

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XV¹⁾

Synthese von 2*H*-Thiopyranchromkomplexen aus Tetraethylammonium-tricarbonyl(η^5 -3,5-diphenyl-1-thiacyclohexadienyl-1-oxid)chromat und harten Elektrophilen

Lothar Weber* und Roland Boese²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 10. Mai 1982

Bei der Reaktion von Tetraethylammonium-tricarbonyl(η^5 -3,5-diphenyl-1-thiacyclohexadienyl-1-oxid)chromat (**2a**) mit Fluorsulfonsäure-methylester bzw. *N*-Sulfinyldimethylimmonium-tetrafluorborat werden statt der erwarteten λ^4 -Thiabenzolkomplexe **3** und **8** die dazu isomeren 2*H*-Thiopyranchromkomplexe **4** und **9** isoliert. Die Molekülstruktur von **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XV¹⁾

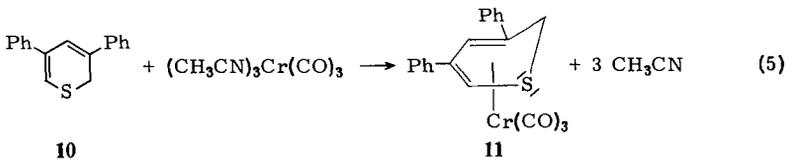
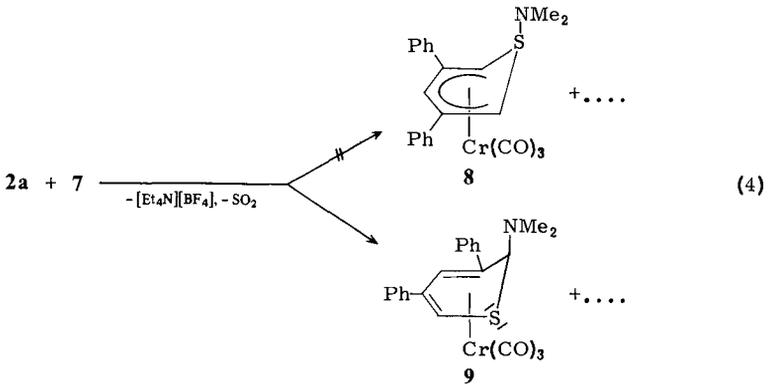
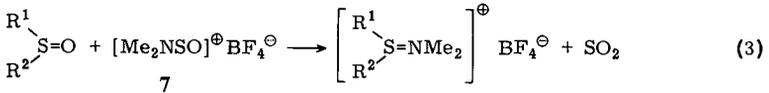
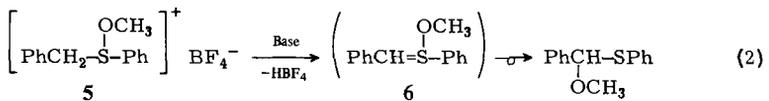
Synthesis of 2*H*-Thiopyran Chromium Complexes from Tetraethylammonium Tricarbonyl- (η^5 -3,5-diphenyl-1-thiacyclohexadienyl 1-oxide)chromate and Hard Electrophiles

The reactions of tetraethylammonium tricarbonyl(η^5 -3,5-diphenyl-1-thiacyclohexadienyl 1-oxide)chromate (**2a**) with methyl fluorosulfonate and *N*-sulfinyldimethylimmonium tetrafluoroborate, respectively, yield the 2*H*-thiopyran complexes **4** and **9** instead of the expected λ^4 -thiabenzene complexes **3** and **8**. The molecular structure of **9** was elucidated by X-ray analysis.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese der stabilen λ^4 -Thiabenzol-Übergangsmetallkomplexe **1** durch Abfangreaktion der thermolabilen Ringliganden³⁾. Da dieses Verfahren empfindlich von der Existenzfähigkeit der Heterocyklen abhängt⁴⁾, haben wir nach Verfahren zur Erzeugung des gewünschten Ringsystems in der schützenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gesucht. Als Ausgangsmaterialien erschienen uns hierfür die anionischen η^5 -3,5-Diphenyl-1-thiacyclohexadienyl-1-oxid-Komplexe **2a–c** geeignet⁵⁾.

CH₃OSO₂F als hartes Alkylierungsmittel^{6,7)} sollte **2** bevorzugt am harten Sulfoxid-sauerstoff unter Bildung des λ^4 -Thiabenzolkomplexes **3** angreifen (Gleichung 1).

Aus der Umsetzung von **2a** mit einem geringen Überschuß an CH₃OSO₂F in CH₂Cl₂ läßt sich ein rotbrauner kristalliner Feststoff isolieren, dessen analytische Zusammensetzung mit der von **3** vereinbar ist. Jedoch aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe unten) muß der Verbindung die Struktur des zu **3** isomeren 2*H*-Thiopyranchromkomplexes **4** zugeordnet werden. Offensichtlich erleidet der Komplex **3** eine rasche [1,2]-Verschiebung, denn **3** ließ sich auch spektroskopisch nicht nachweisen.



Spektren

Die drei Tricarbonyl(2*H*-thiopyran)chromkomplexe **4**, **9** und **11** zeigen in den *IR-Spektren* in CH₂Cl₂-Lösung drei starke ν(CO)-Banden (Tab. 1). Die Lage der kürzestwelligsten ν(CO)-Banden (**4**: 1974 cm⁻¹, **9** und **11**: 1967 cm⁻¹) deutet auf ein σ-Donor/π-Akzeptorverhältnis des Ringliganden hin, das mit dem der sehr elektronenreichen λ⁴-Thiabenzolliganden in Komplexen wie **1** unvereinbar ist [ν(CO): 1952 cm⁻¹ (M = Cr, R = Me, Et)]³.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen von **4**, **9** und **11** in cm⁻¹

Verbindung	ν(CO)	Lösungsmittel
4	1970 sst, 1905 st, 1862 st	Nujol
4	1974 sst, 1912 st, 1872 st	CH ₂ Cl ₂
9	1957 sst, 1897 st, 1853 st	Nujol
9	1967 sst, 1902 st, 1862 st	CH ₂ Cl ₂
11	1957 sst, 1895 st, 1860 st, 1831 st	Nujol
11	1967 sst, 1906 st, 1862 st	CH ₂ Cl ₂

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **4** und **9** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (Tab. 2) zeigen neben Singulett für die Protonen der Methoxy- bzw. Dimethylaminogruppe und den Multiplets für die Phenylprotonen drei Singulett im Verhältnis 1 : 1 : 1 für die Ringprotonen. Dies gilt als Hinweis dafür, daß das Molekül eine geringere Lokalsymmetrie als die der Punktgruppe C_s besitzt. Das Signal des äquatorialen 2-H erscheint in **4** wie in **9** bei 5.29 ppm, während die olefinischen Protonen 4- und 6-H bei 6.30 bis 6.50 ppm auftreten.

In **11** absorbieren die olefinischen Ringprotonen bei vergleichbarem Feld, die geminalen Methylenprotonen an C-2 treten dagegen als zwei Dubletts bei 3.50 und 4.03 ppm ($J = 13$ Hz) auf. Die olefinischen Protonen des Thiopyrans **10** erfahren durch die Komplexierung Hochfeldverschiebungen von 0.31 bzw. 0.46 ppm, wohingegen das Singulett der Methylenprotonen des freien Ringes im Komplex in ein AX-System aufgespalten wird. A- und X-Teil werden dabei um jeweils 0.27 ppm hochfeld- bzw. tieffeldverschoben.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR-Resonanzen}$ von **4**, **9**, **10** und **11**^{a)}

Verbindung	δ 2-H	δ 4-, 6-H	δ Ph (m, 10 H)	Sonstiges
4	5.29 (s, 1H)	6.32 (s, 1H) 6.48 (s, 1H)	7.25 – 7.90	3.34 (s, 3H, OCH_3)
9	5.29 (s, 1H)	6.39 (s, 1H) 6.50 (s, 1H)	7.19 – 7.89	2.26 (s, 6H, NCH_3)
10	3.76 (s, 2H)	6.76 (s, 1H) 6.82 (s, 1H)	7.30 – 7.61	
11	3.50 (d, $J = 13$, 1H) 4.03 (d, $J = 13$, 1H)	6.30 (s, 1H) 6.51 (s, 1H)	7.25 – 7.96	

^{a)} In ppm, TMS intern, J in Hz, $[\text{D}_6]\text{Aceton-Lösung}$.

Röntgenstrukturanalyse von **9**^{*)}

Zur Kenntnis der exakten Geometrie und Koordinationsweise des Liganden wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **9** durchgeführt. Die dazu benötigten Kristalle wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan-Lösungen}$ gezüchtet.

Ein Kristall der Abmessungen $0.1 \times 0.12 \times 0.02$ mm wurde in einer Glaskapillare unter Schutzgas eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1145.3(8)$ pm; $b = 1296.5(8)$ pm; $c = 1387.6(9)$ pm; $\beta = 99.99(5)^\circ$, $V = 2.029(2) \cdot 10^9$ pm³; $Z = 4$, $F(000) = 887.9$; $\mu = 6.69$ cm⁻¹ (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator); $D_{\text{ber}} = 1.41$ g/cm³; Anzahl der gemessenen, unabhängigen Reflexe = 3424, davon 1945 beobachtet ($F/\sigma_F \geq 2.5$); Meßbereich in $2\Theta = 3 - 50$; empirische Absorptionskorrektur. Die Lösung der Struktur nach Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgten auf einer NOVA 3/12 (Data General) mit den SHELXTL-Programmen. Die Phenylringe einschließlich der Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen verfeinert, die Lageparameter der Wasserstoff-

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50223, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

atome am Heterocyclus konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Alle Wasserstoffatome erhielten den gleichen isotropen Temperaturfaktor von $U = 0.08$, der nicht variiert wurde. Die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode erbrachte einen R -Wert von 0.064 und einen R_w -Wert von 0.047. $R = \sum |(F_o - F_c)| / \sum (F_o)$, $R_w = \sum [|(F_o - F_c)| / \sigma_F] / \sum (F_o - \sigma_F)$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.61 \cdot 10^6 e/\text{pm}^3$.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ von **9** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C ₁	0.84554(11)	0.14547(10)	0.44659(9)	0.0417(8)	0.0431(8)	0.0447(8)	0.0014(9)	0.0115(6)	0.0012(9)
S	0.8593(2)	0.0142(2)	0.3270(2)	0.055(2)	0.039(1)	0.051(2)	0.003(1)	0.016(1)	0.008(1)
N	0.8773(6)	0.1166(5)	0.1496(5)	0.064(5)	0.057(6)	0.042(5)	-0.007(4)	0.015(4)	0.010(4)
C(2)	0.9111(6)	0.1219(5)	0.2516(6)	0.042(5)	0.047(6)	0.039(5)	0.006(5)	0.011(4)	0.006(4)
C(3)	0.8760(6)	0.2224(6)	0.2982(5)	0.046(5)	0.045(6)	0.031(5)	-0.005(5)	0.010(4)	0.003(4)
C(4)	0.7627(6)	0.2378(5)	0.3189(5)	0.043(5)	0.033(5)	0.048(5)	0.002(4)	0.018(4)	-0.006(4)
C(5)	0.6830(6)	0.1573(6)	0.3365(5)	0.039(5)	0.045(5)	0.029(4)	0.002(5)	0.006(4)	0.003(4)
C(6)	0.7189(7)	0.0558(6)	0.3446(6)	0.035(5)	0.040(5)	0.043(5)	-0.003(5)	0.005(4)	-0.001(4)
C(7)	0.7528(8)	0.1148(7)	0.1076(6)	0.116(9)	0.074(8)	0.040(6)	-0.008(6)	-0.001(6)	0.000(8)
C(7)A	0.9446(9)	0.0423(8)	0.1032(7)	0.126(10)	0.094(9)	0.064(7)	-0.004(7)	0.038(7)	0.037(8)
C(8)	1.0047(8)	0.1718(6)	0.4911(6)	0.051(6)	0.043(6)	0.049(6)	0.002(5)	0.002(5)	-0.005(5)
C(9)	0.8010(6)	0.2488(5)	0.5239(5)	0.053(6)	0.039(6)	0.054(6)	0.000(5)	0.009(5)	0.006(5)
C(10)	0.8410(6)	0.0582(5)	0.5513(5)	0.038(5)	0.043(5)	0.045(5)	0.002(5)	0.012(4)	0.014(4)
C(11)	0.5601(5)	0.1860(4)	0.3521(3)	0.036(5)	0.035(5)	0.039(5)	-0.004(4)	0.002(4)	-0.007(4)
C(12)	0.5106(5)	0.1422(4)	0.4276(3)	0.048(6)	0.059(6)	0.042(5)	0.008(5)	0.014(4)	-0.004(5)
C(13)	0.3959(5)	0.1688(4)	0.4394(3)	0.042(6)	0.094(8)	0.059(6)	0.001(6)	0.012(5)	-0.003(6)
C(14)	0.3307(5)	0.2393(4)	0.3757(3)	0.044(6)	0.084(8)	0.060(7)	-0.015(6)	0.011(6)	0.001(6)
C(15)	0.3801(5)	0.2832(4)	0.3002(3)	0.042(6)	0.065(7)	0.071(7)	0.014(6)	0.009(5)	0.018(5)
C(16)	0.4948(5)	0.2565(4)	0.2884(3)	0.040(6)	0.057(6)	0.057(6)	0.004(5)	0.014(5)	0.009(5)
C(21)	0.9563(4)	0.3134(5)	0.2922(3)	0.036(5)	0.036(5)	0.042(6)	0.008(4)	0.010(4)	0.009(4)
C(22)	0.9641(4)	0.3914(5)	0.3623(3)	0.071(7)	0.046(6)	0.055(6)	0.000(5)	0.021(5)	-0.008(5)
C(23)	1.0372(4)	0.4764(5)	0.3567(3)	0.063(7)	0.049(7)	0.072(7)	0.006(6)	0.013(6)	-0.002(6)
C(24)	1.1025(4)	0.4835(5)	0.2810(3)	0.036(6)	0.063(7)	0.080(7)	0.017(7)	0.005(5)	-0.003(5)
C(25)	1.0947(4)	0.4056(5)	0.2108(3)	0.038(6)	0.061(7)	0.066(7)	0.006(6)	0.020(5)	-0.010(5)
C(26)	1.0216(4)	0.3205(5)	0.2164(3)	0.041(6)	0.057(7)	0.059(6)	0.008(5)	0.011(5)	0.005(5)
O(1)	1.1037(4)	0.1887(4)	0.5174(4)	0.054(4)	0.084(5)	0.094(5)	0.011(4)	-0.002(4)	-0.020(4)
O(2)	0.7652(5)	0.3114(4)	0.5687(4)	0.102(5)	0.067(4)	0.080(4)	-0.023(4)	0.026(4)	0.018(4)
O(3)	0.8403(4)	0.0092(4)	0.6202(4)	0.068(4)	0.069(4)	0.055(3)	0.025(4)	0.026(3)	0.014(4)
H(2)	1.0082(50)	0.1130(49)	0.2604(42)						
H(4)	0.7459(52)	0.3129(49)	0.3283(43)						
H(6)	0.6697(51)	-0.0006(51)	0.3611(44)						
H(7)A1	0.9352(9)	0.0682(8)	0.0375(7)						
H(7)A2	0.9112(9)	-0.0257(8)	0.1026(7)						
H(7)A3	1.0274(9)	0.0396(8)	0.1309(7)						
H(12)	0.5556(5)	0.0937(4)	0.4714(3)						
H(13)	0.3619(5)	0.1387(4)	0.4913(3)						
H(14)	0.2517(5)	0.2577(4)	0.3838(3)						
H(15)	0.3352(5)	0.3317(4)	0.2564(3)						
H(16)	0.5288(5)	0.2867(4)	0.2365(3)						
H(22)	0.9192(4)	0.3865(5)	0.4145(3)						
H(23)	1.0426(4)	0.5300(5)	0.4050(3)						
H(24)	1.1529(4)	0.5421(5)	0.2771(3)						
H(25)	1.1397(4)	0.4105(5)	0.1587(3)						
H(26)	1.0162(4)	0.2669(5)	0.1682(3)						
H(7)1	0.7123(8)	0.1751(7)	0.1245(6)						
H(7)2	0.7159(8)	0.0543(7)	0.1286(6)						
H(7)3	0.7489(8)	0.1124(7)	0.0380(6)						

Die Atomkoordinaten sind der Tab. 3 zu entnehmen, während in Tab. 4 die gefundenen Bindungsabstände und Winkel wiedergegeben sind. In der monoklinen Elementarzelle der Verbindung befinden sich vier Moleküle, die ihrerseits zwei Enantiomerenpaare darstellen. Der Strukturanalyse (Abb. 1) ist zweifelsfrei zu entnehmen, daß der

Tab. 4. Bindungsabstände und Winkel von 9

Abstände (pm)		Winkel [°]	
Cr - S	240.2(2)	Cr - C(8) - O(1)	179.0(7)
Cr - C(8)	185.2(8)	Cr - C(9) - O(2)	175.1(6)
Cr - C(9)	184.2(8)	Cr - C(10) - O(3)	175.7(6)
Cr - C(10)	184.9(8)	C(2) - S - C(6)	103.4(3)
[Cr - C(2)]	294.6	S - C(2) - C(3)	105.2(5)
Cr - C(3)	236.8(7)	S - C(2) - N	117.5(5)
Cr - C(4)	221.1(7)	N - C(2) - C(3)	114.8(6)
Cr - C(5)	219.9(6)	C(2) - C(3) - C(4)	122.0(6)
Cr - C(6)	217.9(7)	C(2) - C(3) - C(21)	115.7(6)
S - C(2)	190.2(8)	C(4) - C(3) - C(21)	119.9(6)
S - C(6)	175.4(8)	C(3) - C(4) - C(5)	125.0(6)
O(1) - C(8)	115.1(9)	C(4) - C(5) - C(6)	121.3(6)
O(2) - C(9)	114.1(9)	C(4) - C(5) - C(11)	118.8(6)
O(3) - C(10)	114.9(9)	C(6) - C(5) - C(11)	119.8(6)
C(2) - C(3)	153.9(11)	C(5) - C(6) - S	123.4(6)
C(2) - N	140.2(10)	C(2) - N - C(7)	113.9(6)
C(3) - C(4)	139.2(10)	C(2) - N - C(7A)	119.3(7)
C(3) - C(21)	150.7(9)	C(7) - N - C(7A)	111.9(7)
C(4) - C(5)	143.5(10)	C(8) - Cr - C(9)	91.6(3)
C(5) - C(6)	137.8(10)	C(8) - Cr - C(10)	90.6(3)
C(5) - C(11)	150.8(9)	C(9) - Cr - C(10)	86.5(3)
N - C(7)	145.2(12)	C(11)-C(16)(Phenyl) av.	120.0(0)
H - C(7A)	144.3(11)	C(21)-C(26)(Phenyl) av.	120.0(0)
C(11)-C(16)(Phenyl) av. 139.5(0)			
C(21)-C(26)(Phenyl) av. 139.5(0)			

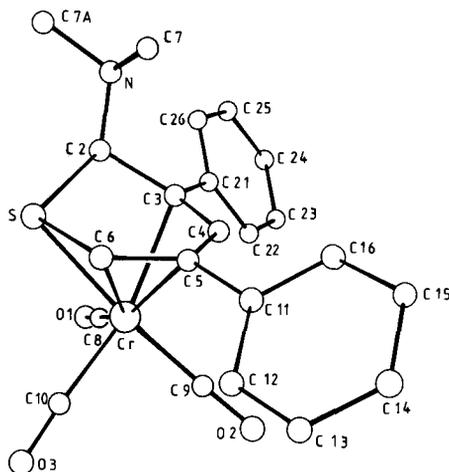


Abb. 1. Molekülstruktur von 9

Ringligand nicht das gewünschte 1-Dimethylamino-3,5-diphenyl-1-thiabenzol ist, sondern dessen Umlagerungsprodukt, das 2-Dimethylamino-3,5-diphenyl-2H-thiopyran. Dieser Heterocyclus ist unsymmetrisch über den Schwefel und die Kohlenstoffatome C(3) bis C(6) an den Tricarbonylchrom-Dreifuß koordiniert. Der Cr–S-Abstand von 240.2(2) pm ist dabei vergleichbar mit dem im Tricarbonyl(2,5-dimethylthiophen)chrom (237.4(4) pm)¹⁶. Das vormalig ylidische Atom C(2) ist nunmehr vierbindig und liegt im Abstand von 69.7 pm über der besten Ebene durch die Atome S, C(3) bis C(6). Diese Ebene schließt mit der Ebene durch S, C(2) und C(3) einen Interplanarwinkel von 138° ein. Der Abstand Cr–C(2) von 294.6 pm schließt jede bindende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen aus. Der Abstand S–C(2) (190.2(8) pm) entspricht einer S–C-Einfachbindung, während S–C(6) (175.4(8) pm) innerhalb der Fehlergrenzen dem Wert im Tricarbonyl(2,5-dimethylthiophen)chrom (av. 174.7(8) pm)¹⁶ entspricht. Die Abstände C(3)–C(4), C(4)–C(5) und C(5)–C(6) zeigen keine signifikanten Unterschiede, jedoch sind sie mit durchschnittlich 140.2(10) pm deutlich kürzer als die Bindung C(2)–C(3) (153.9(11) pm). Die unsymmetrische Verknüpfung des Chromatoms mit den Ringatomen C(3) bis C(6) wird durch den verlängerten Abstand Cr–C(3) (236.8(7) pm) gegenüber den, innerhalb der Fehlergrenzen, gleichen Abständen des Metalls zu C(4), C(5) und C(6) (av. 219.6(7) pm) weiter verdeutlicht. Die Verlängerungen der Richtungsvektoren der Cr–CO-Gruppen weisen auf den Schwefel und die Bindungsmitteln zwischen C(3) und C(4) bzw. C(5) und C(6) hin.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln, wobei CH₂Cl₂ nach *Ratcliffe* et al.¹⁷⁾ vorbehandelt und über Molekularsieb aufbewahrt wurde. Die Verbindungen **2**⁵⁾, **7**¹²⁾ und **10**⁴⁾ wurden nach Literaturangaben bereitet. CH₃OSO₂F wurde im Handel bezogen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Schmelzpunkte: Bestimmungssapparat Elektrothermal der Firma Brand, unkorrigiert.

anti-Tricarbonyl(2-methoxy-3,5-diphenyl-2H-thiopyran)chrom(0) (**4**): 1.763 g (3.31 mmol) **2a** werden zu einer Lösung von 0.424 g (3.71 mmol) CH₃OSO₂F in 50 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemp. gegeben, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Diese wird nach 10 min Rühren bei Raumtemp. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert. Hierbei werden 0.846 g eines hellgelben metallocarbonylfreien Rückstandes erhalten, in dem sich IR-spektroskopisch Et₄N⁺- und SO₃F⁻-Ionen¹⁸⁾ nachweisen lassen. Der Etherextrakt wird auf ca. 15 ml eingengt, tropfenweise mit ca. 100 ml Petrolether versetzt und wiederum auf etwa 50 ml eingengt. Die erhaltene Suspension wird über Nacht bei –15°C aufbewahrt, sodann wird von 0.529 g rotbraunem **4** abgefrittet. Durch Einengen der roten Mutterlauge werden noch weitere 0.034 g **4** erhalten (Ausb. 0.563 g, 40.8%), Schmp. ab 135°C (Zers.). – MS (70 eV, 130°C): *m/e* = 416 (M⁺), 385 (M⁺ – OCH₃), 360 (M⁺ – 2 CO), 332 (M⁺ – 3 CO), 302 [(Ph₂C₃H₄S)Cr]⁺, 269 [(Ph₂C₃H₃)Cr]⁺, 249 (Ph₂C₃H₃S)⁺.

C₂₁H₁₆CrO₄S (416.4) Ber. C 60.70 H 3.86 Cr 12.51 S 7.70

Gef. C 60.32 H 3.89 Cr 12.40 S 7.60 Molmasse 416 (MS)

anti-Tricarbonyl(2-dimethylamino-3,5-diphenyl-2H-thiopyran)chrom(0) (**9**): Zu einer Suspension von 0.431 g (2.41 mmol) **7** in 20 ml CH₂Cl₂ werden bei -70 °C 1.084 g (2.04 mmol) festes **2a** gegeben und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Hierbei entwickelt sich SO₂-Gas. Nach dem Abfrühen wird aus dem tiefroten Filtrat mit 60 ml Ether ein beigefarbener Feststoff (0.687 g) ausgefällt und abfiltriert. In diesem lassen sich IR-spektroskopisch Et₄N⁺- und BF₄⁻-Ionen nachweisen. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen tiefrote Kristalle ab, die abgefrittet, mit 10 ml Pentan gewaschen und getrocknet werden (0.328 g). Durch Zutropfen von weiteren 30 ml Pentan wird aus der Mutterlauge eine zweite Fraktion (0.075 g) gewonnen, nach IR und ¹H-NMR mit der ersten Fraktion übereinstimmend. Ausb. 0.403 g **9** (46.0%), Schmp. 153 °C (Zers.). - MS (70 eV, 150 °C): *m/e* = 429 (M⁺), 401 (M⁺ - CO), 373 (M⁺ - 2 CO), 345 (M⁺ - 3 CO), 302 [(Ph₂C₅H₄S)Cr]⁺, 269 [(Ph₂C₅H₃)Cr]⁺, 249 (Ph₂C₅H₃S)⁺.

C₂₂H₁₉CrNO₃S (429.5) Ber. C 61.53 H 4.46 Cr 12.11 N 3.26 S 7.47

Gef. C 61.44 H 4.58 Cr 11.99 N 3.28 S 7.46 Molmasse 429 (MS)

Tricarbonyl(3,5-diphenyl-2H-thiopyran)chrom(0) (**11**): 1.000 g (3.99 mmol) **10** und 1.820 g (7.02 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ werden bei 20 °C in 30 ml Dioxan gerührt, wobei sofort eine tiefrote Färbung der Lösung auftritt. Nach 3 h werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile abkondensiert und der dunkelrote ölige Rückstand durch Rühren in 40 ml Petrolether verfestigt. Abfrühen liefert 1.009 g eines rötlichschwarzen Rohproduktes. Aus der Petroletherlösung kristallisieren beim Abkühlen auf -15 °C 0.117 g analysenreines dunkelrotes bis schwarzes **11** aus. Umkristallisieren des Rohproduktes aus CHCl₃/Methylcyclohexan liefert weitere 0.904 g reines **11**. Ausb. 1.021 g (66.2%), Schmp. 145-147 °C (Zers.). - MS (70 eV, 90 °C): *m/e* = 386 (M⁺), 358 (M⁺ - CO), 330 (M⁺ - 2 CO), 302 (M⁺ - 3 CO), 269 [(Ph₂C₅H₃)Cr]⁺, 250 (Ph₂C₅H₄S)⁺, 249 (Ph₂C₅H₃S)⁺.

C₂₀H₁₀CrO₃S (386.4) Ber. C 62.17 H 3.65 Cr 13.46 S 8.30

Gef. C 62.61 H 3.68 Cr 13.66 S 8.33 Molmasse 386 (MS)

- 1) XIV. Mitteil.: *L. Weber* und *R. Boese*, Chem. Ber. **116**, 197 (1983).
- 2) Röntgenstrukturanalyse.
- 3) *L. Weber* und *R. Boese*, Chem. Ber. **115**, 1775 (1982).
- 4) *A. G. Hortmann*, *R. L. Harris* und *J. A. Miles*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6119 (1974).
- 5) *L. Weber*, Chem. Ber. **112**, 99 (1979).
- 6) *R. G. Pearson*, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Penn. 1973.
- 7) *R. G. Pearson* und *J. Songstad*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1827 (1967).
- 8) *B. E. Maryanoff*, *J. Stackhouse*, *G. H. Senkler jr.* und *K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2718 (1975).
- 9) *B. M. Trost* und *L. M. Melvin jr.*, Sulfur Ylids, Emerging Synthetic Intermediates, Academic Press, New York 1975.
- 10) *C. R. Johnson* und *W. G. Phillips*, J. Org. Chem. **32**, 1926 (1967).
- 11) Arylphosphoniumylide erleiden durch katalytische Mengen an Ni⁰-Komplexen eine Stevens-analoge Umlagerung: *F. Heydenreich*, *A. Mollbach*, *G. Wilke*, *H. Dreeskamp*, *E. G. Hoffmann*, *G. Schroth*, *K. Seevogel* und *W. Stempfle*, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).
- 12) *G. Kresze* und *M. Rössert*, Angew. Chem. **90**, 61 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 64 (1978); Liebigs Ann. Chem. **1981**, 58.
- 13) Zur Stereochemie der Umwandlung von Sulfoxiden in Azasulfoniumsalze siehe: *J. Drabowicz*, *B. Bujnicki* und *M. Mikolajczyk*, J. Org. Chem. **46**, 2788 (1981).
- 14) Im Gegensatz zu den stabilen aminosubstituierten Oxosulfoniumyliden (s. *H. Schmidbaur* und *G. Kammel*, Chem. Ber. **104**, 3241, 3253 (1971)) lagern die bei der Basenbehandlung von Azasulfoniumsalzen entstehenden Azasulfoniumylide ebenfalls um: *E. Vilsmaier*, *M. Huber* und *J. Schütz*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1055, und hierin zit. Literatur.
- 15) *K. Öfele*, *A. Wurzinger* und *W. Kalbfuß*, J. Organomet. Chem. **69**, 279 (1974).
- 16) *G. Huttner*, persönliche Mitteilung.
- 17) *R. Ratcliffe* und *R. Rodehorst*, J. Org. Chem. **35**, 4000 (1970).
- 18) *J. Goubeau* und *J. B. Milne*, Can. J. Chem. **45**, 2321 (1967).