

# Schwefelylid-Komplexe durch Addition von Thioethern an Benzylidenpentacarbonylwolfram

Helmut Fischer\*, Johann Schmid und Siegfried Zeuner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

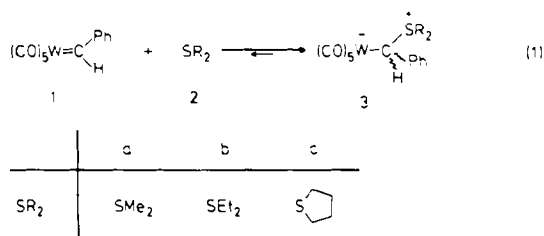
Eingegangen am 28. Oktober 1986

Benzylidenpentacarbonylwolfram,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$  (**1**), reagiert mit Thioethern,  $\text{SR}_2$  (**2**), zu den Schwefelylid-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{SR}_2]$  ( $\text{SR}_2 = \text{SMc}_2$  (**3a**),  $\text{SEt}_2$  (**3b**),  $\text{SC}_4\text{H}_8$  (**3c**)). Die Thermolyse von **3a** bzw. **3b** ergibt hauptsächlich  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{SR}_2)$  (**4a, b**). Zusätzlich werden noch  $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{W}(\text{SR}_2)_2$ ,  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\{\mu\text{-C}(\text{H})\text{Ph}\}$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  sowie  $\text{cis}$ - und  $\text{trans}$ -Stilben gebildet. Die Komplexe **3** reagieren mit  $\text{PPh}_3$  unter  $\text{SR}_2/\text{PPh}_3$ -Austausch zu  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{PPh}_3]$ . Mit Olefinen wie 1-Hexen oder Ethylvinylether reagiert **3b** unter Übertragung der  $\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ -Gruppe auf die olefinische Doppelbindung und Bildung von Cyclopropanen. Bei der Umsetzung von **1** mit Dimethylsulfoxid wird, im Gegensatz zur Reaktion mit Thioethern, kein stabiler Ylid-Komplex gebildet, sondern der Benzylidenligand oxidativ als Benzaldehyd abgespalten. Das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment stabilisiert sich als  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{SMc}_2)$  (**4a**).

Carben-Komplexe wurden vielfach als reaktive Zwischenstufen bei einer Reihe von katalytischen Prozessen postuliert<sup>1</sup>. So sind z. B. isolierbare Übergangsmetallcarben-Komplexe in der Lage, die Olefin-Metathese und die Alkinpolymerisation zu initiieren sowie die  $\text{CR}_2$ -Einheit auf olefinische Doppelbindungen zu übertragen (Cyclopropanierung). Da bei vielen katalytischen Reaktionen organische Schwefelverbindungen als Katalysatorgifte fungieren, untersuchten wir nun das Reaktionsverhalten von Thioethern gegenüber dem extrem elektrophilen Carben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$  (**1**), dessen Isolierung uns kürzlich gelungen war<sup>2</sup>.

## Präparative Ergebnisse

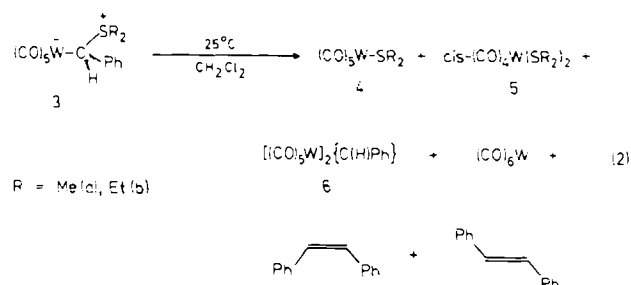
Bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  reagiert Benzylidenpentacarbonylwolfram (**1**) mit Dimethylsulfid (**2a**), Diethylsulfid (**2b**) bzw. Tetrahydrothiophen (**2c**) in Pentan praktisch augenblicklich unter Addition des Thioethers an das Carbenkohlenstoffatom zu den Komplexen **3a–c** [Gl. (1)]. Die ursprünglich tiefrote Lösung entfärbt sich, und **3a–c** fallen als gelber voluminöser Niederschlag aus. Thiophen reagiert mit **1** unter vergleichbaren Bedingungen nicht mehr.



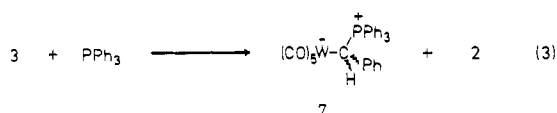
## Sulfur Ylide Complexes via Addition of Thioethers to Benzylidenepentacarbonyl tungsten

Benzylidenepentacarbonyl tungsten,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$  (**1**), reacts with thioethers,  $\text{SR}_2$  (**2**), to give the sulfur ylide complexes  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{SR}_2]$  ( $\text{SR}_2 = \text{SMc}_2$  (**3a**),  $\text{SEt}_2$  (**3b**),  $\text{SC}_4\text{H}_8$  (**3c**)). The thermolysis of **3a** and **3b** yields mainly  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{SR}_2)$  (**4a, b**), respectively. Additionally,  $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{W}(\text{SR}_2)_2$ ,  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\{\mu\text{-C}(\text{H})\text{Ph}\}$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$  as well as  $\text{cis}$ - and  $\text{trans}$ -stilbene are formed. The complexes **3** react with  $\text{PPh}_3$  via  $\text{SR}_2/\text{PPh}_3$  exchange to give  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{PPh}_3]$ . In the reaction of **3b** with olefins such as 1-hexene and ethyl vinyl ether the  $\text{C}(\text{H})\text{Ph}$  group is transferred to the olefinic double bond and cyclopropanes are formed. In contrast to the reaction of **1** with thioethers that with dimethyl sulfoxide does not yield a stable ylide complex but rather benzaldehyde via oxidative elimination of the benzylidene ligand. The  $(\text{CO})_5\text{W}$  fragment is stabilized as  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{SMc}_2)$  (**4a**).

Die hellgelben, in unpolaren Solvenzien nicht, in polaren mäßig löslichen Komplexe **3a–c** sind im festen Zustand bei  $-25^\circ\text{C}$  stabil, zersetzen sich aber bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Stunden. Hauptprodukt der Thermolyse von **3a** bzw. **3b** in Dichlormethan bei Raumtemperatur ist der jeweilige Pentacarbonyl(thioether)-Komplex **4a** bzw. **4b**. Außerdem lassen sich aus dem Produktgemisch noch geringe Mengen der  $\text{cis}$ -Tetracarbonylbis(thioether)-Komplexe **5a** und **5b**, von  $\mu$ -Benzyliden-bis(pentacarbonylwolfram) (**6**)<sup>3</sup> und Hexacarbonylwolfram isolieren sowie gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben  $\text{cis}$ - und  $\text{trans}$ -Stilben nachweisen [Gl. (2)].

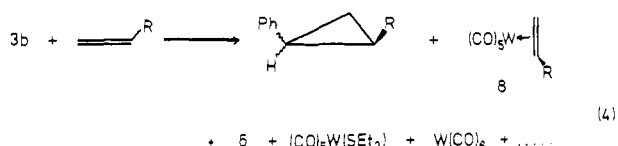


Die Bildung von **6** und  $\text{cis}$ - und  $\text{trans}$ -Stilben (den charakteristischen Thermolyseprodukten von reinem **1** in inerten Solvenzien<sup>3</sup>) deutet darauf hin, daß die Addition von **2** an **1** reversibel ist. Damit stimmt auch überein, daß beim Versetzen einer Lösung von **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{PPh}_3$  nahezu augenblicklich Umylidierung unter Bildung des Phosphorylid-Komplexes **7** erfolgt [Gl. (3)].

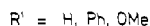
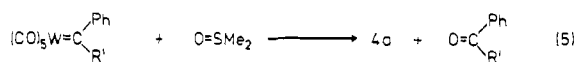


Die Verbindung **7** war bereits früher auf direktem Weg durch Reaktion von **1** mit  $\text{PPh}_3$  erhalten worden<sup>4)</sup>. In Lösung muß das Additions-gleichgewicht (1) jedoch nahezu vollständig auf der Seite der Addukte **3** liegen, da sich **1** neben **3** spektroskopisch nicht mehr nachweisen läßt.

Die Reversibilität der Addition von **2** an **1** legt nahe, daß die Komplexe **3** als gut handhabbare Cyclopropanierungs-agenzien verwendbar sein sollten, da in situ erzeugtes **1** bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  den Benzylidenliganden rasch auf olefinische Doppelbindungen überträgt<sup>4-6)</sup>. Tatsächlich reagiert **3b** mit Olefinen wie 1-Hexen oder Ethylvinylether bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zu den entsprechenden Cyclopropanen. Das *syn/anti*-Isomerenverhältnis der Cyclopropane entspricht demjenigen der Umsetzung von **1** mit den gleichen Olefinen<sup>6)</sup>. Metallorganisches Hauptprodukt der Reaktion ist der jeweilige Pentacarbonyl(olefin)-Komplex **8**, daneben lassen sich noch geringe Mengen von **4b**, **6** und  $\text{W}(\text{CO})_6$  nachweisen [Gl. (4)].



Anders als mit Thioethern reagiert **1** mit Dimethylsulfoxid bei tiefen Temperaturen nicht unter Addition von  $\text{Me}_2\text{SO}$ , sondern unter oxidativer Abspaltung des Benzylidenliganden als Benzaldehyd. Das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment wird als Dimethylthioether-Komplex **4a** stabilisiert. Analog verlaufen auch die Umsetzungen von  $\text{OSMe}_2$  mit den Komplexen  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$  (Bildung von **4a** und Benzophenon) bzw.  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$  (Bildung von **4a** und Benzoesäure-methylester) [Gl. (5)].



## Spektroskopische Ergebnisse

Durch die Addition der Thioether **2** an das Benzylidenkohlenstoffatom von **1** wird in beträchtlichem Maß Elektronendichte auf das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment übertragen. In den *IR-Spektren* werden infolgedessen die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen um bis zu  $90\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, die Lage der CO-Valenzschwingungen (siehe Exp. Teil) ist hingegen unabhängig von der Art des Thioethers. In den *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* (Tab. 1) beobachtet man die Resonanz des  $\text{W}-\text{C}-\text{H}$ -Atoms von **3** im Bereich zwischen  $\delta = 3.50$  und  $3.75$  und somit im Vergleich zum extrem stark entschirmten Benzylidenwasserstoff der Ausgangsverbindung **1** ( $17.53\text{ ppm}$ ) um ca.  $14\text{ ppm}$  bei höherem Feld. Die diamagnetische Verschiebung ist erwartungsgemäß bei den

aromatischen Protonen mit ca.  $0.5\text{ ppm}$  beträchtlich geringer. Die *S-Me*-Gruppen in **3a** sind diastereotop. Man beobachtet daher zwei Singulets bei  $\delta = 2.41$  und  $2.73$  (zum Vergleich: freies  $\text{SMe}_2$   $\delta = 2.14$ <sup>7)</sup>). Entsprechend ergeben die *Me*-Gruppen von **3b** zwei Triplets, während die Resonanzen der *S-CH<sub>2</sub>*-Wasserstoffe aufgrund von Diastereotopie und geminaler Kopplung in acht sich teilweise stark überlappende Quartetts aufspalten. Für die *SR<sub>2</sub>*-Gruppierung von **3c** findet man schließlich mehrere stark strukturierte Multipletts.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **3a-c** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**3a** und **3b** bei  $-50^\circ\text{C}$ , **3c** bei  $-40^\circ\text{C}$ ;  $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf  $\text{CDHCl}_2$ )

Komplex	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3a</b>	3.56 (s, 1)		2.41 (s, 3) 2.73 (s, 3)	7.1 (m, 5)
<b>3b</b>	3.75 (s, 1)	2.54–3.19 (m, 4)	1.15 (t, 3) <sup>a)</sup> 1.36 (t, 3) <sup>a)</sup>	7.1 (m, 5)
<b>3c</b>	3.56 (s, 1)	2.10 (m, 4) 2.65 (m, 2) 3.10 (m, 1) 3.85 (m, 1)		7.2 (m, 5)

<sup>a)</sup>  $J = 7.5\text{ Hz}$ .

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **3a-c** ( $J_{\text{WC}}$  in Hz in Klammern; **3a** und **3c** bei  $-40^\circ\text{C}$ , **3b** bei  $-30^\circ\text{C}$ ; Solvens und Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Komplex	CO <sub>trans</sub>	CO <sub>cis</sub>	CH	SCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3a</b>	202.9 (142.8)	200.0 (127.6)	34.5 (58.0)			29.1 30.2	124.4 125.6 128.6 146.6
<b>3b</b>	202.8	200.2 (127.4)	27.4 (57.1)	33.5 34.2		7.6 9.1	124.2 125.5 128.7 147.1
<b>3c</b>	202.9	200.1 (127.9)	34.5 (57.6)	44.2 47.6	27.3 28.6		123.8 125.0 128.6 148.6

Die Addition der Thioether an das Benzylidenkohlenstoffatom von **1** bewirkt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Tab. 2) eine diamagnetische Verschiebung der Resonanz dieses Kohlenstoffatoms um mehr als  $300\text{ ppm}$  (in **1**:  $338.7\text{ ppm}$ <sup>2)</sup>). Die <sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstante des ylidischen C-Atoms ist mit  $57-58\text{ Hz}$  kleiner als der bei Carben-Komplexen für das Carbenkohlenstoffatom üblicherweise beobachtete Wert ( $88-103\text{ Hz}$ <sup>8)</sup>). Der Einfluß auf die *trans*-CO-Gruppe ist zwar beträchtlich geringer, aber noch deutlich ausgeprägt: in **3** beobachtet man die CO-Resonanz bei  $202.8$  bzw.  $202.9\text{ ppm}$  ( $213.9\text{ ppm}$  in **1**<sup>9)</sup>). Die an das Schwefelatom der Thioether gebundenen Kohlenstoffatome ergeben aufgrund der Diastereotopie jeweils zwei Signale. Sie sind infolge der Ladungsübertragung vom Thioether auf den  $(\text{CO})_5\text{W}-[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ -Teil des Moleküls gegenüber den entsprechenden Resonanzen der freien Thioether um ca.  $10\text{ ppm}$  paramagne-

tisch verschoben [zum Vergleich: **2a**: 19.3 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>10</sup>, **2b**: 25.5 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>10</sup>, **2c**: 31.2 ppm (in Dioxan)<sup>11</sup>].

In den *Massenspektren* von **3a–c** spiegelt sich die leichte Abspaltbarkeit der  $\text{SR}_2$ -Gruppe wider: man findet Peaks für die Ausgangsverbindungen **1** und **2a–c** und für von diesen abgeleitete Fragment-Ionen. Der jeweilige Molekülpeak konnte dagegen nicht beobachtet werden.

## Diskussion

Der Carben-Komplex **1** addiert bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  augenblicklich und reversibel die Thioether **2a–c**, wobei das Additions-gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite des Addukts liegt. Dies zeigt, daß eine ähnliche Reaktion auch für die Inaktivierung bzw. Verminderung der Aktivität von Carben-Komplex-Zwischenstufen in Katalysezyklen (neben anderen Inaktivierungsmechanismen) in Betracht gezogen werden muß.

Analog **1** addiert auch der kationische Alkyliden-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}=\text{CH}_2]^+ \text{PF}_6^-$  Thioether wie  $\text{Me}_2\text{S}$  oder  $\text{MeSCH}_2\text{Ph}$ <sup>12</sup>. Beim  $\text{Me}_2\text{S}$ -Addukt beobachtet man bei Raumtemperatur im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal für die beiden diastereotopen Me-Gruppen. Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren läßt sich ableiten, daß die beiden Me-Gruppen über einen dissoziativen Mechanismus mit  $\Delta G^\ddagger \approx 13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  äquilibrieren. Der Komplex **3a** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $35^\circ\text{C}$  noch zwei scharfe Singulets für die beiden Me-Gruppen. Daraus folgt, daß  $\Delta G^\ddagger$  für die  $\text{SMe}_2$ -Dissoziation [Rückreaktion Gl. (1)] größer als  $15.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  sein muß. Die obere Grenze für  $\Delta G^\ddagger$  läßt sich unter der plausiblen Annahme, daß der  $\text{SMe}_2/\text{PPh}_3$ -Austausch bei **3a** ebenfalls nach einem dissoziativen Mechanismus erfolgt, aus der Reaktionsgeschwindigkeit zu  $17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  abschätzen.

Wie **3** reagieren auch  $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}-\text{CH}_2\text{SMe}_2]^+ ^{12}$  und  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$ <sup>13</sup> mit  $\text{PPh}_3$  unter Umylidierung. Aus der kinetischen Untersuchung der Reaktion des Chrom-Komplexes mit  $\text{PPh}_3$  folgt<sup>14</sup>, daß der  $\text{S}(\text{O})\text{Me}_2/\text{PPh}_3$ -Austausch durch eine irreversible Dissoziation von  $\text{OSMe}_2$  vom Komplex eingeleitet wird. Diese Reaktion ist im Vergleich zu der von **3** jedoch beträchtlich langsamer, bei  $20^\circ\text{C}$  beträgt  $\Delta G^\ddagger$   $24.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (in  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ).

Die Reaktionen von **1** mit Thioethern unterscheiden sich stark von denen mit Ethern wie z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran. Der erste Reaktionsschritt dürfte zwar in beiden Fällen in einem nucleophilen Angriff des Ethers bzw. Thioethers am Carbenkohlenstoffatom bestehen, bei der Umsetzung von **1** mit Ethern werden jedoch nicht die entsprechenden O-Ylid-Komplexe isoliert, sondern  $\alpha$ -benzylsubstituierte Ether, die durch Einschiebung des Benzylidenliganden in die  $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung des Ethers gebildet werden<sup>15</sup>. Außerdem reagiert **1** mit Ethern beträchtlich langsamer als mit **2a–c**.

Aufgrund der Reversibilität der Thioetheraddition lassen sich die Schwefelylid-Komplexe **3** als Cyclopropanierungsreagenzien verwenden. Noch rascher als **3** reagiert zwar **1** mit Olefinen, dieser Komplex ist aber wegen seiner großen

Thermolabilität schwierig zu handhaben. Bereits früher konnte gezeigt werden<sup>16</sup>, daß sich kationische Schwefelylid-Eisen-Komplexe des Typs  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{H})\text{S}(\text{R}^2)\text{-Me}]^+$  mit Alkenen zu Cyclopropanen umsetzen. Allerdings sind hierfür längere Reaktionszeiten (12–20 Stunden) oder erhöhte Temperaturen erforderlich.

Im Gegensatz zur Reaktion von **1** mit **2** führt die mit Dimethylsulfoxid nicht zu Schwefelylid-Komplexen, obwohl entsprechende, allerdings auf anderem Weg dargestellte Pentacarbonylmetall-Komplexe,  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>17</sup>, als stabil bekannt sind. Dimethylsulfoxid fungiert gegenüber **1** vielmehr als Oxidationsmittel: der Benzylidenligand wird als Benzaldehyd abgespalten und das Pentacarbonylmetall-Fragment als Thioether-Komplex stabilisiert. Entsprechend dürften die Reaktionen auch anderer Carben-Komplexe mit Dimethylsulfoxid verlaufen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Universität Bayreuth, für  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $\text{Na/Pb}$ -Legierung,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{10}$ , Molekularsieb 4 Å) und ebenso wie das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C 60 HL, Jeol PMX 60 bzw. Jeol JNM-GX 270. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Jeol FX 90 Q bzw. Jeol JNM-GX 270. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Gaschromatogramme: Siemens Chromatograph L 350. – Der Komplex **1** wurde nach Lit.<sup>2</sup> dargestellt. Die Thioether **2a–c** waren Produkte der Fa. Merck.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 3a–c:* Eine Lösung von Benzylidenpentacarbonylwolfram (**1**) in Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge an Dialkylsulfid versetzt. Die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt sich augenblicklich, und ein voluminöser, hellgelber Niederschlag fällt aus. Dieser wird filtriert und bei  $-50^\circ\text{C}$  mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet. Eine weitere Reinigung ist bei Verwendung von reinen Edukten nicht erforderlich, die Produkte sind analysenrein.

*Pentacarbonyl[(dimethylsulfonio)benzylid]wolfram (3a):* 200 mg **1** in 50 ml Pentan, 35  $\mu\text{l}$  **2a**. Elfenbeinfarbenes Pulver. Ausb. 190 mg (83%), Schmp.  $66^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2058  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1965 (w), 1913 (vs), 1885 (sh).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SW}$  (476.2)

Ber. C 35.31 H 2.54 O 16.80 S 6.73 W 38.61

Gef. C 35.70 H 2.57 O 16.69 S 6.70 W 38.44

*Pentacarbonyl[(diethylsulfonio)benzylid]wolfram (3b):* 170 mg **1** in 45 ml Pentan, 45  $\mu\text{l}$  **2b**. Gelbes Pulver. Ausb. 155 mg (75%), Schmp.  $71^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2058  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1965 (w), 1912 (vs), 1879 (sh).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SW}$  (504.2)

Ber. C 38.11 H 3.20 O 15.87 S 6.36 W 36.46

Gef. C 38.41 H 3.27 O 16.16 S 6.19 W 36.16

*Pentacarbonyl[(tetrahydrothiophenio)benzylid]wolfram (3c):* 150 mg **1** in 40 ml Pentan, 32  $\mu\text{l}$  **2c**. Hellgelbes Pulver. Ausb.

140 mg (77%), Schmp. 75 °C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) 2057 cm<sup>-1</sup> (s), 1965 (w), 1913 (vs), 1883 (sh).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>SW (502.2)

Ber. C 38.27 H 2.81 O 15.93 S 6.38 W 36.61

Gef. C 38.29 H 2.92 O 15.88 S 6.79 W 36.46

**Thermolyse von 3a:** Eine Lösung von 380 mg (0.8 mmol) **3a** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. 2 h gerührt. Dabei färbt sich die zunächst klare, gelborange Lösung schmutzigbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Pentan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20:1) aufgenommen und bei -25 °C an Kieselgel chromatographiert. Zunächst wird eine hellbraune, hauptsächlich **4a** und **6** enthaltende Zone eluiert. Die schwarzen, schwerlöslichen Zersetzungsprodukte am Kopf der Säule werden abgehoben und die gelbe, über die ganze Säule verschmierte Zone mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. Die Eluate werden vereinigt und erneut an Kieselgel bei -25 °C mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit von 20:1 über 10:1 bis 2:1 ansteigendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gehalt chromatographiert. Die erste, braune Zone enthält **6** [Ausb. 50 mg (17%), Identifizierung durch spektroskopischen Vergleich mit publizierten Daten<sup>3)</sup>]. Aus der zweiten, gelben Zone erhält man nach Entfernen des Solvens i. Vak. 100 mg (32%) **4a** (spektroskopische Identifizierung, siehe unten) und aus der dritten, hellgelben Zone 20 mg (6%) **5a** [Identifizierung anhand des zu **5b** (s. u.) analogen IR-Spektrums: **5a** (Hexan): ν(CO) 2021 cm<sup>-1</sup> (m), 1908 (s), 1898 (vs), 1873 (s)].

**Thermolyse von 3b:** Die Thermolyse von **3b** und die chromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte werden mit folgender Abweichung analog durchgeführt: Thermolyse 1.5 h bei Raumtemp. und anschließend 2 h bei 35 °C.

1., braune Zone: (CO)<sub>5</sub>W und **6**, spektroskopische Identifizierung.

2., gelbe Zone: *Pentacarbonyl*(diethylsulfid)wolfram (**4b**): Bei Raumtemp. gelbes Öl. — IR (Hexan): ν(CO) 2074 cm<sup>-1</sup> (w), 1983 (w), 1941 (vs), 1933 (sh). — <sup>1</sup>H-NMR (in CD<sub>2</sub>COCD<sub>2</sub>, δ-Werte rel. CD<sub>2</sub>HCOCD<sub>2</sub>): 1.41 (t, 6H, J = 7.6 Hz), 3.04 (q, 4H). — C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>SW (414.1) Molmasse 414 (MS, bezogen auf <sup>184</sup>W).

3., hellgelbe Zone: *cis-Tetracarbonylbis*(diethylsulfid)wolfram (**5b**): Bei Raumtemp. gelbes Öl. — IR (Hexan): ν(CO) 2017 cm<sup>-1</sup> (m), 1905 (m), 1895 (vs), 1871 (s). — <sup>1</sup>H-NMR: zwei sich überlagernde Triplets (J = 7 Hz) bei 1.28 und 1.44 ppm (rel. Intensitätsverhältnis ca. 1:2), sich stark überlagernde Quartetts bei 2.58, 3.03 und 3.10.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>SW (476.3) Ber. C 30.26 H 4.23 O 13.44 W 38.60

Gef. C 30.35 H 4.24 O 13.45 W 38.69

Molmasse 476 (MS, bezogen auf <sup>184</sup>W)

Die Produktverteilung (CO)<sub>5</sub>W: **4b**: **5b**: **6** entspricht aufgrund der infrarotspektrometrischen Analyse der von (CO)<sub>5</sub>W: **4a**: **5a**: **6** bei der Thermolyse von **3a**. Gaschromatographisch lassen sich in der Reaktionslösung noch *cis*- und *trans*-Stilben nachweisen.

**Reaktion von 3 mit PPh<sub>3</sub>:** Eine orange Lösung von **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren rasch mit einer Lösung von PPh<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag nach Hellgelb. Das Solvens wird i. Hochvak. abgezogen und der Produktkomplex durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe (dargestellt durch Umsetzung von **1** mit PPh<sub>3</sub>)<sup>4)</sup> identifiziert.

**Reaktion von 3b mit 1-Hexen bzw. Ethylvinylether:** **3b** wird unter Rühren bei Raumtemp. in 1-Hexen bzw. Ethylvinylether gelöst, wobei sich die zunächst orangerote Lösung im Verlauf weniger Minuten hellgelb färbt. Gaschromatographisch lassen sich in der Lösung die jeweiligen Cyclopropane durch Vergleich mit authentischen Proben (dargestellt nach Lit.<sup>6)</sup>) nachweisen. Die metallorganischen Reaktionsprodukte werden nach Abziehen des Lösungs-

mittels dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel: Hexan). Im Fall der Produkte der Umsetzung von **3b** mit 1-Hexen enthält die erste, gelbe Zone (CO)<sub>5</sub>W(1-Hexen) [Identifizierung durch Vergleich mit einer Probe, dargestellt durch Photolyse von W(CO)<sub>6</sub> in 1-Hexen. IR (Hexan): ν(CO) 2081 cm<sup>-1</sup> (m), 1992 (vw), 1965 (s), 1950 (vs)] und W(CO)<sub>6</sub>, die zweite, bräunliche Zone geringe Mengen von **6** und die dritte, langsamer laufende gelbe Zone **4b**. Die Produkte der Umsetzung von **3b** mit Ethylvinylether werden analog aufgetrennt, allerdings zersetzt sich (CO)<sub>5</sub>W(H<sub>2</sub>C=CHOEt) bereits während der Chromatographie vollständig. Der Vinylether-Komplex wird daher im Reaktionsgemisch durch IR-spektroskopischen Vergleich mit einer Probe identifiziert, die durch Photolyse von W(CO)<sub>6</sub> in Ethylvinylether [IR (Ethylvinylether): ν(CO) 2078 cm<sup>-1</sup> (m), 1988 (w), 1948 (vs), 1925 (m, sh)] erhalten worden war.

**Reaktion von (CO)<sub>5</sub>W[CPh<sub>2</sub>] mit Dimethylsulfoxid:** Eine Lösung von 0.9 g (1.84 mmol) (CO)<sub>5</sub>W[CPh<sub>2</sub>] in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -15 °C mit 0.14 g (1.84 mmol) O=SMe<sub>2</sub> versetzt. Die ursprünglich tiefrote Lösung färbt sich augenblicklich gelb. Anschließend wird sie bei -25 °C mit Pentan an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert eine orangegelbe Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle von **4a**, Ausb. 450 mg (63%), Schmp. 28 °C. — IR (Hexan): ν(CO) 2077 cm<sup>-1</sup> (m), 1980 (w), 1942 (vs), 1935 (sh). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>COCD<sub>2</sub>): δ = 2.77 (s). Der Komplex ist spektroskopisch identisch mit bereits früher auf anderem Weg dargestelltem **4a**<sup>15)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>W (386.0)

Ber. C 21.78 H 1.57 O 20.72 S 8.30 W 47.63

Gef. C 21.77 H 1.70 O 20.76 S 8.57 W 48.00

Molmasse 386 (MS, bezogen auf <sup>184</sup>W)

In der Reaktionslösung läßt sich IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe Benzophenon nachweisen.

Bei der Umsetzung von **1** bzw. (CO)<sub>5</sub>W[C(OMe)Ph] mit O=SMe<sub>2</sub> unter vergleichbaren Bedingungen wird ebenfalls **4a** gebildet, wie sich spektroskopisch nachweisen läßt. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe kann als jeweiliges organisches Hauptprodukt der Reaktion Benzaldehyd bzw. Benzoesäuremethylester IR-spektroskopisch und gaschromatographisch identifiziert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 72602-49-4 / **2a:** 75-18-3 / **2b:** 352-93-2 / **2c:** 110-01-0 / **3a:** 106468-91-1 / **3b:** 106468-94-4 / **3c:** 106468-95-5 / **4a:** 57550-26-2 / **4b:** 33849-45-5 / **5a:** 106468-92-2 / **5b:** 106468-96-6 / **6:** 92889-72-0 / **7:** 38317-60-1 / **8** (R = Bu): 106468-93-3 / **8** (R = OEt): 106468-97-7 / (CO)<sub>5</sub>WCPh<sub>2</sub>: 50276-12-5 / (CO)<sub>5</sub>W(COMe)Ph: 37823-96-4 / Ph<sub>2</sub>CO: 119-61-9 / PhCHO: 100-52-7 / PhCO<sub>2</sub>Me: 93-58-3 / *cis*-Stilben: 645-49-8 / *trans*-Stilben: 103-30-0 / 1-Hexen: 592-41-6 / Ethylvinylether: 109-92-2 / (2-Butylcyclopropyl)benzol: 64584-01-6 / (2-Ethoxycyclopropyl)benzol: 106435-16-9

<sup>1)</sup> Vgl. K. Weiss, in *Transition Metal Carbene Complexes* (K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Ed.), S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

<sup>2)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 684.

<sup>3)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1546.

<sup>4)</sup> C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6097.

<sup>5)</sup> C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282.

<sup>6)</sup> M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **3** (1984) 53.

- <sup>7)</sup> *Aldrich* **1** (1974) 157 A.  
<sup>8)</sup> F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 11.  
<sup>9)</sup> S. Zeuner, *Dissertation*, Techn. Univ. München 1984.  
<sup>10)</sup> G. Barbarella, P. Dembech, A. Garbesi, A. Fava, *Organ. Magn. Reson.* **8** (1976) 108.  
<sup>11)</sup> L. F. Johnson, W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, S. 78, Wiley, New York 1972.  
<sup>12)</sup> F. B. McCormick, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) C 57.  
<sup>13)</sup> L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 49.  
<sup>14)</sup> H. Fischer, L. Weber, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3340.  
<sup>15)</sup> H. Fischer, J. Schmid, R. Märkl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 572.  
<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> S. Brandt, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6473. –  
<sup>16b)</sup> K. A. M. Kremer, P. Helquist, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1862.  
<sup>17)</sup> L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) C 9.  
<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> B. D. Dombek, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2403. –  
<sup>18b)</sup> M. Herberhold, G. Süss, *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 2720; *S* **1977**, 246.

[274/86]