

Funktionalisierte Übergangsmetallalkyle, II¹⁾Synthese, Kristallstruktur und Reaktivität von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_5$, einem α -metallierten Sulfoxid

Heinz-Josef Kneuper, Christoph Zimmermann, Klaus Harms und Gernot Boche*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 23. Dezember 1988

Key Words: Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenylthio)methyl]tungsten / Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenylsulfanyl)methyl]tungsten / Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenylsulfonyl)methyl]tungsten

Die metallorganischen Sulfide $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{H}$: **1a**; $\text{R} = \text{Me}$: **1b**) reagieren mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zu den Sulfoxiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_5$ (**2a, b**). Eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt eine Struktur mit einer Wolfram-Kohlenstoff-Bindung. **2a** läßt sich mit überschüssiger MCPBA nur in geringen Ausbeuten zum Sulfon $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (**3a**) oxidieren, während **2b** nicht reagiert. Deprotonierungsversuche am α -Kohlenstoff von **2a** und **2b** verliefen ergebnislos.

Functionalized Transition Metal Alkyls, II¹⁾. – Synthesis, Crystal Structure, and Reactivity of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_5$, an α -Metalated Sulfoxide

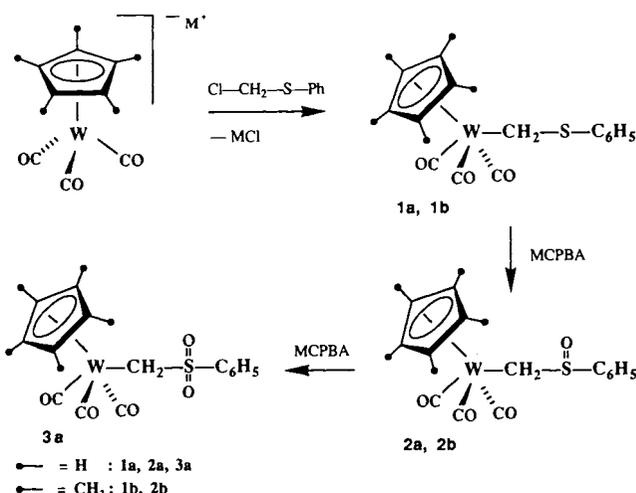
The organometallic sulfides $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{H}$: **1a**; $\text{R} = \text{Me}$: **1b**) react with *m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA) to yield the sulfoxides $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_5$ (**2a, b**). A crystal structure determination by X-ray diffraction of **2a** shows a structure with a tungsten-carbon bond. **2a** reacts with excess MCPBA to form the sulfone $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (**3a**) in poor yield, but the same reaction failed for **2b**. Attempts to deprotonate the α -carbon atom of **2a** and **2b** were unsuccessful.

α -Sulfinyl-,Carbanionen“ ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^- - \text{S}(\text{O})\text{R}^3\text{M}^+$) haben ein hohes Synthesepotential in der organischen Chemie^{2,3)}. Nicht nur die einfache Darstellung, sondern auch die hohe Reaktivität, Selektivität sowie die Chiralität in der Sulfoxid-Einheit machen diese Spezies zu beliebten Synthesebausteinen in der stereoselektiven organischen Synthese. Kürzlich haben wir erstmals ein α -lithiiertes Sulfinyl-,Carbanion“ kristallographisch charakterisiert^{4,5)}. Dabei zeigte sich, daß im Kristall von $[\alpha\text{-Methyl-}\alpha\text{-(phenylsulfanyl)benzyl-lithium} \cdot \text{TMEDA}]_2$ (TMEDA = Tetramethyldiamin) ein Dimeres vorliegt, in welchem die Sulfinyl-Sauerstoffatome zweier Moleküle des Sulfinyl-,Carbanions“ zusammen mit zwei Li(TMEDA)-Kationen einen Li_2O_2 -Vierring bilden. Ein Kontakt des Lithiums mit dem anionischen, nahezu planaren C-Atom des Sulfinyl-,Carbanions“ besteht nicht. Wir interessierten uns nun auch für Sulfoxide mit einem Übergangsmetall am α -Kohlenstoffatom, eine Verbindungs-kategorie, welche nach unserem Wissen weder chemisch noch strukturell abgesichert wurde⁶⁾. Wir berichten hier über eine gezielte und ergiebige Synthese solcher Sulfoxid-substituierter Übergangsmetallalkyle am Beispiel des Wolframs.

akzeptorstabilisiert ist, oder in ausgeprägten Redoxreaktionen (für $\text{M} = \text{Fe}$). Trotzdem ist eine Synthese solcher Verbindungen möglich, wenn von Wolframat-Anionen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-M}^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) und dem Sulfid $\text{ClCH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ ausgegangen wird. Nach Umsetzung bei Raumtemperatur entstanden in guten Ausbeuten $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ (**1a, b**). Die Umsetzung der gleichen Komponenten (für $\text{R} = \text{H}$) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) führt nach King et al. zum entsprechenden Dicarbonylprodukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5)$ mit η^2 -koordinierter $\text{CH}_2\text{-S}(\text{R})$ -Einheit⁸⁾. Obwohl wir im FD-Massenspektrum nicht den Molekül-Ionen-Peak, sondern das Signal für das CO-ärmere Dicarbonyl-

Ergebnisse

Die Synthese von Verbindungen des Typs $\text{L}_x\text{M-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-R}$ gelang uns nicht durch Umsetzung von Lithium-Sulfinyl-,Carbanionen“ wie z. B. $(\text{CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_5)^- \text{Li}^+$ mit Metallhalogeniden wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ oder $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ⁷⁾. Die Schwierigkeiten bestanden entweder in der geringen Nucleophilie des Anions, welches erheblich



produkt ($M^+ - 28$) beobachtet haben, ist das Vorliegen der Tricarbonylkomplexe durch Elementaranalysen und Infrarotspektren (siehe Experimenteller Teil) sowie durch die Röntgenstrukturanalyse eines Folgeprodukts (s. unten) belegt.

Oxidation von **1a** und **1b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) lieferte die Sulfoxide **2a, b** mit bis zu 80% Ausbeute im Gramm-Maßstab. **2a, b** sind thermisch unempfindliche, luft- und wasserstabile, kristalline, gelbe Verbindungen. An einem Einkristall von **2a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt.

Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S(O)-C}_6\text{H}_5$ (**2a**)

Verbindung **2a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt⁹. Abb. 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung von **2a**.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel von **2a**

Bindungslängen (pm)

W(1) - C(1)	228.7(7)
C(1) - S(1)	179.6(7)
S(1) - O(1)	148.9(6)
S(1) - C(2)	181.1(7)
C(1) - H(1)	97(6)
C(1) - H(2)	80(7)
W(1) - C(13)	199.8(7)
W(1) - C(14)	196.4(7)
W(1) - C(15)	202.4(7)
C(13) - O(2)	112.8(9)
C(14) - O(4)	115.5(9)
C(15) - O(3)	112.3(8)
C(2) - C(3)	138(1)
C(2) - C(7)	136(1)
W(1) - C(8...12)	231.0(7)...236.3(6)

Bindungswinkel (grad)

C(1) - S(1) - O(1)	109.2(3)
C(1) - S(1) - C(2)	97.3(3)
O(1) - S(1) - C(2)	105.8(3)
W(1) - C(1) - S(1)	115.5(3)
W(1) - C(1) - H(1)	108(4)
W(1) - C(1) - H(2)	119(5)
S(1) - C(1) - H(1)	98(4)
S(1) - C(1) - H(2)	97(5)
H(1) - C(1) - H(2)	117(6)
S(1) - C(2) - C(3)	119.5(5)
S(1) - C(2) - C(7)	120.3(5)
C(1) - W(1) - C(13)	130.2(3)
C(1) - W(1) - C(14)	76.8(3)
C(1) - W(1) - C(15)	72.6(3)
W(1) - C(13) - O(2)	177.5(7)
W(1) - C(14) - O(4)	177.5(6)
W(1) - C(15) - O(3)	177.9(6)
C(13) - W(1) - C(14)	77.4(3)
C(13) - W(1) - C(15)	76.4(3)
C(14) - W(1) - C(15)	108.5(3)

Torsionswinkel (grad)

W(1) - C(1) - S(1) - C(2)	179.4(8)
W(1) - C(1) - S(1) - O(1)	-71.1(4)
H(1) - C(1) - S(1) - C(2)	64(4)
H(2) - C(1) - S(1) - C(2)	-54(5)
H(1) - C(1) - S(1) - O(1)	174(4)
H(2) - C(1) - S(1) - O(1)	56(5)
C(3) - C(2) - S(1) - C(1)	-81.9(6)
C(7) - C(2) - S(1) - C(1)	99.5(6)

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, handelt es sich bei **2a** um ein $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ -substituiertes Methylphenylsulfoxid. Die Bindungslängen C(1)–S(1), S(1)–C(2) und S(1)–O(1) betragen 179.6(7), 181.1(7) bzw. 148.0(6) pm, was den entsprechenden Abständen in Methyl-*p*-tolylsulfoxid von 180.9, 180.4 und 150.5 pm entspricht¹⁰. Abb. 2 zeigt eine Projektion von **2a** entlang der C(1)–S(1)-Bindung.

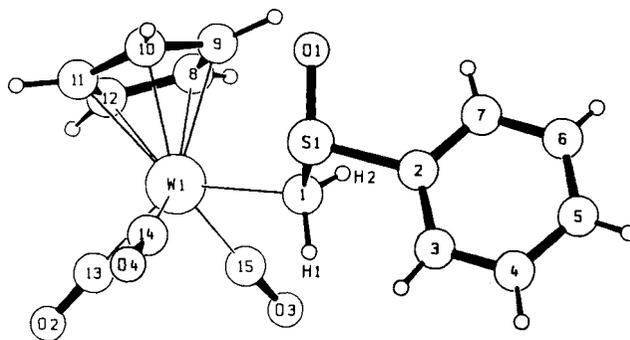


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{-CH}_2\text{-S(O)-C}_6\text{H}_5$ (**2a**)

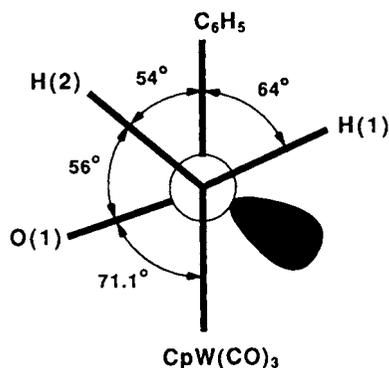


Abb. 2. Projektion von **2a** entlang C(1)–S(1)

Das Schwefelatom S(1) ist pyramidal konfiguriert, die Bindungswinkel um S(1), C(1)–S(1)–C(2), C(1)–S(1)–O(1) und C(2)–S(1)–O(1) betragen 97.3(3)°, 109.2(3)° und 105.8(3)°. C(1) ist ebenfalls nahezu tetraedisch, die Winkel W(1)–C(1)–S(1), W(1)–C(1)–H(1), W(1)–C(1)–H(2) und H(1)–C(1)–H(2) belaufen sich auf 115.5(3)°, 108(4)°, 119(5)° und 117(6)°.

Das Wolframfragment ist ausschließlich an das Kohlenstoffatom C(1) gebunden, die Bindungslänge entspricht mit 228.7(7) pm einer W–C-Einfachbindung¹¹. Ein Kontakt zum Sulfoxid-Sauerstoffatom O(1) besteht nicht. Dies unterscheidet **2a** wesentlich vom α -lithiierten Sulfoxid [α -Methyl- α -(phenylsulfinyl)benzylolithium · TMEDA]₂, bei dem ausschließlich Li–O-Kontakt⁴ vorliegt. Das Wolframfragment und der Phenylrest sind antiperiplanar bezüglich der C(1)–S(1)-Bindungsachse angeordnet.

Die W(CO)₃-Einheit in **2a** hat die übliche „Four-legged-piano-stool“-Anordnung, welche für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ -X-Derivate typisch ist. Der *trans*-Winkel C(1)–W(1)–C(13) beträgt 130.2(3)°, die *cis*-Winkel C(1)–W(1)–C(14) und C(1)–W(1)–C(15) weisen 76.8(3)° und 72.6(3)° auf. Die Metall-Carbonyl-Anordnungen sind nahezu linear (Winkel

$W-C-O = 177.5(6) - 177.9(6)^\circ$, die $C-O$ -Abstände liegen im normalen Bereich [112.3(8)–115.5(9) pm], ebenso die Wolfram-Ring-Kohlenstoffabstände [231.0(7)–236.3(6) pm]. Die Struktur der $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3$ -Einheit stimmt damit nahezu überein mit der der Stammverbindung $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3Cl^{12)}$.

Diskussion

Die Organowolfram-Sulfide **1a** und **1b** sind präparativ problemlos darstellbar und dank ihrer physikalischen Eigenschaften bequem an der Luft handhabbar. Beide lassen sich mit MCPBA übersichtlich zu den entsprechenden Sulfoxiden oxidieren, ohne daß der Wolfram-Ligand verlorengeht. Überraschenderweise bleibt die Oxidation auf dieser Stufe stehen, denn weitere Umsetzung mit überschüssiger MCPBA bei langen Reaktionszeiten bzw. hohen Temperaturen liefern im Falle von **2b** kein, bei **2a** nur Spuren des metallorganischen Sulfoxids $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3-CH_2-SO_2-C_6H_5$ (**3a**)¹³⁾. Stärkere Oxidantien wie H_2O_2 /Eisessig ergaben ausschließlich carbonylfreie Produkte durch Zerstörung des Wolframliganden.

Organische Sulfoxide werden durch metallorganische Basen wie $nBuLi$ einfach und schnell bei Temperaturen unterhalb von $0^\circ C$ zu α -Sulfinyl-, Carbanionen^{14,15)} deprotoniert. Überraschenderweise lassen sich weder **2b** noch das sterisch zugänglichere **2a** mit Basen wie $nBuLi$, $nBuLi/TMEDA$, LDA, LDA/TMEDA, $tBuLi$ oder $MeLi$ unter variablen Bedingungen zu entsprechenden α -Metallo- α -sulfinyl-, Carbanionen¹⁴⁾ deprotonieren. In allen Fällen wurden Zersetzung oder eine Vielzahl nicht identifizierter Produkte in kleinsten Mengen beobachtet. Offenbar ist das gebildete Intermediat auch bei $-78^\circ C$ labil und geht sofort Folge- oder Abbaureaktionen ein.

Die Sulfoxide ließen sich thermisch oder photochemisch bislang nicht decarbonylieren, um so zu den unbekanntenen π -Sulfoxyallyl-Verbindungen zu gelangen¹⁴⁾, obwohl massenspektrometrisch (Felddesorption) ausschließlich Signale für die carbonylärmeren Produkte beobachtet werden, was auf eine leichte CO-Extrusion hinweisen könnte. Detaillierte Studien stehen allerdings noch aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260) für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann und Herrn M. Barth (Techn. Univ. München) für die Sauerstoff-Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter nachgereinigtem Reinststickstoff ausgeführt. Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan und Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) wurden über Natrium/Benzophenon bzw. Natrium durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Dichlormethan wurde durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß über Calciumhydrid unter Stickstoff getrocknet und unter N_2 aufbewahrt. $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3Na^+$ und $(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_3Li^+$ wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt^{15,16)}, außer daß anstelle von Dimethylformamid Diglyme als Reaktionsmedium gewählt wurde. (Chlormethyl)phenylsulfid wurde nach Lit.¹⁷⁾ dargestellt, *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)

wurde von der Fa. Aldrich bezogen (ca. 50–55% techn. Produkt). – Säulenchromatographische Aufarbeitungen wurden an der Luft in wassergekühlten Säulen an Aluminiumoxid der Firma Merck (neutral, Akt. II–III) vorgenommen. Sämtliche Wolfram-Alkylverbindungen konnten an der Luft gehandhabt werden, wurden jedoch im Dunkeln bei ca. $5^\circ C$ aufbewahrt. – Infrarotspektren: Perkin-Elmer-577-Gitterspektrometer. – NMR-Spektren: Bruker-AC-300-Spektrometer.

1. *Tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenylthio)methyl]wolfram (**1a**): Eine Lösung von 2.14 g (6.00 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3Na^+$ in 100 ml THF wurde mit 1.00 ml (Chlormethyl)phenylsulfid (1.18 g, 7.50 mmol) bei $0^\circ C$ vereinigt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand in ca. 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und über eine Schicht von ca. 10 cm Aluminiumoxid filtriert. Das gelbe Filtrat wurde i. Vak. eingengt, mit Petrolether ($60-90^\circ C$) versetzt und über Nacht auf $-20^\circ C$ gekühlt. Das ausgefallene kristalline Produkt war analysenrein. Ausb. 2.2 g (80%) gelbe Kristalle, Schmp. $134^\circ C$. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, $20^\circ C$): $\delta = 7.4-6.9$ (m, C_6H_5 , 5H), 4.61 (s, C_5H_5 , 5H), 2.74 (s, CH_2 , 2H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, $20^\circ C$): $\delta = 228.3$, 215.9 (CO); 146.0, 128.9, 125.3, 124.3 (C_6H_5); 91.7 (C_5H_5); -15.5 (CH_2). – IR (KBr): 2005 cm^{-1} st, 1922 st, 1895 sst (ν_{CO}); CH_2Cl_2 : 2010 sst, 1910 sst (ν_{CO}). – FD-MS: $m/z = 430$ (^{186}W , $M^+ - CO$).

$C_{15}H_{12}O_3SW$ (456.0) Ber. C 39.50 H 2.63
Gef. C 39.11 H 2.51

2. *Tricarbonyl*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(phenylthio)methyl]wolfram (**1b**): 2.73 g (3.13 ml, 20.0 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien wurden in 50 ml Dimethoxyethan bei $0^\circ C$ langsam mit der äquimolaren Menge $nBuLi$ in Hexan versetzt. Zu der entstandenen Suspension wurden 7.00 g (20.0 mmol) $W(CO)_6$ gegeben, und 60 h wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 3.20 g (2.70 ml, 20.3 mmol) (Chlormethyl)phenylsulfid wurde erst 30 min bei $0^\circ C$, dann 2 h bei $40^\circ C$ gerührt. Nach Abdestillation des Solvens i. Vak. wurde der Rückstand in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und an Aluminiumoxid (Säulendimensionen 4×10 cm) chromatographiert. Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) wurde eine gelbe Zone eluiert, aus welcher nach Entfernen des Solvens i. Vak. und Umkristallisieren aus Petrolether/Dichlormethan ein gelbes, kristallines Produkt gewonnen wurde. Ausb. 5.25 g (50%), Schmp. $152-154^\circ C$ (Zers.). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, $20^\circ C$): $\delta = 7.27-6.97$ (m, C_6H_5 , 5H), 2.11 (s, CH_2 , 2H), 2.01 (s, C_5Me_5 , 15H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, $20^\circ C$): $\delta = 232.3$, 222.1 (CO), 147.9, 128.4, 124.9, 123.9, (C_6H_5), 103.6 (C_5Me_5), 10.6 (C_5Me_5), -7.8 (CH_2). – IR (KBr): 2005 cm^{-1} sst, 1915 sst, 1893 sst (ν_{CO}); CH_2Cl_2 : 2010 sst, 1910 sst (ν_{CO}). – FD-MS: $m/z = 500$ (^{186}W , $M^+ - CO$).

$C_{15}H_{12}O_4SW$ (526.3) Ber. C 45.64 H 4.21
Gef. C 45.89 H 4.18

3. *Tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[(phenylsulfinyl)methyl]wolfram (**2a**): Eine Lösung von 912 mg (2.00 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan wurde bei $-20^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von 627 mg (2.00 mmol) technischer *m*-Chlorperbenzoesäure (Gehalt 55%) in 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach der Zugabe wurde auf Raumtemp. erwärmt, 30 min gerührt, mit 10proz. wäßriger K_2CO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen, die untere, organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Dichlormethan/Aceton (1:1) wurde eine gelbe Zone eluiert, aus welcher sich nach Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisieren aus Petrolether/Dichlormethan 750 mg (1.58 mmol, 80%) gelbe Kristalle isolieren ließen. Schmp. $136^\circ C$. – 1H -

NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20°C): δ = 7.7–7.0 (m, C₆H₅, 5H), 4.98 (C₅H₅), AB-System, δ_{H_A} 2.75, δ_{H_B} 2.66, *J* = 12.5 Hz (CH₂, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 20°C): δ = 227.0, 216.5, 216.0 (CO); 151.4, 130.1, 129.0, 123.4 (C₆H₅); 91.3 (C₅H₅); 16.5 (CH₂). – IR (KBr): 2020 cm⁻¹ st, 1930 sst, 1900 sst (ν_{CO}); 1032 (ν_{SO}); CH₂Cl₂: 2036 st, 1925 sst (ν_{CO}). – FD-MS: *m/z* = 446 (¹⁸⁶W, M⁺ – CO).

C₁₅H₁₂O₄SW (472.1) Ber. C 38.12 H 2.54 O 13.55
Gef. C 38.15 H 2.41 O 13.65

4. Röntgenstrukturanalyse von **2a**: Nach Kristallisation aus Dichlormethan/Petrolether (60–90°C) wurde ein Kristall der Größe 0.3 × 0.5 × 0.4 mm für die Analyse benutzt. Summenformel C₁₅H₁₂O₄SW, Molmasse 472.17; *F*(000) = 896; monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Auslöschungen: *h*0*l*: *l* = 2*n* + 1, 0*k*0: *k* = 2*n* + 1), Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstanten *a* = 1009.3(5), *b* = 1183.6(5), *c* = 1315.7(5) pm, β = 106.78°, *V* = 1505(1) Å³, ermittelt nach genauer Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich Θ = 9–11°; eine Verfeinerung nach der Messung mit Reflexen bei höherem Θ war nicht möglich, da der Kristall zum Ende der Messung zerfiel. *Z* = 4, *D*(ber.) = 2.084 gcm⁻³, μ(Mo-K_α) = 79.8 cm⁻¹, Messung auf einem CAD-4-Diffraktometer (Enraf-Nonius, Graphit-Monochromator, Mo-K_α, λ = 71.07 pm), Meßtemperatur –60 ± 5°C, Meßbereich 2.0 < Θ < 29.0°, *h*(–13/13), *k*(–16/7), *l*(0/17), ω-Scan, Scanbreite (0.8 + 0.35 tg Θ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung.

Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 5794 gemessenen Reflexen 3462, von denen 3140 mit *F*_o > 4σ(*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Strukturlösung mit der automatischen Patterson-Interpretation in SHELXS-86¹⁸, Verfeinerung mit der „Full-matrix-least-squares“-Methode¹⁹, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor, 227 Parameter. *R* = Σ(|*F*_o| – |*F*_c|)/Σ|*F*_o| = 0.036, *R*_w = [Σ*w*(|*F*_o| – |*F*_c|)²/Σ*w*|*F*_o|²]^{1/2} = 0.031. Minimiert wurde der Ausdruck Σ*w*(|*F*_o| – |*F*_c|)², Gewichtung: *w* = 1/σ²(*F*_o). Shift/Error < 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte 1.44 e/Å³. Empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS²⁰. Alle Berechnungen wurden auf einer MicroVAX II durchgeführt^{21,22}.

Tab. 2. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **2a**. $U_{eq} = 1/3 \sum_i U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /U _{iso}
W1	0.12518(3)	0.22370(2)	0.26819(2)	0.0252(1)
S1	-0.2293(2)	0.2284(2)	0.2279(1)	0.0438(6)
O1	-0.2638(6)	0.2317(5)	0.1100(4)	0.078(2)
O2	0.3865(6)	0.1414(5)	0.4450(4)	0.067(2)
O3	0.2122(5)	0.4395(4)	0.4117(4)	0.047(2)
O4	0.0097(7)	0.0403(4)	0.3901(4)	0.071(3)
C1	-0.0727(7)	0.3065(6)	0.2840(5)	0.030(2)
C2	-0.3466(6)	0.3269(6)	0.2625(5)	0.034(2)
C3	-0.3616(8)	0.3250(7)	0.3636(6)	0.043(3)
C4	-0.4485(8)	0.3982(7)	0.3905(6)	0.046(3)
C5	-0.5213(8)	0.4738(7)	0.3173(7)	0.050(3)
C6	-0.5090(8)	0.4760(7)	0.2172(6)	0.048(3)
C7	-0.4218(8)	0.4009(7)	0.1888(5)	0.043(3)
C8	0.1618(8)	0.3095(6)	0.1170(5)	0.036(3)
C9	0.0238(7)	0.2660(6)	0.0868(4)	0.033(2)
C10	0.0342(8)	0.1473(6)	0.0988(5)	0.035(3)
C11	0.1767(8)	0.1179(6)	0.1370(5)	0.034(2)
C12	0.2582(6)	0.2189(6)	0.1500(5)	0.034(2)
C13	0.2942(8)	0.1722(6)	0.3799(5)	0.042(3)
C14	0.0507(8)	0.1101(6)	0.3457(5)	0.041(3)
C15	0.1820(7)	0.3612(6)	0.3622(5)	0.035(2)

5. Tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[(phenylsulfinyl)methyl]wolfram (**2b**): 2.00 g (3.80 mmol) **1b** wurden in 40 ml Di-

chlormethan gelöst und langsam bei –15°C mit einer Lösung von 1.50 g (4.78 mmol) MCPBA (Gehalt 55%) in 30 ml Dichlormethan versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde noch 1 h gerührt, mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung sowie zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde auf 3–4 ml eingengt und an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) wurden 0.45 g (23%) **1b** eluiert. Mit Dichlormethan/Aceton (1:1) entwickelte sich eine gelbe Zone, aus welcher nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Petrolether/Dichlormethan 1.31 g (2.41 mmol, 64%) **2b** als gelbe, luftbeständige Kristalle erhalten wurden. Schmp. 154–156°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20°C): δ = 7.63 bis 7.20 (m, C₆H₅, 5H); 1.94 (s, C₅Me₅, 15H), AB-System, δ_{H_A} 2.23, δ_{H_B} 2.16, *J* = 9.7 Hz (CH₂, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 20°C): δ = 231.6, 221.9 (CO), 148.3, 130.2, 128.4, 125.0 (C₆H₅), 103.4 (C₅Me₅), 24.0 (CH₂), 10.4 (C₅Me₅). – IR (KBr): 2006 cm⁻¹ sst, 1899 sst (ν_{CO}); 1025 (ν_{SO}); CH₂Cl₂: 2008 st, 1910 sst (ν_{CO}). – FD-MS: *m/z* = 516 (¹⁸⁶W, M⁺ – CO).

C₂₀H₂₂O₄SW (542.3) Ber. C 44.29 H 4.06 O 11.80
Gef. C 44.13 H 3.84 O 11.92

6. Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(phenylsulfonyl)methyl]wolfram (**3a**): 456 mg (1.00 mmol) **2a** wurden in ca. 50 ml Dichlormethan gelöst und langsam mit einer Lösung von 690 mg (2.00 mmol, Gehalt 55%) technischer MCPBA in Dichlormethan bei 0°C versetzt. Nach ca. 3/4 der Zugabe bildete sich eine grünliche Suspension. Nach 17stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 20 ml einer 10proz. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt, worauf die grüne Suspension mit gelber Farbe wieder in Lösung ging. Die untere, organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Aceton/Dichlormethan (3:7) bildeten sich zwei gelbe Zonen. Aus der zweiten wurden 365 mg Edukt (0.8 mmol, 80%), aus der ersten nach Umkristallisieren aus Petrolether/Dichlormethan 20 mg (4%) des Sulfons **3a** gewonnen. Schmp. 189°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20°C): δ = 7.87–6.84 (m, C₆H₅, 5H), 4.92 (C₅H₅, 5H), 2.80 (CH₂, 2H). – IR (KBr): 2040 cm⁻¹ m, 1935 sst, 1925 sst (ν_{CO}); 1300, 1140 (ν_{SO}); CH₂Cl₂: 2036 sst, 1932 sst (ν_{CO}). – FD-MS: *m/z* = 490 (¹⁸⁶W).

C₁₅H₁₂O₅SW (488.1) Ber. C 36.91 H 2.48 O 16.39
Gef. C 36.56 H 2.49 O 16.13

CAS-Registry-Nummern

1a: 119618-66-5 / **1b**: 119596-30-4 / **2a**: 119596-31-5 / **2b**: 119596-32-6 / **3a**: 119596-33-7 / (η⁵-C₅H₅)W(CO)₃Na[⊖]: 12107-36-7 / Me₅C₅H: 4045-44-7 / W(CO)₆: 14040-11-0 / ClCH₂SPh: 7205-91-6

¹¹ I. Mitteilung: H.-J. Kneuper, K. Harms, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 275.

²² Zusammenfassungen: G. Solladié, *Synthesis* **1981**, 185; G. Solladié in D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2, S. 157, Academic Press, Orlando, Fl. 1983; G. H. Posner, *ibid.*, S. 225; M. R. Barbachyn, C. R. Johnson, *ibid.*, Vol. 4, S. 227; M. Venet, *Janssen Chim. Acta* **3** (1985) 18; K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 22; E. Block, *Reactions of Organosulfur Compounds*, Kapitel 2.6, Academic Press, New York 1978.

³⁾ Neuere Arbeiten: V. Ceré, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri, A. Fava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 223; R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, L. Raimondi, *ibid.* **1986**, 366; S. G. Pyne, S. L. Chapman, *ibid.* **1986**, 1688; M. Braun, W. Hild, *Chem. Ber.* **117** (1984) 413; K. Nakamura, M. Higaki, S. Adachi, S. Oka, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1414.

⁴⁾ M. Marsch, W. Massa, K. Harms, G. Baum, G. Boche, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1011.

⁵⁾ Übersichtsartikel: G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286.

- ⁶⁾ Die Verbindungen cis -[Pt(CH₂S(O)CH₃)₂(PR₃)₂] (R = C₂H₅, C₆H₅) wurden aufgrund von ¹H- und ³¹P-NMR-Daten beschrieben, es liegen aber keine vollständigen Charakterisierungen vor: K. Kundu, *J. Bangladesh Acad. Sci.* **7** (1983) 111.
- ⁷⁾ H.-J. Kneuper, G. Boche, unveröffentlichte Ergebnisse 1988.
- ⁸⁾ R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 486.
- ⁹⁾ Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53654, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁰⁾ U. De La Camp, H. Hope, *Acta Cryst., Sect B*, **26** (1970) 846.
- ¹¹⁾ J. J. Doney, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3724.
- ¹²⁾ C. Bueno, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2197.
- ¹³⁾ Im Gegensatz zu den Wolframverbindungen läßt sich die entsprechende Eisenverbindung (η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂-CH₂-S-C₆H₅ leicht mit MCPBA zum Sulfon oxidieren (H.-J. Kneuper und G. Boche, unveröffentlichte Ergebnisse 1988).
- ¹⁴⁾ Eine entsprechende Oxaallylspezies ist kürzlich spektroskopisch beobachtet worden, siehe Lit.¹¹⁾
- ¹⁵⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, S. 1969, Thieme, Stuttgart 1981.
- ¹⁶⁾ K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 175.
- ¹⁷⁾ B. M. Trost, R. A. Kunz, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2648.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- ¹⁹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Refinement*, Cambridge 1976.
- ²⁰⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst., Sect A*, **39** (1983) 158.
- ²¹⁾ E. Keller, *SCHAKAL-86B, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- ²²⁾ A. L. Spek, *PLATON-88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.

[351/88]