus 1.011 g (3.90 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$, 1.099 g (3.00 mmol) **2b** und 0.337 g (3.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat 0.871 g rotbraunes **3b** (70.1%, bez. auf **2b**) gewonnen. Schmp. 156–158°C.

b) 0.271 g (0.68 mmol) **3a** werden in 10 ml THF bei –70°C mit 0.47 ml 1.45 N- C_4H_9Li (0.68 mmol) unter Farbaufhellung metalliert. Nach 5 min werden zu der Lösung ca. 10 ml CH_3I rasch

pipettiert, und unter Rühren wird auf 20 °C erwärmt. Nach Einengen zur Trockene wird analog zur Darstellung von **3a** weiter aufgearbeitet, wobei 0.177 g **3b** (62.8%) isoliert werden.

MS (70 eV, 120 °C): $m/e = 414 (M^+)$, $386 (M^+ - CO)$, $358 (M^+ - 2CO)$, $330 (M^+ - 3CO)$, $302 (M^+ - 3CO, - C_2H_4)$, $278 (Ph_2C_5H_3SC_2H_3^+)$, $269 (Ph_2C_5H_3Cr^+)$, $249 (Ph_2C_5H_3S^+)$, $217 (Ph_2C_5H_3^+)$, $52 (Cr^+)$, $28 (CO^+)$.

$C_{22}H_{18}CrO_3S$ (414.4) Ber. C 63.76 H 4.38 Cr 12.55 S 7.74
Gef. C 63.84 H 4.37 Cr 12.49 S 7.71
Molmasse 418 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-[1-(3-Butenyl)-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzo]tricarbo[n]ylchrom(0) (**3d**): 0.797 g (1.99 mmol) **3a** werden in 20 ml THF bei -70 °C mit 1.37 ml 1.45 N t-C₄H₉Li metalliert, und die Lösung wird nach 5 min bei dieser Temp. mit ca. 3 ml Allylbromid versetzt. Es wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt, Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden abkondensiert, und der rotbraune ölige Rückstand wird analog zur Darstellung von **3a** aufgearbeitet. Ausb. 0.648 g tiefrotes **3d** (73.9%), Schmp. 142–144 °C. – MS (70 eV, 135 °C): $m/e = 440 (M^+)$, $412 (M^+ - CO)$, $384 (M^+ - 2CO)$, $383 (M^+ - 2CO, - H)$, $356 (M^+ - 3CO)$, $300 (M^+ - 3CO, - C_4H_8)$, $269 (Ph_2C_5H_3Cr^+)$, $250 (Ph_2C_5H_4S^+)$, $249 (Ph_2C_5H_3S^+)$, $52 (Cr^+)$.

$C_{24}H_{20}CrO_3S$ (440.5) Ber. C 65.44 H 4.58 Cr 11.80 S 7.28
Gef. C 65.25 H 4.59 Cr 11.57 S 7.28
Molmasse 443 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbo[n]yl[3,5-diphenyl-1-(2-phenylethyl)- λ^4 -thiabenzo]chrom(0) (**3e**): 0.320 g (0.80 mmol) **3a** werden in 20 ml THF bei -70 °C mit 0.55 ml 1.45 N t-C₄H₉Li metalliert, und die Lösung wird nach 5 min bei dieser Temp. mit ca. 3 ml Benzylbromid versetzt. Es wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt, zur Trockene eingengt und der Rückstand wie oben aufgearbeitet. Es werden 0.299 g tiefrotes **3e** (76.2%) vom Schmp. 130–132 °C isoliert. – MS (70 eV, 280 °C): $m/e = 490 (M^+)$, $434 (M^+ - 2CO)$, $406 (M^+ - 3CO)$, $405 (M^+ - 3CO, - H)$, $354 (Ph_2C_5H_3Cr(CO)_3H^+)$, $325 (Ph_2C_5H_3Cr(CO)_2^+)$, $298 (Ph_2C_5H_3Cr(CO)H^+)$, $297 (Ph_2C_5H_3Cr(CO)^+)$, $269 (Ph_2C_5H_3Cr^+)$, $250 (Ph_2C_5H_4S^+)$, $249 (Ph_2C_5H_3S^+)$, $218 (Ph_2C_5H_4^+)$, $217 (Ph_2C_5H_3^+)$, $91 (PhCH_2^+)$, $52 (Cr^+)$, $28 (CO^+)$.

$C_{28}H_{22}CrO_3S$ (490.5) Ber. C 68.56 H 4.52 Cr 10.60 S 6.54
Gef. C 68.41 H 4.48 Cr 10.28 S 6.62
Molmasse 499 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbo[n]yl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylsilyl)methyl]- λ^4 -thiabenzo]chrom(0) (**3f**): 0.248 g (0.62 mmol) **3a** werden in 20 ml THF bei -70 °C mit 0.43 ml 1.45 N t-C₄H₉Li metalliert und auf die Lösung bei -196 °C ca. 5 ml Me₃SiCl kondensiert. Hiernach wird auf -70 °C erwärmt und die Reaktionslösung 30 min bei dieser Temp. gerührt, bevor sie langsam auf Raumtemp. erwärmt wird. Dann wird zur Trockene eingengt und der Rückstand wie beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0.158 g (53.9%) tiefrotes **3f**, Schmp. 152–153 °C. – MS (70 eV, 120 °C): $m/e = 472 (M^+)$, $416 (M^+ - 2CO)$, $388 (M^+ - 3CO)$, $373 (M^+ - 3CO, - CH_3)$, $359 (M^+ - 3CO, - CH_3, - CH_2)$, $343 (M^+ - 3CO, - 3CH_3)$, $300 (M^+ - 3CO, - CH_2SiMe_3, - H)$, $269 (Ph_2C_5H_3Cr^+)$, $217 (Ph_2C_5H_3^+)$, $73 (SiMe_3^+)$, $52 (Cr^+)$, $28 (CO^+)$.

$C_{24}H_{24}CrO_3SSi$ (472.6) Ber. C 61.00 H 5.12 Cr 11.00 S 6.78
Gef. C 60.20 H 5.08 Cr 10.47 S 6.82
Molmasse 462 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbo[n]yl[3,5-diphenyl-1-[(trimethylgermyl)methyl]- λ^4 -thiabenzo]chrom(0) (**3g**): 0.293 g (0.73 mmol) **3a** werden in 20 ml THF bei -70 °C mit 0.50 ml 1.45 N t-C₄H₉Li metalliert und nach 5 min mit 0.139 g (0.92 mmol) Me₃GeCl versetzt. Daraufhin wird langsam auf Raum-

temp. erwärmt und anschließend zur Trockene eingengt. Der rote Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, abgefrittet und das Filtrat mit 15 ml Methylcyclohexan versehen. Beim langsamen Einengen i. Vak. bildet sich ein heller Niederschlag, der abgefrittet wird. Beim weiteren Einengen des Filtrats fällt feinkristallines rotbraunes **3g** aus, das abgefrittet, mit Petrolether (2×20 ml) gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet wird. Ausb. 0.159 g (42.1%), Schmp. 136°C . – MS (70 eV, 130°C): $m/e = 518$ (M^+ , bez. auf ^{74}Ge), 462 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 434 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 419 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{CH}_3$), 404 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -2\text{CH}_3$), 389 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -3\text{CH}_3$), 300 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{CH}_2\text{GeMe}_3, -\text{H}$), 269 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Cr}^+$), 217 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3^+$), 119 (GeMe_3^+), 52 (Cr^+), 28 (CO^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{CrGeO}_3\text{S}$ (517.1) Ber. C 55.75 H 4.68 Cr 10.06 S 6.20
Gef. C 56.03 H 4.80 Cr 9.86 S 5.86
Molmasse 510 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)molybdän(0) (**4a**): 0.900 g (3.30 mmol) (C_7H_8)Mo(CO) $_3$, 1.057 g (3.00 mmol) **2a** und 0.337 g (3.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden bei Raumtemp. in 30 ml DMSO gelöst und 2.5 h gerührt. Die rotviolette Lösung wird bei 0.1 Torr zur Trockene eingengt und der rote ölige Rückstand mit Benzol (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden durch Abfritten geklärt und auf ca. 10 ml eingengt. Mit 20 ml Petrolether wird ein tiefrotes Öl ausgefällt, die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand durch Rühren in 30 ml Petrolether verfestigt. Das abgefrittete Rohprodukt wird zweimal aus Benzol/Petrolether umgefällt, wobei 0.554 g tiefrotes kristallines **4a** (41.6%), vom Schmp. 169°C (Zers.) anfallen. – MS (70 eV, 150°C): $m/e = 444$ (M^+ , bez. auf ^{96}Mo), 429 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 416 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 401 ($\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{CH}_3$), 388 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 373 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}, -\text{CH}_3$), 360 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 345 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{CH}_3$), 313 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Mo}^+$), 250 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{S}^+$), 249 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{S}^+$), 217 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3^+$), 96 ($^{96}\text{Mo}^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{MoO}_3\text{S}$ (444.4) Ber. C 56.76 H 3.63 S 7.22
Gef. C 55.34 H 3.61 S 7.14 Molmasse 436 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)molybdän(0) (**4b**)

a) In Analogie zur Darstellung von **4a** werden aus 0.680 g (2.50 mmol) (C_7H_8)Mo(CO) $_3$, 0.732 g (2.00 mmol) **2b** und 0.224 g (2.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat in ca. 10 ml DMSO 0.138 g (15.1%) tiefrotes **4b** vom Schmp. $164 - 168^\circ\text{C}$ isoliert.

b) 0.692 g (1.56 mmol) **4a** werden in 20 ml THF bei -70°C mit 1.08 ml 1.45 N t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ metalliert und nach 5 min mit ca. 10 ml CH_3I versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemp. wird zur Trockene eingengt und der rote ölige Rückstand analog zur Darstellung von **4a** aufgearbeitet, wobei 0.315 g (44.0%) **4b** gewonnen werden. – MS (70 eV, 160°C): $m/e = 458$ (M^+ , bez. auf ^{96}Mo), 430 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 402 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 374 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 345 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}, -\text{Et}$), 313 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Mo}^+$), 249 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{S}^+$), 218 ($\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_4^+$), 28 (CO^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{MoO}_3\text{S}$ (458.4) Ber. C 57.64 H 3.96 Mo 20.93 S 6.99
Gef. C 57.40 H 4.05 Mo 20.93 S 6.99
Molmasse 474 (osmometr. in CH_2Cl_2)

anti-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)wolfram(0) (**5a**): In Analogie zur Darstellung von **4a** werden aus 0.361 g (1.00 mmol) (C_7H_8)W(CO) $_3$, 0.352 g (1.00 mmol) **2a** und 0.112 g (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml DMSO 0.316 g (59.4%) rotes kristallines **5a** gewonnen. Schmp. 132°C (Zers.). – MS (70 eV, 150°C): $m/e = 532$ (M^+ , bez. auf ^{184}W), 517 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 504 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 489 ($\text{M}^+ - \text{CO}, -\text{CH}_3$), 476 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 457 ($\text{M}^+ - \text{CO}$,

–CH₃, –S), 448 (M⁺ – 3CO), 429 (M⁺ – 2CO, –CH₃, –S), 401 (Ph₂C₅H₃W⁺), 250 (Ph₂C₅H₄S⁺), 249 (Ph₂C₅H₃S⁺), 217 (Ph₂C₅H₃⁺), 28 (CO⁺).

C₂₁H₁₆O₃SW (532.3) Ber. C 47.39 H 3.03 S 6.02

Gef. C 47.49 H 3.05 S 5.98 Molmasse 532 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

anti-Tricarbonyl(1-ethyl-3,5-diphenyl-λ⁴-thiabenzo)l wolfram(0) (5b)

a) In Analogie zur Darstellung von **4a** werden aus 0.361 g (1.00 mmol) (C₇H₈)W(CO)₃, 0.366 g (1.00 mmol) **2b** und 0.112 g (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml DMSO 0.164 g tiefrotes **5b** (30.0%) vom Schmp. 135 – 139°C (Zers.) gewonnen.

b) 0.421 g (0.79 mmol) **5a** werden in 20 ml THF bei –70°C mit 0.54 ml 1.45 N t-C₄H₉Li metalliert und nach 5 min mit ca. 10 ml CH₃I versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. und Einengen zur Trockene wird der ölige tiefrote Rückstand analog zur Darstellung von **4a** aufgearbeitet, wobei 0.277 g (76.8%) **5b** erhalten werden. – MS (70 eV, 80°C): *m/e* = 546 (M⁺, bez. auf ¹⁸⁴W), 531 (M⁺ – CH₃), 518 (M⁺ – CO), 490 (M⁺ – 2CO), 489 (M⁺ – 2CO, –H oder M⁺ – CO, –Et), 462 (M⁺ – 3CO), 461 (M⁺ – 3CO, –H oder M⁺ – 2CO, –Et), 401 (Ph₂C₅H₃W⁺), 217 (Ph₂C₅H₃⁺), 29 (Et⁺).

C₂₂H₁₈O₃SW (546.3) Ber. C 48.37 H 3.32 S 5.87 W 33.65

Gef. C 48.08 H 3.42 S 5.80 W 33.80

Molmasse 531 (osmometr. in CH₂Cl₂)

- 1) XII. Mitteil.: L. Weber und D. Wewers, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2) Röntgenstrukturanalyse.
- 3) G. Suld und C. C. Price, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1770 (1961); **84**, 2090, 2094 (1962); C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran und M. Polk, ebenda **85**, 2278 (1963); M. Polk, M. Siskin und C. C. Price, ebenda **91**, 1206 (1969); C. C. Price und D. H. Follweiler, J. Org. Chem. **34**, 3202 (1969).
- 4) B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler jr. und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2718 (1975).
- 5) A. G. Hortmann, R. L. Harris und J. A. Miles, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6119 (1974).
- 6) F. Bernardi, N. D. Epiotis, S. Shaik und K. Mislow, Tetrahedron **33**, 3061 (1977).
- 7) Über einen Teil dieser Arbeit wurde bereits berichtet: L. Weber, Angew. Chem. **93**, 304 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 297 (1981).
- 8) L. Weber, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **111**, 1709 (1978).
- 9) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- 10) L. Weber, Chem. Ber. **112**, 3828 (1979).
- 11) R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).
- 12) Zur Molekülstruktur von 1-Benzoyl-2-methyl-2-λ⁴-thianaphthalin siehe M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, K. Narita, H. Takayanagi, H. Ogura und Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. **1979**, 4315.
- 13) D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).
- 14) J. J. Eisch und R. B. King, Organomet. Synth. **1**, 125 (1965).
- 15) A. Salzer und H. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 88 (1975).

[348/81]