

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XVIII¹⁾

Die Deoxygenierung von *anti*-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diorganyl- λ^6 -thiabendoloxid)chrom, -molybdän und -wolfram als neuartiger Weg zu λ^4 -Thiabendol-Komplexen

Lothar Weber

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

Eingegangen am 4. Oktober 1982

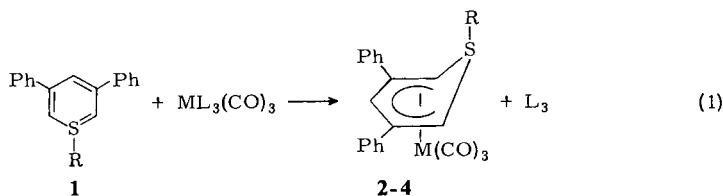
Bei der Reaktion der *anti*-konfigurierten λ^6 -Thiabendoloxid-Komplexe **5a–e**, **6e** und **7e** mit Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid werden die λ^4 -Thiabendol-Komplexe **2a–e**, **3e** und **4e** erhalten. Nach den Spektren sind die bisher unbekanntenen ylidischen Heterocyclen in den neuartigen Komplexen deutlich stärkere Donorliganden als die entsprechenden λ^6 -Thiabendoloxide.

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XVIII¹⁾

The Deoxygenation of *anti*-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diorganyl- λ^6 -thiabenzenoxide)chromium, -molybdenum, and -tungsten as a Novel Synthetic Route to λ^4 -Thiabenzen Complexes

From the reaction of *anti*-configured λ^6 -thiabenzenoxide complexes **5a–e**, **6e**, and **7e** with sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminium hydride λ^4 -thiabenzen complexes **2a–e**, **3e**, and **4a** are obtained. The hitherto unknown ylidic heterocycles in the novel complexes behave as significantly stronger donor ligands as the related λ^6 -thiabenzenoxides as is inferred from spectroscopic data.

Die ersten λ^4 -Thiabendol-Komplexe **2–4** wurden aus den in situ erzeugten Ringen **1**²⁾ und reaktiven Übergangsmetallkomplexen in einer Abfangreaktion gemäß Gleichung (1) dargestellt³⁾.

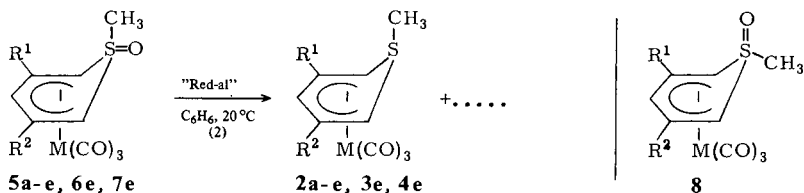


	M	R	L ₃		M	R	L ₃
2a	Cr	CH ₃	3 CH ₃ CN	4a	W	CH ₃	C ₇ H ₈
a'	Cr	C ₂ H ₅	3 CH ₃ CN	a'	W	C ₂ H ₅	C ₇ H ₈
3a	Mo	CH ₃	C ₇ H ₈				
a'	Mo	C ₂ H ₅	C ₇ H ₈				

Dieses Verfahren hängt empfindlich von der Lebensdauer der freien Heterocyclen ab. Zudem hat sich gezeigt, daß Deprotonierungsversuche an Thiiniumsalzen nicht notwendigerweise zu Thiabenzolen führen²⁾.

Dies hat uns bewogen, nach Verfahren zur Erzeugung des gewünschten Ringsystems in der schützenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu suchen.

Als geeignete Ausgangsverbindungen erschienen uns hierfür die kürzlich beschriebenen λ^6 -Thiabenzoloxid-Komplexe **5** – **8**⁴⁾.



M = Cr	2a, 5a	b	c	d	e		M	R ¹ = R ²
R ¹	Ph	Ph	CH ₃	Ph	<i>t</i> -C ₄ H ₉	3e, 6e	Mo	<i>t</i> -C ₄ H ₉
R ²	Ph	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	4e, 7e	W	<i>t</i> -C ₄ H ₉

8: M = Cr, Mo, W; R¹, R² = Ph, CH₃; Ph, *t*-C₄H₉; R¹ = R² = Ph; CH₃
M = Mo, W; R¹ = R² = *t*-C₄H₉

Die Umsetzung (10 – 30 min) der *anti*-konfigurierten Chromkomplexe **5a** – **e** mit der doppelstmolaren Menge an Na[AlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂] („Red-al“) liefert die gewünschten λ^4 -Thiabenzolkomplexe **2a** – **e** in Ausbeuten von 30 – 40% (Gl. 2). Die Produkte werden nach der Zersetzung von überschüssigem Reduktionsmittel durch Methanol chromatographisch von unumgesetztem Ausgangsprodukt abgetrennt. Längere Reaktionszeiten oder andere Stöchiometrien haben sich nicht bewährt.

Im Sinne von Gl. (2) führt auch die Deoxygenierung der einzigen bisher bekannten *anti*-konfigurierten Molybdän- und Wolframkomplexe **6e** und **7e** zu den entsprechenden λ^4 -Thiabenzol-Komplexen **3e** und **4e**.

Versuche, auch aus den entsprechenden *syn*-konfigurierten Komplexen **8** zu λ^4 -Thiabenzol-Komplexen zu gelangen, sind auf diesem Weg bisher gescheitert. Wir interpretieren diesen Befund damit, daß in den *anti*-konfigurierten λ^6 -Thiabenzoloxid-Komplexen die Geometrie am S-Atom bereits der im zu bildenden λ^4 -Thiabenzol-Liganden entspricht. Inversionen am pyramidalen Schwefel aber benötigen ca. 30 bis 40 kcal/mol^{2b,5)}. *syn*-Konfigurierte λ^4 -Thiabenzol-Komplexe wurden bisher nicht beobachtet.

Die orangegelben bis roten luftstabilen Komplexe haben ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die schon beschriebenen **2** – **4a**³⁾. Alle Verbindungen zeigen im Massenspektrum den Molekülpeak als Signal mit größtem *m/e*.

Spektren

IR-Spektren (Tab.1): CH₂Cl₂-Lösungen wie auch Nujolverreibungen von **2a** – **e**, **3e** und **4e** zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei deutlich voneinander abgesetzte $\nu(\text{CO})$ -Banden (2 A' + A''), was der lokalen C_s-Symmetrie der Komplexe entspricht.

Die verschiedenartige Substitution in 3,5-Stellung bei **2b** und **d** hat auf das Bandenmuster keinen erkennbaren Einfluß.

Die relativ langwellige Lage der kürzerwelligen A'-Bande ($1941 - 1952 \text{ cm}^{-1}$) weist die Heterocyclen als kräftige Donorliganden aus, wobei das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis in der Reihe **1a** < **1b** \approx **1d** \approx **1c** < **1e** zunimmt. Diese Liganden übertragen mehr Ladung auf die $M(\text{CO})_3$ -Gruppen als die entsprechenden λ^6 -Thiabenzofoxid-Liganden in **5**, **6** und **7**, denn aufgrund der Deoxygenierung werden die kürzerwelligen A'-Banden um $17 - 20 \text{ cm}^{-1}$ langwellig verschoben.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Verbindungen **2**, **3e** und **4e** in cm^{-1}

	Nujol			CH_2Cl_2		
2a	1946st	1866st	1821st	1952sst	1888st	1851st
2b	1930st	1861st(br)	1809st(br)	1948sst	1867st	1843st
2c	1930st	1848st(br)	1796st(br)	1946sst	1872st	1838st
2d	1933st	1866st	1824st	1947sst	1868st	1838st
2e	1924st	1850st	1826st	1941sst	1868st	1830st
3e	1933st	1855st	1828st	1948sst	1872st	1837st
4e	1929sst	1849st	1820st	1948sst	1871st	1833st

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Verbindungen **2**, **3e**, **4e**, **5**, **6e** und **7e**^{a)}

	δSCH_3 (s, 3H)	$\delta 2-, 6\text{-H}$	$\delta 4\text{-H}(1\text{H})$	Sonstige Gruppen
2a	1.99	3.05 (s, 2H)	6.61 (s)	7.31 - 7.59 (m, 10H, Ph)
2b	1.92	2.58 (t, $J = 1.8$; 1H) 2.92 (t, $J = 1.8$; 1H)	6.15 (t, $J = 1.5$)	2.29 (s, 3H, C-CH ₃) 7.28 - 7.49 (m, 5H, Ph)
2c	1.85	2.45 (s, 2H)	5.68 (s)	2.17 (s, 6H, C-CH ₃)
2d	1.84	2.68 (t, $J = 1.8$; 1H) 3.03 (t, $J = 1.8$; 1H)	6.26 (t, $J = 1.5$)	1.36 (s, 9H, <i>t</i> -C ₄ H ₉) 7.30 - 7.51 (m, 5H, Ph)
2e	1.70	2.62 (s, 2H)	5.92 (s)	1.28 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)
3e	1.80	2.97 (d, $J = 1.5$; 2H)	6.01 (t, $J = 1.5$)	1.25 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)
4e	1.73	3.15 (d, $J = 1.5$; 2H)	6.10 (t, $J = 1.5$)	1.27 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)
5a	2.85	3.42 (s, 2H)	6.34 (s)	7.38 - 7.56 (m, 10H, Ph)
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, <i>t</i> -C ₄ H ₉) 7.34 - 7.47 (m, 5H, Ph)
5e	2.59	2.98 (s, 2H)	5.61 (s)	1.30 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)
6e	2.71	3.37 (s, 2H)	5.65 (s)	1.27 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)
7e	2.66	3.52 (s, 2H)	5.72 (s)	1.29 (s, 18H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)

^{a)} δ in ppm, TMS-intern, J in Hz, CDCl_3 -Lösung

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) von **2a - e**, **3e** und **4e** zeigen anhand der Zahl, Multiplizität und Intensität der Signale, daß sich die Koordinationsverhältnisse bei der Reduktion nicht wesentlich verändert haben. Beim Übergang vom *anti*- λ^6 -Thiabenzofoxid zum entsprechenden λ^4 -Thiabenzo-Komplex wird das Singulett der SCH_3 -Gruppe um

0.86–0.93 ppm hochfeldverschoben. Ebenso werden die Protonen 2/6-H in den Endprodukten stärker abgeschirmt (0.35–0.40 ppm). Demgegenüber erfährt das Signal von 4-H infolge der Deoxygenierung eine Entschirmung von 0.27–0.38 ppm. Die Signale der Substituenten in 3,5-Stellung werden hierbei nicht signifikant verändert.

¹³C-NMR-Spektren: Die ¹³C-NMR-Daten von **2a**, **c** und **e** (Tab. 3) belegen ebenso wie die ¹H-NMR-Daten die Anwesenheit einer Spiegelebene durch die Atome S, C-4 und Cr. Demgegenüber erscheinen für C-3 und C-5 in **2b** und **d** ebenso wie in **5b** und **d** zwei getrennte Signale. In **2b**, **d**, **5b** und **d** bewirkt der Verlust der Spiegelebene, daß auch C-2 und C-6 als zwei Signale auftreten. Wie schon früher bemerkt, treten die Resonanzen für die ylidischen Atome C-2 und C-6 bei erstaunlich hohem Feld (22.2 bis 28.9 ppm) auf. Die Abschirmung von C-4 (82.7–89.8 ppm) fällt demgegenüber weit geringer aus. Der stärkere Donorcharakter der λ⁴-Thiabenzol-Liganden wird auch in den ¹³C-NMR-Spektren deutlich, wo die ¹³C(CO)-Kerne gegenüber denen in den Ausgangsverbindungen um 2.6–2.9 ppm entschirmt sind. Geringfügige Entschirmung erfahren auch die Signale von C-4 (3.2–4.1 ppm). Die Signale der ¹³C-Kerne von C-2/-6 und SCH₃ werden dagegen kräftig zu hohem Feld verschoben (Δδ = 18.2–19.3 bzw. 12.8–13.4 ppm).

Tab. 3. ¹³C(¹H)-NMR-Resonanzen der Chromkomplexe **2** und **5** in CDCl₃ in ppm^{a)}

	δSCH ₃	δC-2/6	δC-3/5	δC-4	δCO	Sonstige Gruppen
2a	41.7	25.4	104.6	89.8	235.8	127.6, 128.5, 128.9, 139.9 (Ph)
2b	42.1	24.6 28.9	103.1 104.7	89.8	235.6	24.6 (C–CH ₃), 127.6, 128.3, 128.8, 139.8 (Ph)
2c	42.3	28.2	103.7	89.8	235.4	24.3 (C–CH ₃)
2d	41.3	23.6 24.3	104.9 118.0	86.9	236.0	30.0 (C(CH ₃) ₃) 35.9 (C(CH ₃) ₃) 127.7, 128.4, 128.8, 140.3 (Ph)
2e	41.0	22.2	118.1	82.7	235.9	30.0 (C(CH ₃) ₃) 35.9 (C(CH ₃) ₃)
5a	55.1	43.8	105.8	85.7	233.1	127.4, 128.8, 129.5, 137.9 (Ph)
5b	55.2	43.2 47.1	104.5 105.9	86.1	233.0	23.6 (C–CH ₃) 127.2, 128.7, 129.3, 137.7 (Ph)
5c	55.2	46.5	104.7	86.6	232.6	23.3 (C–CH ₃)
5d	54.5	41.9 42.9	106.0 120.0	83.0	233.1	30.2 (C(CH ₃) ₃) 36.2 (C(CH ₃) ₃) 127.4, 128.7, 129.3, 138.1 (Ph)
5e	53.8	41.5	120.6	79.1	233.2	30.2 (C(CH ₃) ₃) 36.2 (C(CH ₃) ₃)

a) δ¹³C von CDCl₃ = 77.2 ppm gegen TMS-Standard.

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

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe wurde unter N₂-Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der λ⁶-Thiabenzofoxid-Komplexe erfolgte nach Literaturangaben⁴⁾. Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063 – 0.200 mm) der Fa. Merck und Benzol verwendet. Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid wurde als 70proz. Lösung in Toluol im Handel (Aldrich) bezogen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte: Apparat Elektrothermal der Fa. Brand.

anti-Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl-λ⁴-thiabenzo)chrom(0) (2a): 0.708 g (1.70 mmol) **5a** werden bei Raumtemp. in 40 ml Benzol suspendiert und mit 1 ml einer 3.40 N Lösung von Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid („Red-al“) in Toluol versetzt. Unter Aufschäumen geht **5a** hierbei völlig in Lösung. Nach 30 min wird überschüssiges Reduktionsmittel durch tropfenweise Zugabe von Methanol zersetzt, die rotbraune Lösung auf ca. 5 ml eingeeengt und auf eine Fritte (Ø 30 mm), die 7 cm hoch mit Kieselgel gefüllt ist, gegeben. Durch Entwickeln mit Benzol bilden sich zwei rote Zonen aus. Aus dem Eluat der ersten Zone lassen sich durch Einengen und Umfällen des Rückstandes aus Benzol/Pentan 0.218 g **2a** gewinnen (32%), identisch mit einer authentischen Probe³⁾.

anti-Tricarbonyl(1,3-dimethyl-5-phenyl-λ⁴-thiabenzo)chrom(0) (2b): Die 10min. Umsetzung von 0.602 g (1.70 mmol) **5b** mit 3.40 mmol Na[AlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂] wie vorstehend liefert 0.189 g (33%) rotes **2b** vom Schmp. 152 °C (Zers.). – MS (70 eV, 125 °C): *m/e* = 338 (M⁺), 282 (M⁺ – 2CO), 254 (M⁺ – 3CO), 238 (M⁺ – 3CO, – CH₃, – H), 207 (C₅H₃(C₆H₅)–(CH₃)Cr⁺), 155 (C₅H₃(C₆H₅)(CH₃)⁺), 52 (Cr⁺).

C₁₆H₁₄CrO₃S (338.3) Ber. C 56.81 H 4.17 Cr 15.37 S 9.48
Gef. C 56.39 H 4.19 Cr 14.97 S 9.10

Aus dem Eluat der zweiten roten Zone werden 0.066 g **5b** (11%) zurückgewonnen.

anti-Tricarbonyl(1,3,5-trimethyl-λ⁴-thiabenzo)chrom(0) (2c): In Analogie zur Darstellung von **2a** werden aus 0.497 g (1.70 mmol) **5c** und 3.40 mmol Na[H₂Al(OCH₂CH₂OCH₃)₂] in 10 min 0.213 g (45%) gelbes **2c** vom Schmp. 149 °C (Zers.) aus dem Eluat der ersten gelben Zone erhalten. – MS (70 eV, 170 °C): *m/e* = 276 (M⁺), 248 (M⁺ – CO), 220 (M⁺ – 2CO), 192 (M⁺ – 3CO), 177 (M⁺ – 3CO, – CH₃), 144 (C₅H₂(CH₃)₂Cr⁺), 125 (C₅H₃(CH₃)₂S⁺), 52 (Cr⁺).

C₁₁H₁₂CrO₃S (276.3) Ber. C 47.82 H 4.38 Cr 18.82 S 11.61
Gef. C 47.69 H 4.41 Cr 18.66 S 11.57

Aus dem Eluat der zweiten gelben Zone werden 0.120 g **5c** (24%) zurückgewonnen.

anti-(3-tert-Butyl-1-methyl-5-phenyl-λ⁴-thiabenzo)tricarbonylchrom(0) (2d): Analog zur Synthese von **2a** werden aus 0.675 g (1.70 mmol) **5d** und 3.40 mmol Na[H₂Al(OCH₂CH₂OCH₃)₂] bei 10 min Reaktionszeit 0.247 g rotes **2d** (38%) dargestellt. Schmp. 124 °C (Zers.). – MS (70 eV, 140 °C): *m/e* = 380 (M⁺), 324 (M⁺ – 2CO), 296 (M⁺ – 3CO), 281 (M⁺ – 3CO, – CH₃), 280 (M⁺ – 3CO, – CH₄), 52 (Cr⁺).

C₁₉H₂₀CrO₃S (380.4) Ber. C 59.99 H 5.30 Cr 13.67 S 8.43
Gef. C 59.96 H 5.14 Cr 13.73 S 8.73

Aus dem Eluat der zweiten roten Zone werden 0.076 g **5d** (11%) zurückgewonnen.

anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methyl-λ⁴-thiabenzo)chrom(0) (2e): Aus 0.640 g (1.70 mmol) **5e** und 3.40 mmol Na[H₂Al(OCH₂CH₂OCH₃)₂] werden wie oben beschrieben 0.206 g orangegelbes **2e** (34%) vom Schmp. 131 °C (Zers.) synthetisiert. – MS (70 eV, 100 °C): *m/e* =

360 (M^+), 304 ($M^+ - 2CO$), 276 ($M^+ - 3CO$), 261 ($M^+ - 3CO, - CH_3$), 209 ($C_5H_3-(C_4H_9)_2S^+$), 57 ($C_4H_9^+$).

$C_{17}H_{24}CrO_3S$ (360.4) Ber. C 56.65 H 6.71 Cr 14.43 S 8.90

Gef. C 56.67 H 6.40 Cr 14.24 S 9.20

Aus dem Eluat der zweiten roten Zone werden 0.105 g **2e** (16%) zurückgewonnen.

anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methyl- λ^4 -thiabenzol)molybdän(0) (**3e**): 0.465 g (1.11 mmol) **6e** und 2.22 mmol $Na[H_2Al(OCH_2CH_2OCH_3)_2]$ werden wie beschrieben 10 min umgesetzt. Die Reaktionslösung wird chromatographiert, wobei aus dem Eluat der ersten roten Zone 0.138 g (31%) orangegelbes **3e** vom Schmp. 161–163 °C (Zers.) erhalten werden. – MS (70 eV, 140 °C): $m/e = 406 (M^+)$, 391 ($M^+ - CH_3$), 378 ($M^+ - CO$), 363 ($M^+, - CH_3, - CO$), 335 ($M^+, - CH_3, - 2CO$), 307 ($M^+, - CH_3, - 3CO$), 98 (Mo^+), 57 ($C_4H_9^+$).

$C_{17}H_{24}MoO_3S$ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 S 7.93

Gef. C 50.61 H 6.09 S 7.45 Molmasse 406 (MS, bezogen auf ^{98}Mo)

Aus dem Eluat der zweiten roten Zone werden 0.134 g (31%) **6e** zurückgewonnen.

anti-Tricarbonyl(3,5-di-tert-butyl-1-methyl- λ^4 -thiabenzol)wolfram(0) (**4e**): Analog werden aus 0.375 g (0.74 mmol) **7e** und 1.48 mmol $Na[H_2Al(OCH_2CH_2OCH_3)_2]$ 0.031 g (8.5%) weinrotes **4e** vom Schmp. 149–150 °C (Zers.) erhalten. – MS (70 eV, 160 °C): $m/e = 492 (M^+)$, 477 ($M^+ - CH_3$), 464 ($M^+ - CO$), 449 ($M^+, - CH_3, - CO$), 436 ($M^+ - 2CO$), 421 ($M^+ - CH_3, - 2CO$), 408 ($M^+ - 3CO$), 393 ($M^+ - CH_3, - 3CO$), 361 ($C_5H_3(C_4H_9)_2W^+$), 184 (W^+), 57 ($C_4H_9^+$).

$C_{17}H_{24}O_3SW$ (492.3) Ber. C 41.48 H 4.91 S 6.51

Gef. C 41.52 H 5.14 S 6.90 Molmasse 492 (MS, bezogen auf ^{184}W)

¹⁾ XVII. Mitteil.: L. Weber, R. Boese und W. Meyer, *Angew. Chem.* **94**, 938 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 926 (1982).

²⁾ ^{2a)} A. G. Hortmann, R. L. Harris und J. A. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6119 (1974), – ^{2b)} B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler jr. und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2718 (1975).

³⁾ L. Weber, *Angew. Chem.* **93**, 304 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 279 (1981); L. Weber und R. Boese, *Chem. Ber.* **115**, 1775 (1982).

⁴⁾ L. Weber und D. Wewers, *Chem. Ber.* **116**, 1327 (1983).

⁵⁾ A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6507 (1971).