

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XVI¹⁾**1-Methyl-3,5-diorganylthiabenzol-1-oxid-Komplexe:
Ein Beitrag zur Synthese und Stereochemie**

Lothar Weber* und Dietmar Wewers

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

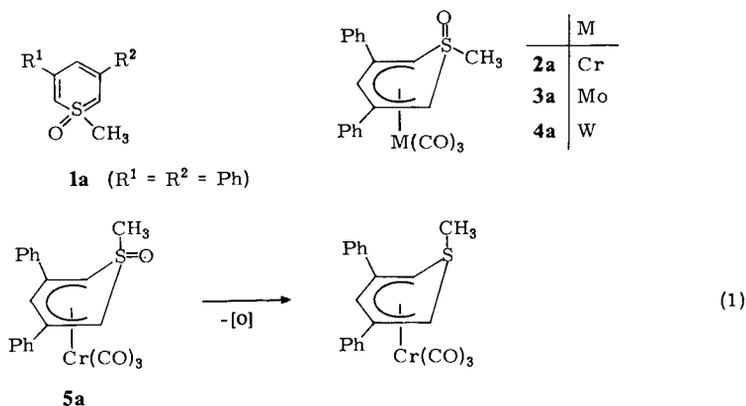
Eingegangen am 21. Juli 1982

Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den Thiabenzoloxiden **1b–d** werden Komplexe des Typs (Thiabenzoloxid) $\text{M}(\text{CO})_3$ gebildet. Isomere werden jedoch nur für das Chrom erhalten. Mit dem Di-*tert*-butylderivat **1e** als Liganden werden dagegen andere Verhältnisse angetroffen. Hier entsteht allein der *anti*-isomere Chromkomplex **5e**, dafür werden aber für Molybdän und Wolfram *syn*- und *anti*-konfigurierte Komplexe gebildet.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XVI¹⁾**1-Methyl-3,5-diorganylthiabenzenol 1-Oxide Complexes: Synthesis and Stereochemistry**

From the reaction of $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) with thiabenzene oxides **1b–d** complexes such as (thiabenzene oxide) $\text{M}(\text{CO})_3$ are isolated. Isomers are only obtained for chromium. Employing di-*tert*-butyl derivative **1e** as a ligand a different situation is encountered. Here, only the *anti*-isomeric chromium complex **5e** is formed. On the other hand with molybdenum and tungsten *syn*- and *anti*-configured complexes are obtained.

1-Methyl-3,5-diphenylthiabenzol-1-oxid **1a**²⁾ fungiert in den Komplexen **2a–5a** als ylidischer η^5 -Ligand³⁾. Von diesen Verbindungen läßt sich nur das *anti*-konfigurierte **5a** glatt zu dem entsprechenden λ^4 -Thiabenzolkomplex desoxygenieren (Gl. 1)⁴⁾.



rote *anti*-Komplex **5e** gebildet, während für Molybdän und Wolfram jeweils die *syn*-Isomeren **3e** und **4e** bevorzugt vor den orangeroten bis rotvioletten *anti*-Komplexen **6e** ($M = Mo$) und **7e** ($M = W$) erhalten werden ($3e/6e \approx 7:1$; $4e/7e \approx 3:1$).

Alle neu dargestellten Komplexe zeigen im Massenspektrum den Molekülmassenpeak als Signal mit höchstem m/e .

Spektren

Infrarot-Spektren (Tab. 2): CH_2Cl_2 -Lösungen der Komplexe **2–4** zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden, von denen die bei tieferen Wellenzahlen breit ist und in einigen Fällen eine Aufspaltung andeutet. Für **5–7** werden dagegen drei deutlich voneinander abgesetzte Banden registriert, was bestenfalls mit einer lokalen C_s -Symmetrie der Komplexe vereinbar ist. Die effektive Ladungsübertragung Ligand \rightarrow Metall \rightarrow CO wird aus der Lage der kürzerwelligen A'-Bande beurteilt. Dabei zeigt sich, daß die Ringe in der *anti*-Konfiguration deutlich schwächere Donatoren sind als in der *syn*-Geometrie ($\Delta\nu(CO) = 10-16\text{ cm}^{-1}$). Während das σ -Donor/ π -Acceptorverhalten der Ringe **1b–d** von vergleichbarer Größenordnung ist, absorbieren die CO-Valenzschwingungen in den entsprechenden Komplexen von **1e** deutlich bei längeren Wellen. In Nujolverreibung ist der Bereich der $\nu(CO)$ -Schwingungen durch das Auftreten zahlreicher und zum Teil breiter Banden unübersichtlich. Die $\nu(S=O)$ -Banden erscheinen in **2–7** um ca. 40 cm^{-1} kürzerwellig als in den freien Ringen.

Tab. 2. CO-^{a)} und S=O^{b)}-Valenzschwingungen der Verbindungen **2–7** in cm^{-1}

Verbindung	$\nu(CO)$		$\nu(S=O)$
2b	1956	1874	1189 ^{c)}
2c	1956	1873 1867	1180 ^{d)}
2d	1956	1875	1184 ^{e)}
3b	1960	1878	1187
3c	1961	1873	1177
3d	1960	1877	1183
3e	1952	1864	1174 ^{f)}
4b	1958	1871	1187
4c	1958	1873 1864	1182
4d	1958	1872	1186
4e	1953	1863	1181
5b	1968	1905 1866	1190
5c	1966	1897 1858	1157
5d	1967	1902 1859	1182
5e	1961	1892 1847	1192
6e	1968	1894 1854	1193
7e	1965	1891 1848	1194

^{a)} CH_2Cl_2 . – ^{b)} Nujol. – ^{c)} $\nu(S=O)$ von **1b**: 1143. – ^{d)} **1c**: 1135. – ^{e)} **1d**: 1145. – ^{f)} **1e**: 1138.

¹H-NMR-Spektren (Tab. 3): Bei der Komplexierung des $M(CO)_3$ -Fragments an den Heterocyclus in der *syn*-Anordnung werden die Ringprotonen in 2,6-Position um ca. 1 ppm bei den Chromkomplexen bzw. 0,7–0,8 ppm bei den Molybdän- und Wolframderivaten hochfeldverschoben. Die Signale von 4-H erfahren dagegen eine geringere Hochfeldverschiebung von ca. 0,4 ppm für die Chrom- bzw. 0,2 ppm für die Molybdän- und Wolframkomplexe. Das Singulett für die SCH_3 -Gruppe wird um

Tab. 3. ¹H-NMR-Resonanzen der Verbindungen 1–7a)

Verbindung	δS-CH ₃ (s, 3H)	δ2-,6-H	δ4-H (1H)	Sonstiges
1b	3.51	AB-Signal, δ _A = 5.49 δ _B = 5.60, J _{AB} = 4	5.86 (s)	2.24 (s, 3H, C-CH ₃); 7.32–7.54 (m, 5H, Ph)
1c	3.42	5.28 (s, 2H)	5.45 (s)	2.13 (s, 6H, C-CH ₃)
1d	3.56	ABX-Signal, δ _A = 5.58 δ _B = 5.67, J _{AB} = 4, J _{AX} = J _{BX} = 1	6.06 (t, J = 1)	1.31 (s, 9H, tBu); 7.33–7.57 (m, 5H, Ph)
1e	3.47	5.41 (s, 2H)	5.87 (s)	1.24 (s, 18H, tBu)
2b	3.72	4.29 (d, J = 4; 1H) 4.66 (d, J = 4; 1H)	5.48 (s)	2.38 (s, 3H, C-CH ₃); 7.33–7.51 (m, 5H, Ph)
2c	3.61	4.18 (s, 2H)	5.00 (s)	2.26 (s, 6H, C-CH ₃)
2d	3.71	4.38 (dd, J = 4.1; 1H) 4.74 (dd, J = 4.1; 1H)	5.60 (t, J = 1)	1.38 (s, 9H, tBu); 7.36–7.52 (m, 5H, Ph)
3b	3.75	4.61 (dd, J = 4.1; 1H) 4.94 (dd, J = 4.1; 1H)	5.64 (t, J = 1)	2.42 (s, 3H, C-CH ₃); 7.34–7.52 (m, 5H, Ph)
3c	3.66	4.50 (d, J = 1.1; 2H)	5.22 (t, J = 1.1)	2.31 (s, 6H, C-CH ₃)
3d	3.73	4.66 (dd, J = 4.1; 1H) 5.03 (dd, J = 4.1; 1H)	5.74 (t, J = 1)	1.36 (s, 9H, tBu); 7.35–7.52 (m, 5H, Ph)
3e	3.63	4.64 (s, 2H)	5.46 (s)	1.29 (s, 18H, tBu)
4b	3.80	4.64 (dd, J = 4.1; 1H) 4.97 (dd, J = 4.1; 1H)	5.67 (t, J = 1)	2.61 (s, 3H, C-CH ₃); 7.33–7.48 (m, 5H, Ph)
4c	3.71	4.52 (d, J = 1.2; 2H)	5.26 (t, J = 1.2)	2.51 (s, 6H, C-CH ₃)
4d	3.78	4.71 (d, J = 4; 1H) 5.07 (d, J = 4; 1H)	5.79 (s)	1.37 (s, 9H, tBu); 7.35–7.45 (m, 5H, Ph)
4e	3.67	4.68 (s, 2H)	5.51 (s)	1.30 (s, 18H, tBu)
5b	2.79	2.96 (d, J = 4; 1H) 3.30 (d, J = 4; 1H)	5.82 (s)	2.33 (s, 3H, C-CH ₃); 7.32–7.45 (m, 5H, Ph)
5c	2.73	2.83 (s, 2H)	5.30 (s)	2.21 (s, 6H, C-CH ₃)
5d	2.73	3.00 (dd, J = 4.1; 1H) 3.40 (dd, J = 4.1; 1H)	5.96 (t, J = 1)	1.36 (s, 9H, tBu); 7.34–7.47 (m, 5H, Ph)
5e	2.59	2.98 (s, 2H)	5.61 (s)	1.30 (s, 18H, tBu)
6e	2.71	3.37 (s, 2H)	5.65 (s)	1.27 (s, 18H, tBu)
7e	2.66	3.52 (s, 2H)	5.72 (s)	1.29 (s, 18H, tBu)

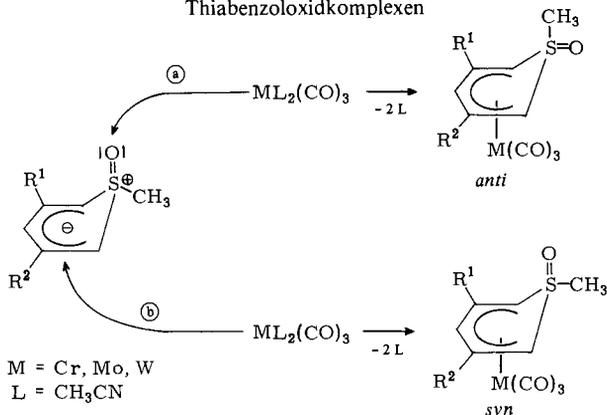
a) δ in ppm, TMS-intern, J in Hz, CDCl₃-Lösung.

0.15–0.29 ppm entschirmt. Eine wesentlich stärkere Hochfeldverschiebung erfahren die 2,6-Protonen in den *anti*-konfigurierten Komplexen **5b–e** (ca. 2.4 ppm), **6e** (2.04 ppm) und **7e** (1.89 ppm). Deutlich geringer werden die 4-H-Ringprotonen bei der Komplexbildung zu diesen Verbindungen abgeschirmt (0.04 bis 0.26 ppm). Im Unterschied zu den *syn*-konfigurierten Komplexen werden in **5b–e**, **6e** und **7e** auch die Signale der SCH_3 -Gruppen gegenüber denen in den freien Liganden hochfeldverschoben (0.69–0.88 ppm). Beim Komplexbilden der Liganden **1b** und **1d** wird die Differenz in den chemischen Verschiebungen der Signale für δ_A und δ_B um den Faktor 3 bis 4 vergrößert.

Diskussion

Zur Erklärung der beobachteten Isomerenverhältnisse erscheint folgendes plausibel: Wie früher postuliert³⁾, erfolgt die Bildung von **5a** über den Angriff des koordinativ ungesättigten $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ am harten sulfoxidischen Sauerstoff von **1a** (Schema 1, Weg a). Die sterisch relativ anspruchslosen Phenylsubstituenten in **1a** erlauben bei völliger Einebnung problemlos auch den Angriff am weichen π -System, der zur bevorzugten Bildung von **2a** führt. Dies ändert sich jedoch bei **1e**, wo die sperrigen *tert*-Butylgruppen die *syn*-Position gegenüber $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit vergleichsweise kleinem Chromatom wirkungsvoll abschirmen, während der Angriff an der SO-Funktion, die sich oberhalb der Ringebene befindet, weit weniger behindert wird. Im Falle der Ringe **1b–d** bewirken die sterischen Verhältnisse der Substituenten, daß beide Isomere in vergleichbaren Mengen entstehen.

Schema 1. Reaktionswege zur Bildung von *syn*- und *anti*-konfigurierten Thiabenzoloxidkomplexen



Die weicheren und größeren Atome Molybdän und Wolfram werden durch die anwachsende räumliche Abschirmung der *syn*-Position in **1b–d** im Vergleich zu **1a** noch nicht behindert, so daß der Angriff am harten SO-Sauerstoff unterbleibt. Erst zwei *tert*-Butylgruppen erhöhen die Aktivierungsenergie für den Weg b nennenswert, so daß der Weg a unter Bildung von *anti*-konfigurierten **6e**, **7e** nun auch beschrritten wird. Betrachtungen an Molekülmodellen stehen mit dieser Auffassung in Einklang.

Mein Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Die Darstellung der Ringe **1b**–**d**^{2,6}, von $Me_2S(O)CH_2$ ⁷, $t-BuC \equiv CH$ ⁸ und $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ⁹ folgte Literaturangaben. Zur Trockensäulenchromatographie wurden Al_2O_3 TSC der Firma Woelm-Pharma und Chloroform verwendet. Kalium-*tert*-butylat wurde käuflich erworben.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Apparat Elektrothermal der Firma Brand, unkorrigiert. Die analytischen Daten sowie Schmelzpunkte und Ausbeuten der neuen Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptin-3-on: Zu einer Lösung von 50 ml 1.6 N Butyllithium (80.0 mmol) in 100 ml Ether wird unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 3,3-Dimethyl-1-butin (6.520 g, 79.5 mmol) in 20 ml Ether hinzugetropfelt. Die klare Lösung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, dann auf Raumtemp. abgekühlt und zu einer Lösung von Pivaloylchlorid (9.648 g, 80.1 mmol) in 100 ml Ether getropft (Eiskühlung). Man läßt 30 min bei Raumtemp. und anschließend 1 h unter Rückfluß rühren. Nach dem Abkühlen wird vom entstandenen farblosen Niederschlag abgefrittet (G 4) und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird bei 0.1 Torr destilliert, wobei 8.04 g (60.8%) farbloses Produkt vom Sdp. 39–40°C gewonnen werden. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.16$ (s, 9H), 1.27 (s, 9H). – IR (Film): 2205 $\nu(C \equiv C)$, 1672 $cm^{-1} \nu(CO)$. – MS (70 eV, 180°C): $m/e = 167 (M^+ + H)$, 151 ($M^+ - CH_3$), 109 ($M^+ - C_4H_9$), 81 ($C_4H_9C_2^+$), 57 ($C_4H_5^+$). $C_{11}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 78.05 H 10.93

3,5-Di-*tert*-butyl-1-methylthiabenzo-1-oxid (1e): 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptin-3-on (2.680 g, 16.12 mmol) werden zu 50 ml einer 0.6 N $Me_2S(O)CH_2$ -Lösung in THF (30.00 mmol) getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. werden ca. 100 mg Kalium-*tert*-butylat hinzugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und von einem farblosen Feststoff abgefrittet. Dieser wird mit Wasser gewaschen (2 \times 10 ml), getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 2.480 g **1e**. – IR (Nujol): 1517 $\nu(C=C)$, 1138 $cm^{-1} \nu(S=O)$. – MS (70 eV, 100°C): $m/e = 240 (M^+)$, 225 ($M^+ - CH_3$), 209 ($M^+ - CH_3, - O$), 177 ($C_5H_3(C_4H_9)_2^+$), 57 ($C_4H_5^+$).

syn- und anti-Tricarbonyl(1,3-dimethyl-5-phenylthiabenzo-1-oxid)chrom(0) (2b und 5b): 0.940 g (4.31 mmol) **1b** und 2.310 g (8.91 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ werden in 50 ml Dioxan 4 d bei Raumtemp. gerührt. Danach werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand an 300 g Al_2O_3 TSC mit $CHCl_3$ chromatographiert. Hierbei bilden sich drei Zonen, die nacheinander eluiert werden. Der gelbe Vorlauf wird verworfen. Das Eluat der folgenden, orangefarbenen Zone wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisieren des Rückstandes aus $CHCl_3$ /Methylcyclohexan liefert 0.312 g orangefarbenes **2b**. – MS (70 eV, 450°C): $m/e = 354 (M^+)$, 298 ($M^+ - 2CO$), 270 ($M^+ - 3CO$), 255 ($M^+ - 3CO, - CH_3$), 207 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)Cr^+$], 187 [$SC_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+$], 155 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+$], 52 (Cr^+).

Auf gleiche Weise wird aus dem Eluat der dritten, roten Zone 0.215 g rotes **5b** isoliert. – MS (70 eV, 200°C): $m/e = 354 (M^+)$, 298 ($M^+ - 2CO$), 291 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)Cr(CO)_3^+$], 270 ($M^+ - 3CO$), 263 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)Cr(CO)_2^+$], 235 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)Cr(CO)^+$], 207 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)Cr^+$], 187 [$SC_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+$], 155 [$C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+$], 52 (Cr^+).

Wird die Umsetzung von 0.760 g (3.48 mmol) **1b** mit 1.640 g (6.33 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ dagegen in 50 ml Dioxan während 3 h bei 60°C vorgenommen, so werden bei analoger Aufarbeitung 0.293 g **2b** und 0.218 g **5b** erhalten.

syn- und anti-Tricarbonyl(1,3,5-trimethylthiabenzo-1-oxid)chrom(0) (2c und 5c): 1.047 g (9.00 mmol) **1c** und 3.497 g (13.49 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ werden in 50 ml Dioxan 5 d bei Raum-

Tab. 4. Analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Schmp. [°C] Zers.	Reaktions- temp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse) Ber.	Gef. [MS]	C	H	Analysen Cr	S
1e	115–119	20	64.0	$C_{14}H_{20}OS$ (240.4)	240	Ber. 69.94 Gef. 69.92	10.06 10.01	—	13.34 13.46
2b	190	20	20.4	$C_{16}H_{14}CrO_4S$ (354.3)	354	Ber. 54.23 Gef. 54.48	3.98 3.91	14.67 14.64	9.05 9.00
2c	169	20	40.1	$C_{11}H_{12}CrO_4S$ (292.3)	292	Ber. 45.21 Gef. 45.16	4.14 4.13	17.79 17.66	10.97 10.87
2d	135	20	38.1	$C_{10}H_{20}CrO_4S$ (396.4)	396	Ber. 57.57 Gef. 57.38	5.09 5.17	13.12 12.77	8.09 7.74
3b	193	60	48.1	$C_{12}H_{14}MoO_4S$ (398.3)	398	Ber. 48.25 Gef. 48.41	3.54 3.59	—	8.05 7.88
3c	230	60	71.7	$C_{11}H_{12}MoO_4S$ (336.2)	336	Ber. 39.30 Gef. 38.95	3.60 3.75	—	9.54 9.56
3d	165	60	67.3	$C_{19}H_{20}MoO_4S$ (440.4)	440	Ber. 51.82 Gef. 52.31	4.58 4.73	—	7.28 7.25
3e	200	60	64.2	$C_{17}H_{24}MoO_4S$ (420.4)	420	Ber. 48.57 Gef. 48.56	5.75 5.81	—	7.63 7.26
4b	195	60	67.9	$C_{16}H_{14}O_4SW$ (486.2)	486	Ber. 39.53 Gef. 38.91	2.90 2.95	—	6.59 6.92
4c	220	60	42.0	$C_{11}H_{12}O_4SW$ (424.1)	424	Ber. 31.15 Gef. 31.32	2.85 2.96	—	7.56 7.58
4d	162	60	30.7	$C_{19}H_{20}O_4SW$ (528.3)	528	Ber. 43.20 Gef. 43.53	3.82 3.80	—	6.07 6.18
4e	191	60	13.9	$C_{17}H_{24}O_4SW$ (508.3)	508	Ber. 40.17 Gef. 40.37	4.76 5.04	—	6.31 6.67
5b	163	20	14.1	$C_{16}H_{14}CrO_4S$ (354.3)	354	Ber. 54.23 Gef. 54.36	3.98 4.11	14.67 14.39	9.05 8.86
5c	178	20	32.4	$C_{11}H_{12}CrO_4S$ (292.3)	292	Ber. 45.21 Gef. 45.32	4.14 4.09	17.79 17.74	10.97 10.62
5d	145	20	29.1	$C_{18}H_{20}CrO_4S$ (396.4)	396	Ber. 57.57 Gef. 56.73	5.09 5.00	13.12 13.30	8.09 7.60
5e	160	20	77.5	$C_{17}H_{24}CrO_4S$ (376.4)	376	Ber. 54.24 Gef. 54.34	6.43 6.42	13.81 13.80	8.52 8.37
6e	152	60	42.5	$C_{17}H_{24}MoO_4S$ (420.4)	420	Ber. 48.57 Gef. 48.92	5.75 5.84	—	7.63 7.67
7e	230	60	4.4	$C_{17}H_{24}O_4SW$ (508.3)	508	Ber. 40.17 Gef. 30.95	4.76 4.66	—	6.31 6.73

temp. gerührt. Aufarbeitung wie oben liefert 1.055 g kanariengelbes **2c** und 0.852 g orangegelbes **5c**. Bei der Umsetzung von 0.716 g (4.58 mmol) **1c** und 1.782 g (6.87 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 50 ml Dioxan bei 60°C (3 h) werden 0.395 g **2c** und 0.574 g **5c** erhalten.

2c: MS (70 eV, 145°C): $m/e = 292 (\text{M}^+)$, 236 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 208 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 193 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 125 $[\text{SC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]^+$, 52 (Cr^+).

5c: MS (70 eV, 90°C): $m/e = 292 (\text{M}^+)$, 236 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 208 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 193 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 145 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{Cr}^+]$, 125 $[\text{SC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]^+$, 52 (Cr^+).

syn- und anti-Tricarbonyl(3-tert-butyl-1-methyl-5-phenylthiabenazol-1-oxid)chrom(0) (**2d** und **5d**): Die Reaktion von 0.877 g (3.37 mmol) **1d** mit 1.310 g (5.05 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 50 ml Dioxan bei Raumtemp. (5 d) liefert analog 0.509 g orangefarbenes **2d** und 0.389 g rotes **5d**. Bei 60°C (3 h) werden aus 0.781 g (3.00 mmol) **1d** und 1.170 g (4.51 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 0.300 g **2d** und 0.301 g **5d** gewonnen.

2d: MS (70 eV, 165°C): $m/e = 396 (\text{M}^+)$, 340 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 312 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 296 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O}$ oder $-\text{CH}_4$), 280 $[\text{CH}_3\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cr}^+]$, 277 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})^+]$, 249 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}^+]$, 244 $[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+ - \text{CH}_3, - \text{H}]$, 233 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cr}^+]$, 198 $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 197 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 77 (C_6H_5^+), 57 (C_4H_9^+), 52 (Cr^+).

5d: MS (70 eV, 155°C): $m/e = 396 (\text{M}^+)$, 340 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 333 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3^+]$, 312 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 305 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})_2^+]$, 297 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 296 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O}$ oder $-\text{CH}_4$), 280 $[\text{CH}_3\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cr}^+]$, 277 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})^+]$, 250 $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}^+]$, 249 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cr}^+]$, 244 $[\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+ - \text{CH}_3, - \text{H}]$, 233 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cr}^+]$, 52 (Cr^+).

syn-Tricarbonyl(1,3-dimethyl-5-phenylthiabenazol-1-oxid)molybdän(0) (**3b**): 0.820 g (3.76 mmol) **1b** und 2.21 g (7.29 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden in 50 ml Dioxan 3 h bei 60°C gerührt, die tiefrote Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingedunstet und der teerige Rückstand an 300 g Al_2O_3 TSC mit CHCl_3 chromatographiert. Aus dem Eluat der roten Zone lassen sich 0.722 g rotbraunes **3b** isolieren. – MS (70 eV, 195°C): $m/e = 398 (\text{M}^+)$, 370 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 342 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 314 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 299 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 298 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O}$ oder $-\text{CH}_4$), 282 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3, - \text{H}$), 251 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Mo}^+]$, 202 $[\text{CH}_3\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)^+]$, 187 $[\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)^+]$, 155 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)^+]$.

syn-Tricarbonyl(1,3,5-trimethylthiabenazol-1-oxid)molybdän(0) (**3c**): Wie bei **3b** werden aus 0.310 g (1.98 mmol) **1c** und 0.903 g (2.98 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ 0.477 g kanariengelbes **3c** erhalten. – MS (70 eV, 155°C): $m/e = 336 (\text{M}^+)$, 308 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 252 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 236 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O}$ oder $-\text{CH}_3, - \text{H}$), 221 $[\text{SC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{Mo}^+]$, 206 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O} - 2\text{CH}_3$), 189 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{Mo}^+]$.

syn-Tricarbonyl(3-tert-butyl-1-methyl-5-phenylthiabenazol-1-oxid)molybdän(0) (**3d**): Wie bei **3b** ergibt die Reaktion von 0.826 g (3.17 mmol) **1d** mit 1.444 g (4.76 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ 0.939 g orangefarbenes **3d**. – MS (70 eV, 210°C): $m/e = 440 (\text{M}^+)$, 412 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 356 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 340 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{O}$ oder $-\text{CH}_3, - \text{H}$), 325 $[\text{SC}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Mo}^+]$, 293 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Mo}^+]$, 229 $[\text{SC}_5\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 197 $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 57 (C_4H_9^+).

syn- und anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methylthiabenazol-1-oxid)molybdän(0) (**3e** und **6e**): 2.460 g (10.23 mmol) **1e** und 5.400 g (17.81 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden 3 h bei 60°C in 100 ml Dioxan gerührt, anschließend werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt und der braune Rückstand an 900 g Al_2O_3 TSC mit CHCl_3 chromatographiert. Hierbei entwickeln sich drei Zonen, von denen das Eluat der ersten Zone verworfen wird. Das Eluat der zweiten, gelben Zone liefert 2.767 g tiefgelbes **3e**. Aus dem Eluat der dritten, roten Zone werden 0.405 g orangefarbenes **6e** isoliert.

3e: MS (70 eV, 330°C): $m/e = 420 (M^+)$, 209 $[SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 57 $(C_4H_9^+)$.

6e: MS (70 eV, 330°C): $m/e = 420 (M^+)$, 320 $[CH_3SC_5H_3(C_4H_9)_2Mo]^+$, 240 $[CH_3(O)SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 225 $[(O)SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 209 $[SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 57 $(C_4H_9^+)$.

syn-Tricarbonyl(1,3-dimethyl-5-phenylthiabendol-1-oxid)wolfram(0) (**4b**): Analog zu **3b** werden aus 0.890 g (4.08 mmol) **1b** und 4.850 g (12.40 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ 1.347 g weinrotes **4b** hergestellt. Die Reaktionszeit bei 60°C betrug jedoch dabei 24 h. – MS (70 eV, 120°C): $m/e = 486 (M^+)$, 458 $(M^+ - CO)$, 395 $[C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)W(CO)_2]^+$, 367 $[C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)W(CO)^+]$, 339 $[C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)W^+]$, 202 $[CH_3SC_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+]$, 187 $[SC_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+]$, 155 $[C_5H_3(C_6H_5)(CH_3)^+]$.

syn-Tricarbonyl(1,3,5-trimethylthiabendol-1-oxid)wolfram(0) (**4c**): Analog zu **4b** gewinnt man aus 0.472 g (3.02 mmol) **1c** und 1.776 g (4.54 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ 0.538 g orangegelbes **4c**. – MS (70 eV, 105°C): $m/e = 424 (M^+)$, 340 $(M^+ - 3CO)$, 333 $[C_5H_3(CH_3)_2W(CO)_2]^+$, 325 $(M^+ - 3CO, -CH_3)$, 305 $[C_5H_3(CH_3)_2W(CO)^+]$, 277 $[C_5H_3(CH_3)_2W^+]$.

syn-Tricarbonyl(3-tert-butyl-1-methyl-5-phenylthiabendol-1-oxid)wolfram(0) (**4d**): Analog zu **4b** werden aus der Umsetzung von 0.783 g (3.000 mmol) **1d** und 1.760 g (4.50 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ 0.487 g weinrotes **4d** erhalten. – MS (70 eV, 185°C): $m/e = 528 (M^+)$, 446 $(M^+ - 3CO)$, 229 $[SC_5H_3(C_6H_5)(C_4H_9)^+]$, 197 $[C_5H_3(C_6H_5)(C_4H_9)^+]$, 57 $(C_4H_9^+)$.

syn- und anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methylthiabendol-1-oxid)wolfram(0) (**4e** und **7e**): Analog zur Synthese von **4b** werden 0.550 g (2.29 mmol) **1e** und 1.350 g (3.45 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ in 40 ml Dioxan 6 h bei 60°C umgesetzt. Chromatographisch lassen sich an 300 g Al_2O_3 TSC mit $CHCl_3$ drei Zonen erhalten. Aus dem Eluat der zweiten, roten Zone werden 0.162 g orangerotes **4e** und aus dem Eluat der dritten, violetten Zone 0.052 g rotviolettetes **7e** gewonnen.

4e: MS (70 eV, 170°C): $m/e = 508 (M^+)$, 451 $(M^+ - C_4H_9)$, 214 $[CH_3SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 209 $[SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 57 $(C_4H_9^+)$.

7e: MS (70 eV, 115°C): $m/e = 508 (M^+)$, 451 $(M^+ - C_4H_9)$, 409 $(M^+ - 3CO, -CH_3)$, 57 $(C_4H_9^+)$.

anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methylthiabendol-1-oxid)chrom(0) (**5e**): 1.442 g (6.00 mmol) **1e** und 2.700 g (10.42 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ werden 5 d in 60 ml Dioxan bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie bei **3b** liefert 1.751 g orangerotes **5e**.

Die Umsetzung von 0.721 g (3.00 mmol) **1e** mit 0.900 g (3.47 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ bei 60°C (3 h) liefert 0.480 g **5e**. – MS (70 eV, 150°C): $m/e = 376 (M^+)$, 320 $(M^+ - 2CO)$, 313 $[C_5H_3(C_4H_9)_2Cr(CO)_2]^+$, 292 $(M^+ - 3CO)$, 285 $[C_5H_3(C_4H_9)_2Cr(CO)^+]$, 257 $[C_5H_3(C_4H_9)_2Cr(CO)^+]$, 229 $[C_5H_3(C_4H_9)_2Cr^+]$, 209 $[SC_5H_3(C_4H_9)_2]^+$, 52 (Cr^+) .

¹⁾ XV. Mitteil.: L. Weber und R. Boese, Chem. Ber. **116**, 514 (1983).

²⁾ A. G. Hortmann und R. L. Harris, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2471 (1971).

³⁾ L. Weber, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **111**, 1709 (1978).

⁴⁾ L. Weber, Chem. Ber., zur Publikation eingereicht.

⁵⁾ L. Weber und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 1775 (1982).

⁶⁾ C. M. Harris, J. J. Cleary und T. M. Harris, J. Org. Chem. **39**, 72 (1974).

⁷⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).

⁸⁾ W. L. Collier und R. S. Macomber, J. Org. Chem. **38**, 1367 (1973).

⁹⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).