

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 41¹⁾**Thioenolether durch Insertion von Alkinen in M=C-Bindungen von Thiocarben-Komplexen und Liganden-Abspaltung an Kieselgel**

Rudolf Aumann*, Jochen Schröder, Heinrich Heinen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. Dezember 1989

Key Words: Thiocarbene complexes of chromium and tungsten / Addition of alkynes to thiocarbene ligands / β -(Thioalkenyl)carbene complexes, preparation / Disengagement of ligands on silica gel / Thioenol ether, preparation**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 41¹⁾. – Thioenol Ethers by Insertion of Alkynes into M=C Bonds of Thiocarbene Complexes and Disengagement of Ligands on Silica Gel**

A first example of reactions between alkynes and thiocarbene complexes is described. $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (**2**) adds to (alkylthio)phenylcarbene complexes $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{SR})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1**) [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5] with insertion of the $\text{C}\equiv\text{C}$ into the $\text{M}=\text{C}$ bond to form stereoselectively [(*E*)- β -(alkylthio)alkenyl]aminocarben complexes $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{SR})\text{C}_6\text{H}_5$ [(*E*)-**3a–g**]. With tungsten, but not with chromium, small amounts of indanone derivatives **4–6** were also obtained. We describe a straightforward and efficient method for the disengagement of ligands from carbene chromium complexes **3** on silica gel.

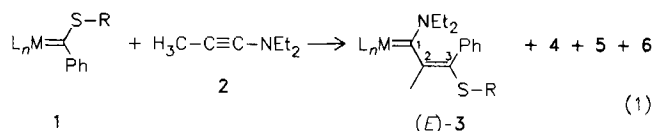
Metal residues remain attached to the solid phase, and products are isolated by elution. Depending on the reaction conditions, different thioenol ethers **7–9** were obtained. Thus (*E*)-**3a–d** on silica gel at ambient temperature under the influence of air give β -(alkylthio)propenamides $\text{O}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{SR})\text{C}_6\text{H}_5$ [(*E*)-**7**] and β -(alkylthio)propenals $\text{O}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{SR})\text{C}_6\text{H}_5$ [(*E*)-**8**]. Thermolysis of **3** on silica gel in the absence of oxygen leads to the formation of aldehydes **8** and 3-(alkylthio)-1-indanones **5**. Thermolysis of **3** on silica gel in the presence of sulfur yields β -(alkylthio)propenethioamides **9** as the only products.

Zu den bisher bekannten Verfahren zum Aufbau von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen aus $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen von Carbenkomplexen zählen Olefin-Metathesen²⁾, Insertionen von Alkinen³⁾, Dimerisierungen von Carbenliganden⁴⁾, Additionen von Phosphor-Yliden⁵⁾, Methylierungen von Carbonylverbindungen^{5g–i,6)}, Insertionen von Isocyaniden⁷⁾, Insertionen von Allenen⁸⁾ und Kondensationen mit Säureamiden⁹⁾. Breitere Anwendung fanden Reaktionen dieses Typs in letzter Zeit, um aus Carbenkomplexen von Cr, Mo, W, Mn und Fe carbocyclische¹⁰⁾ und heterocyclische⁷⁾ Ringe herzustellen. Hierfür wurden bevorzugt Alkoxy-carben-Komplexe, jedoch bisher keine Thiocarben-Komplexe eingesetzt. Wir beschreiben kürzlich Insertionsreaktionen von Isocyaniden in $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen von Thiocarben-Chromkomplexen, bei denen unter $\text{C}=\text{C}$ -Kupplung Thioketenimine entstanden¹¹⁾. Wir finden jetzt, daß Thiocarbenreste auch auf $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen von Alkinen unter $\text{C}=\text{C}$ -Kupplung und Bildung von $[\beta\text{-(Alkylthio)alkenyl}]$ carben-Komplexen übertragen werden. Diese Reaktion eignet sich zur Gewinnung von Thioenolethern.

 $[\beta\text{-(Alkylthio)alkenyl}]$ carben-Komplexe aus (Alkylthio)phenylcarben-Komplexen

Thiocarben-Komplexe **1** von Chrom und Wolfram addieren das elektronenreiche Alkin **2** (20°C, 10 min) zu [(*E*)- β -(Alkylthio)alkenyl]carben-Komplexen (*E*)-**3**. Die Reak-

tion ist stereoselektiv und führt zum Aufbau einer (*E*)- $\text{C}=\text{C}$ - und einer $\text{M}=\text{C}$ -Bindung durch Übertragung des Thiocarbenrestes auf **2** [Gl. (1)].

1a–d: $\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$, e–g: $\text{W}(\text{CO})_5$

Tab. 1. Substitutionsmuster von **1** und **3–6**, Ausbeuten an **3** ([**3**] in %), charakteristische chemische Verschiebungen von **3** (δ -Werte), Produktverhältnis **3:4:5:6** (in %)

1 3–6	L_nM	R	[3]	$\delta(\text{C-1})^a)$	$\delta(\text{C-2})^a)$	$\delta(\text{C-3})^a)$	[3:4:5:6]
a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	82	275.7	120.3	148.8	nur 3a
b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	79	275.8	120.8	148.4	nur 3b
c	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	75	276.6	120.9	153.3	nur 3c
d	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	C_6H_5	79	273.9	120.0	150.0	nur 3d
e	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	71	256.6	121.4	149.3	82:4:0:0
f	$\text{W}(\text{CO})_5$	C_6H_5	69	257.0	121.4	150.1	69:0:3:1
g	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	70	256.1	120.5	151.4	70:0:22:7

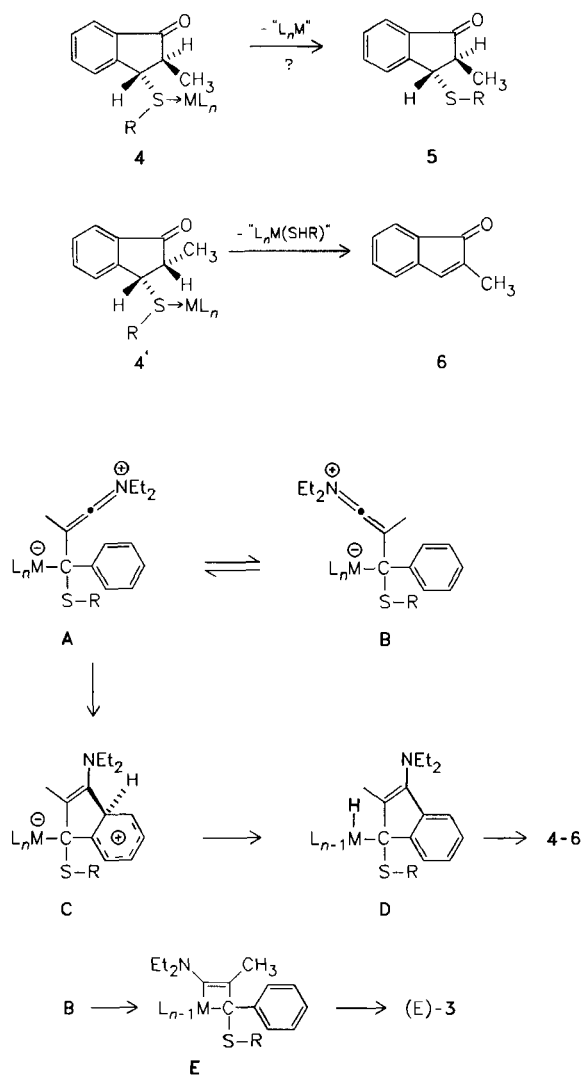
^{a)} In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1).

Die Komplexe (*E*)-**3a–f** lassen sich anhand ihrer spektroskopischen Daten leicht identifizieren. Charakteristisch

sind z. B. die ^{13}C -NMR-Signale (Tab. 1) von C-1 bis -3, die $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$ -Banden im IR-Spektrum sowie das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (s. Exp. Teil). Nach Gl. (1) hergestellte Alkenylcarben-Komplexe **3** weisen ausschließlich (*E*)-Konfiguration auf. ^1H -NOESY-Messungen an (*E*)-**3e** ergaben einen positiven Effekt zwischen NCH_2 und $3\text{-C}_6\text{H}_5$ sowie zwischen 2-CH_3 und SCH_2 , jedoch keinen Effekt zwischen 2-CH_3 und $3\text{-C}_6\text{H}_5$. Entsprechend beobachtet man bei (*E*)-**3c** einen positiven Effekt zwischen NCH_2 und $3\text{-C}_6\text{H}_5$ sowie zwischen 2-CH_3 und *S-t*- C_4H_9 . Aus der Diastereotopie der SCH_2 -Gruppen von (*E*)-**3a** und **e** folgern wir, daß die Alkenylcarben-Liganden nicht eben angeordnet, sondern verdrillt sind.

Indanon-Derivate **4** bis **6** aus Wolfram-Komplexen

Bei der Umsetzung der Wolframkomplexe **1e–g** (nicht jedoch der Chromkomplexe **1a–d**) mit **2** [Gl. (1)] erhält man in Konkurrenz zu den Insertionsprodukten (*E*)-**3** die Indanon-Wolframkomplexe **4**, Indanone **5** bzw. ein Indenon **6** (Produktverhältnis s. Tab. 1). **4** und **5** weisen jeweils *trans*-Konfiguration auf [**4e**: $^3J(\text{trans}) = 3.3 \text{ Hz}$; **5f**: $^3J(\text{trans}) = 4.3 \text{ Hz}$; **5g**: $^3J(\text{trans}) = 3.3 \text{ Hz}$].



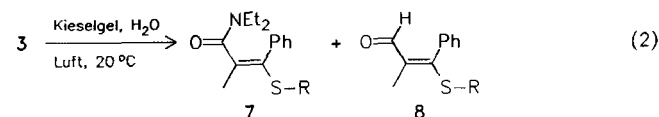
Die Cyclisierungsprodukte **4-6** entstehen in nur untergeordnetem Maß neben (*E*)-**3e-g**. Da letztere unter den Reaktionsbedingungen (sogar bis 125°C) stabil sind, gehen wir davon aus, daß die Cyclisierung nicht über Carbenkomplexe **3**¹⁰⁾, sondern über Vorstufen dieser Verbindungen verläuft. Hierfür kommt z. B. ein dipolares Addukt **A** in Frage, das über **C** und **D** die Indenderivate **4-6** ergibt, über **B** und **E** jedoch die β -Alkenylcarben-Komplexe (*E*)-**3**.

Thioenolether durch Spaltung der $\text{Cr}=\text{C}$ -Bindung an Kieselgel

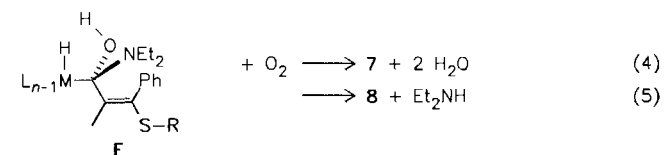
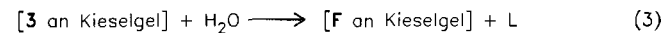
Wir fanden, daß $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen von Aminocarben-Chromkomplexen (*E*)-**3** besonders einheitlich und einfach in heterogener Phase an Kieselgel gespalten werden. Abhängig von den Reaktionsbedingungen lassen sich dabei unterschiedliche Produkte gewinnen.

a) Unter Oxidation an Luft

An Kieselgel adsorbierte Chromkomplexe **3** zerfallen an Luft bei 20°C unter allmählicher Verfärbung nach grün. Es bilden sich Gemische aus Säureamiden **7** und Aldehyden **8** [Gl. (2), Tab. 2]. Die Produkte lassen sich mit Ether auf einer Fritte leicht eluieren. Da die Metallreste dabei an Kieselgel fixiert bleiben, ist die Aufarbeitung wesentlich einfacher als bei naßchemischen Verfahren zur Spaltung von $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen mit $\text{Ce}(\text{IV})$ -Salzen oder KMnO_4 ¹²⁾.



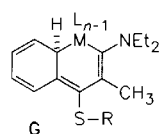
7 und **8** entstehen in Konkurrenz. **7** durch Oxidation, **8** durch Hydrolyse und reduktive Eliminierung. Zur Bildung beider Verbindungen ist Wasser erforderlich. Die Reaktion gelingt nicht, wenn das Kieselgel vorher bei $120^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ getrocknet wurde. Wir stellen uns vor, daß durch Addition von Wasser an die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung von **3** ein σ -Komplex **F** entsteht [Gl. (3)], der durch Einwirkung von O_2 zu **7** zerfällt [Gl. (4)], parallel dazu jedoch unter reduktiver Eliminierung und Abspaltung von Et_2NH einen Aldehyd **8** bildet [Gl. (5)].



b) Durch Thermolyse

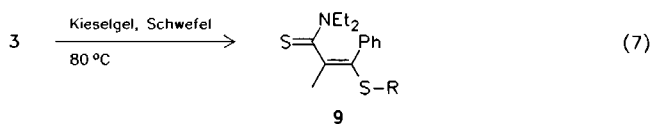
Bei der Thermolyse von **3** an (feuchtem) Kieselgel bei 80°C unter Luftausschluß erhält man in Konkurrenz (ebenefalls) Aldehyd **8**, zusätzlich jedoch auch Indanone **5** [Gl. (6), Tab. 2] durch eine metallinduzierte Cyclisierung.

Möglicherweise werden Metallacyklen **G** durchlaufen, aus denen durch reduktive Eliminierung und Hydrolyse **5** entsteht.



c) Durch Thiolyse

Die Abspaltung von Liganden aus **3** ist nicht auf die Verfahren a) und b) beschränkt. An Kieselgel lassen sich auch Zwei-Komponenten-Reaktionen durchführen. Erwärmt man z. B. Mischungen von **3** und Schwefel an Kieselgel auf 80°C , so erhält man die Thioamide **9** [Gl. (7), Tab. 2].



Tab. 2. Substitutionsmuster, Produkte, Produktverhältnisse (in %-Ausbeuten) bei der Umsetzung der Chromkomplexe **3** an Kieselgel

3 , 7-9	R	7:8 ^{a)}	5:8 ^{b)}	9 ^{c)}
a	CH ₂ CH=CH ₂	52:37	0:83	—
b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	45:31	33:55	72
d	C ₆ H ₅	49:31	11:76	79

^{a)} Bei 20°C unter Luftwirkung. — ^{b)} Bei 80°C unter Luftausfluß. — ^{c)} Bei 80°C in Gegenwart von Schwefelpulver.

Ausblick

Insertionsreaktionen von Alkinen in M=C-Bindungen von Chrom- und Wolfram-Carbenkomplexen sind nicht nur mit Alkoxy-carben-Komplexen möglich, sondern auch mit Thiocarben-Komplexen **1**. Aus **1** lassen sich mit dem elektronenreichen 1-Aminoalkin **2** (β -Thioalkenyl)carben-Komplexe **3** herstellen. Wir fanden ein einfaches Verfahren, aus Carbenkomplexen metallfreie Derivate zu erhalten. Die Liganden-Abspaltung wird mit Vorteil in heterogener Phase an Kieselgel durchgeführt. Die Isolierung reiner Produkte wird dadurch erleichtert, daß die Metallreste an Kieselgel adsorbiert bleiben. Die Reaktionen lassen sich als Ein-Komponenten- oder Mehr-Komponenten-Verfahren durchführen. In unserem Fall wurden aus (β -Thioalkenyl)aminocarben-Chromkomplexen die Thioenolether (*E*)-**7**, (*E*)-**8** und (*E*)-**9** hergestellt. Zur Gewinnung dieser bisher nur wenig untersuchten Verbindungen¹³⁾ aus **1** und **2** sind nur zwei Reaktionsstufen [Gl. (1) und (2) bzw. (6) oder (7)] erforderlich.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an J.S.) unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 und WH 360 (Zuordnung durch DR- und

NOESY-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- oder INEPT-Messungen). — FT-IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: $30-50^\circ\text{C}$. — Ausgangsmaterial: Thiocarben-Komplexe **1a-f**¹⁴⁾.

[*E*]-3-(Allylthio)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(*E*)-**3a**]: Zu 354 mg (1.00 mmol) **1a** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (*E*)-**3a** (380 mg, 82%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 51°C , $R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 7.20-7.00$ (5H, m, C₆H₅), 5.62 (1H, ddt, =CH—Allyl, ³J = 8.3, 10.1, 16.4 Hz), 4.79 und 4.65 (je 1H, je d, =CH₂ Allyl, ³J = 10.1 und 16.4 Hz); 4.09, 3.60, 3.20 (2:1:1, je m, diastereotope NCH₂), 2.84 und 2.77 (je 1H, AB-System, diastereotope SCH₂, ²J = 13.8, ³J = 8.3 Hz), 2.10 (3H, s, CH₃), 1.10 und 1.09 (je 3H, je t, je CH₃, NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 275.7$ (Cr=C), 222.5 und 216.6 [1:4, Cr(CO)₅], 148.8 (C-3), 138.1 (C-1 C₆H₅), 129.0, 128.0, 127.9 (2:2:1, C-2 bis -6 C₆H₅), 135.3, 116.1, 35.7 (SCH₂CH=CH₂), 120.3 (C-2), 52.3 und 49.6 (NCH₂), 21.1 (2-CH₃), 13.4 und 13.0 (2 CH₃, NEt₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν (C≡O)] 2054.2 (15), 1942.3 (80), 1930.7 (100), 1913.4 (50). — MS (70 eV): m/z (%) = 465 (4) [M⁺], 409 (1) [M - 2 CO], 381 (1) [M - 3 CO], 353 (0.2) [M - 4 CO], 325 (4) [M - 5 CO], 57 (100).

C₂₂H₂₃CrNO₅S (465.4) Ber. C 56.78 H 4.98 N 3.01
Gef. C 56.80 H 5.07 N 3.09

Pentacarbonyl[(*E*)-3-(cyclohexylthio)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(*E*)-**3b**]: Zu 396 mg (1.00 mmol) **1b** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (*E*)-**3b** (400 mg, 79%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 106°C , $R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 7.20-7.00$ (5H, m, C₆H₅), 4.07, 3.93, 3.50, 3.03 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂), 2.32 (1H, m, SCH), 2.11 (2-CH₃), 1.80–0.80 (10H, m, *c*-C₆H₁₁), 0.98 (6H, t, 2 CH₃, NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 275.8$ (Cr=C), 222.6 und 216.8 [1:4, Cr(CO)₅], 148.4 (C-3), 138.8 (C-1 C₆H₅), 128.8, 127.9, 127.8 (2:2:1, C-2 bis -6 C₆H₅), 120.8 (C-2), 52.4 und 49.5 (je NCH₂), 44.1 (SCH); 34.7, 32.6, 25.9, 25.7 (CH₂ *c*-C₆H₁₁), 13.4 und 12.9 (je CH₃, NEt₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν (C≡O)] 2054.2 (15), 1942.3 (50), 1930.7 (100), 1911.5 (30). — MS (70 eV): m/z (%) = 507 (0.1) [M⁺], 451 (2), 423 (2.5), 395 (3), 367 (14), 315 (4) [Ligand], 232 (38) [315 - *c*-C₆H₁₁], 200 (76) [315 - *S-c*-C₆H₁₁], 115 (78) [*S-c*-C₆H₁₁], 83 (36) [*c*-C₆H₁₁], 72 (54) [NEt₂], 55 (100).

C₂₅H₂₉CrNO₅S (507.5) Ber. C 59.16 H 5.76 N 2.76
Gef. C 58.90 H 5.67 N 2.77

[*E*]-3-(*tert*-Butylthio)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(*E*)-**3c**]: Zu 370 mg (1.00 mmol) **1c** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich nach 15 min bei 60°C gelb. Man chromatographiert an Kieselgel und erhält (*E*)-**3c** (360 mg, 75%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 100°C , $R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 7.10$ (5H, m, C₆H₅), 4.11, 3.61, 3.28 (2:1:1H, je m, 2 diastereotope NCH₂); 2.15 (2-CH₃), 1.15 (6H, „t“, 2 CH₃

NEt₂), 1.03 (9H, s, 3 Me tBu). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 276.6 (Cr=C), 222.6 und 216.9 [1:4, Cr(CO)₅], 153.3 (C-3), 142.0 (C-1 C₆H₅); 129.4, 128.2, 128.0 (2:1:2, C-2 bis -6 C₆H₅), 120.9 (C-2), 52.7 und 50.2 (NCH₂), 47.2 (CMe₃), 22.4 (2-CH₃), 13.8 und 13.4 (2 CH₃ NEt₂), 32.1 (3 CH₃ tBu). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν(C≡O)] 2054.2 (15), 1942.3 (90), 1930.7 (100), 1911.5 (60). — MS (70 eV): m/z (%) = 481 (4) [M⁺], 424 (5) [M - t-C₄H₉], 397 (8) [M - 3 CO], 341 (15) [397 - C₄H₈], 52 (100).

C₂₃H₂₇CrNO₅S (481.5) Ber. C 57.37 H 5.65 N 2.91
Gef. C 57.19 H 5.76 N 2.93

Pentacarbonyl[(E)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-3-(phenylthio)-2-propenyliden]chrom [(E)-3d]: Zu 390 mg (1.00 mmol) **1d** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (E)-**3d** (400 mg, 79%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 66°C, R_f = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan 4:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.15–6.70 (10H, m, 2 C₆H₅); 4.06, 3.86, 3.47, 3.00 (je 1H, m, 2 diastereotope NCH₂), 2.12 (2-CH₃), 0.97 und 0.89 (je 3H, je t, je CH₃ NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 273.9 (Cr=C), 222.8 und 216.8 [1:4, Cr(CO)₅], 150.0 (C-3), 138.5 und 135.3 (C-1 C₆H₅); 130.1, 129.1, 128.6, 128.3, 127.9, 126.1 (C-2 bis -6 C₆H₅), 120.0 (C-2), 52.6 und 49.9 (NCH₂), 21.4 (2-CH₃), 13.3 und 12.9 (2 CH₃ NEt₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν(C≡O)] 2054.2 (15), 1942.3 (70), 1932.7 (100), 1913.4 (50). — MS (70 eV): m/z (%) = [M⁺] fehlt, 445 (5) [M - 2 CO], 361 (26), 200 (84) [Ligand - SC₆H₅], 115 (100), 110 (45) [C₆H₅SH].

C₂₅H₂₃CrNO₅S (501.5) Ber. C 59.87 H 4.62 N 2.79
Gef. C 59.49 H 4.57 N 2.63

[(E)-3-(Allylthio)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylwolfram [(E)-3e], [t-3-(Allylthio)-r-2-methyl-1-indanon-S]pentacarbonylwolfram (4e): Zu 486 mg (1.00 mmol) **1e** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (E)-**3e** mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) (380 mg, 82%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 53°C, R_f = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan 4:1), anschließend **4e** mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) (20 mg, 4%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 100°C, R_f = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan 1:1).

(E)-3e: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.15–7.00 (5H, m, C₆H₅), 5.60 (1H, ddt, =CH Allyl, ³J = 6.3, 9.8, 16.9 Hz), 4.78 und 4.66 (je 1H, dd, =CH₂ Allyl, ³J = 9.8, 16.9 Hz); 3.96, 3.42 und 3.03 (2:1:1, je m, 2 diastereotope NCH₂); 2.81 und 2.79 (je 1H, dd, diastereotope SCH₂, ²J = 13.9, ³J = 6.3 Hz), 2.09 (3H, s, CH₃), 0.93 (6H, t, 2 CH₃ NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 256.6 (W=C), 202.1 und 197.9 [1:4 W(CO)₅], 149.3 (C-3), 138.1 (C-1 C₆H₅); 129.1, 128.0, 127.9 (2:2:1, C-2 bis -6 C₆H₅), 135.2 (=CH - Allyl), 121.4 (C-2), 116.3 (=CH₂ Allyl), 54.3 und 48.1 (2 NCH₂), 35.8 (SCH₂), 20.8 (CH₃), 13.2 und 12.7 (2 CH₃, NEt₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν(C≡O)] 2061.9 (15), 1940.4 (70), 1930.7 (100), 1911.5 (50). — MS (70 eV): m/z ¹⁸⁴W (%) = 597 (3) [M⁺], 457 (5) [M - 5 CO], 84 (100).

C₂₂H₂₃NO₅SW (597.3) Ber. C 44.24 H 3.88 N 2.35
Gef. C 43.94 H 3.90 N 2.25

4e: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.39 (2H, „t“, 6,7-H), 7.60 und 7.20 (je 1H, 5,8-H), 5.60 (1H, ddt, =CH Allyl, ³J = 7.5, 9.1, 17.2 Hz), 5.16 und 5.13 (je 1H, je d, =CH₂ Allyl, ³J = 9.1, 17.2 Hz), 4.04 (1H, d, ³J = 3.3 Hz, 1-H), 3.35 und 3.26 (je 1H, d eines AB-Systems, diastereotope SCH₂, ²J = 13.4, ³J = 7.5 Hz), 2.60 (1H,

dq, ³J = 3.3, 7.6 Hz, 2-H), 1.25 (3H, t, ³J = 7.6 Hz, CH₃). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν(C≡O)] 2075.4 (10), 1944.2 (100), 1936.5 (50), [ν(C=O)] 1735.9 (5). — MS (70 eV): m/z ¹⁸⁴W (%) = 542 (1.5) [M⁺], 513 (0.3) [M - CHO], 486 (0.1) [M - 2 CO], 458 (1) [M - 3 CO], 430 (0.9) [M - 4 CO], 402 (2) [M - 5 CO], 218 (22) [Ligand], 177 (12) [218 - C₃H₅], 145 (90) [218 - SC₃H₅], 144 (46) [218 - C₃H₅SH], 115 (100).

C₁₈H₁₄O₆SW (542.2) Ber. C 39.87 H 2.60 Gef. C 40.08 H 3.39

Pentacarbonyl[(E)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-3-(phenylthio)-2-propenyliden]wolfram [(E)-3f], r-2-Methyl-t-3-(phenylthio)-1-indanon (5f) und 2-Methyl-1-indenon (6): Zu 522 mg (1.00 mmol) **1f** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (E)-**3f** mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) (440 mg, 69%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 100°C, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan 4:1), anschließend **6** (10 mg, 7%, gelbliches Öl, R_f = 0.3). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) erhält man **4e** (55 mg, 22%, R_f = 0.3).

(E)-3f: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.15–6.85 (10H, m, 2 C₆H₅); 4.07, 3.92, 3.55, 3.14 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂), 2.22 (3H, s, CH₃), 1.05 und 1.00 (je 3H, je t, je CH₃ NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 257.0 (W=C), 201.6 und 198.2 [1:4, W(CO)₅], 150.1 (C-3), 138.6 und 135.4 (je C-1 C₆H₅); 130.7, 129.4, 128.8, 128.0, 126.5 (C-2 bis -6 C₆H₅), 121.4 (C-2), 54.9 und 48.3 (NCH₂), 21.6 (2-CH₃), 13.8 und 13.0 (je CH₃, NEt₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): [ν(C≡O)] 2061.0 (15), 1940.4 (40), 1930.7 (100), 1913.4 (40). — MS (70 eV): m/z ¹⁸⁴W (%) = 632 (1) [M⁺ - 1], 577 (2) [M - 2 CO], 548 (0.6) [632 - 3 CO], 521 (5.6) [M - 4 CO], 493 (7.6) [M - 5 CO], 115 (100).

C₂₅H₂₃NO₅SW (633.3) Ber. C 47.42 H 3.66 N 2.21
Gef. C 47.24 H 3.53 N 2.10

5f: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.60–7.05 (9H, m, SC₆H₅ und 5,6,7,8-H), 4.14 (1H, d, ³J = 4.3 Hz, 1-H), 2.51 (1H, dq, ³J = 4.3, 7.4 Hz, 2-H), 1.14 (3H, d, ³J = 7.4 Hz, 2-CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 202.9 (C=O), 152.5 (C-4), 136.6 und 134.0 (C-9 und C-1 C₆H₅); 134.7, 133.3, 129.3, 128.7, 128.1, 126.7, 123.8 (C-2 bis -6 SC₆H₅ und C-5 bis -8), 53.3 und 50.9 (C-1 und -2). — IR (Film), cm⁻¹: [ν(C=O)] 1722.4. — MS (70 eV): m/z (%) = 254 (24) [M⁺], 145 (63) [M - C₆H₅S], 144 (66) [M - C₆H₅SH], 115 (100), 110 (70) [C₆H₅SH], 109 (22) [C₆H₅S].

C₁₆H₁₄OS (254.4) Ber. C 75.56 H 5.55 Gef. C 75.50 H 6.02

6: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.21, 7.09, 6.95, 6.87, 6.73 (je 1H, je m, 4,5,6,7,8-H), 1.76 (3H, d, ⁴J = 1.8 Hz, 2-CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 197.3 (C=O), 145.2 (C-2); 136.4, 128.1 (C-4,9); 142.5, 133.5, 127.9, 122.7, 121.2 (C-3,5,6,7,8), 10.4 (2-CH₃). — IR (Film), cm⁻¹: [ν(C=O)] 1712. — MS (70 eV): m/z (%) = 144 (13) [M⁺], 115 (14) [M - CHO], 57 (100).

[(E)-3-(Benzylthio)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylwolfram [(E)-3g], t-3-(Benzylthio)-r-2-methyl-1-indanon (5g) und 2-Methyl-1-indenon (6): Zu 536 mg (1.00 mmol) **1g** in 2 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei gelb. Man chromatographiert nach 10 min an Kieselgel und erhält (E)-**3g** mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) (450 mg, 70%, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 112°C, R_f = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan 4:1), anschließend **6** (10 mg, 7%, blaßgelbes Öl, R_f = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Mit

Petrolether/Dichlormethan (1 : 1) läßt sich **5g** eluieren (60 mg, 22%, $R_f = 0.3$).

(*E*)-**3g**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35\text{--}6.95$ (10H, m, 2 C_6H_5); 4.06, 3.67, 3.22, 2.98 (je 1H, je m, diastereotope NCH_2); 3.58, 3.32 (je 1H, AB-System, $^2J = 13.8$ Hz, diastereotope SCH_2), 1.97 (3H, s, CH_3), 1.21 und 1.04 (je 3H, je t, je CH_3 , NET_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 256.1$ ($\text{W}=\text{C}$), 202.5 und 197.7 [1 : 4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 151.4 (C-3), 139.2 und 138.2 (je C-1 C_6H_5); 129.1, 129.0, 128.1, 128.0, 127.9, 126.7, 120.5 (Intensitäten unklar, C-2 bis -6 von 2 C_6H_5), 120.5 (C-2), 54.0 und 48.0 (NCH_2), 37.2 (SCH_2), 21.6 (2- CH_3), 13.4 und 12.9 (je CH_3 , NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$ 2061.9 (15), 1940.4 (100), 1928.8 (95), 1911.5 (90). — MS (70 eV): m/z (^{184}W (%)) = 647 (0.4) [M^\oplus], 591 (0.2) [$\text{M} - 2 \text{CO}$], 500 (3) [$\text{M} - \text{CO} - \text{C}_7\text{H}_7$], 472 (1.5) [500 - CO], 444 (5) [500 - 2 CO], 416 (4.5) [500 - 3 CO], 388 (1.7) [500 - 4 CO], 115 (50), 91 (75), 84 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SW}$ (647.4) Ber. C 48.24 H 3.89 N 2.16
Gef. C 48.27 H 3.95 N 2.16

5g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50\text{--}7.00$ (9H, 5- bis 8-H, C_6H_5), 4.24 (1H, d, $^3J = 3.3$ Hz, 1-H), 4.23 und 4.09 (je 1H, d, eines AB-Systems, $^2J = 11$ Hz, diastereotope SCH_2), 2.82 (1H, dq, $^3J = 3.3$ und 7.4 Hz, 2-H), 1.44 (3H, d, $^3J = 7.4$ Hz, CH_3). — IR (Film), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1716.6$ [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 268 (62) [M^\oplus], 177 (45) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 145 (100) [$\text{M} - \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 91 (70) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$].

6: s. o.

3-(*Allylthio*)-2-methyl-3-phenyl-2-propensäure-diethylamid (**7a**) und 3-(*Allylthio*)-2-methyl-3-phenyl-2-propenal (**8a**) aus (*E*)-**3a**: Zu 465 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3a** in 5 ml Ether wird das gleiche Volumen Kieselgel gegeben. Man läßt eintrocknen und 48 h an Luft stehen, wobei sich die Farbe von hellgelb nach graugrün ändert. Anschließend extrahiert man in einer Fritte mit 100 ml Ether. Durch Chromatographie (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (4 : 1) erhält man **8a** ($R_f = 0.4$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 80 mg, 37%, farbloses Öl) und anschließend mit Ether **7a** ($R_f = 0.1$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 150 mg, 52%, farblose Kristalle, Schmp. 40 °C).

8a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.17$ (1H, s, CHO), 7.40–7.00 (5H, m, C_6H_5), 5.63 (1H, ddt, $^3J = 17.0, 10.0, 6.9$ Hz, =CH– CH_2), 4.99 und 4.89 (je 1H, je d, $^3J = 10.0, 17.0$ Hz, = CH_2 Allyl), 3.00 (2H, d, $^3J = 6.9$ Hz, SCH_2), 2.02 (3H, s, 2- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 189.9$ (CHO), 161.7 (C-3), 134.2 und 133.7 (C-2 und *i*-C Ph), 132.8 (=CH– CH_2); 130.0, 129.1, 128.4 (2 : 1 : 2 Ph); 118.2 (=CH $_2$), 34.9 (SCH_2), 12.4 (2- CH_3). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2850.8$ (60) [$\nu(\text{H}-\text{CO})$], 1658.8 (100) [$\nu(\text{HC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (14) [M^\oplus], 177 (18) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$], 145 (84) [$\text{M} - \text{SC}_3\text{H}_5$], 56 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}$ (218.3) Ber. C 71.52 H 6.46 Gef. C 70.75 H 6.66

7a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50\text{--}7.30$ (5H, m, C_6H_5), 5.68 (1H, ddt, $^3J = 16.8, 9.5, 7.0$ Hz, =CH– CH_2), 4.94 und 4.84 (je 1H, je d, $^3J = 9.5, 16.8$ Hz, = CH_2 Allyl); 3.55, 3.25, 2.25 (1 : 1 : 2, je m, diastereotope NCH_2 , dynamisch verbreitert); 2.94 (2H, d, $^3J = 7.0$ Hz, SCH_2), 2.20 (3H, s, 2- CH_3), 0.87 und 0.65 (je 3H, je t, je CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.4$ (CON); 137.3, 134.0, 132.8 (C-3,2 und *i*-C Ph); 129.1, 127.6, 127.5, (2 : 2 : 1, C_6H_5); 133.7 (=CH– CH_2), 116.8 (=CH $_2$), 37.3 und 34.9 (je NCH_2); 19.3, 13.6 und 11.3 (2- CH_3 und 2 CH_3 Et). — IR (Film), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1624.1$ [$\nu(\text{NC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 289 (10) [M^\oplus], 248 (76) [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$], 217 (16) [$\text{M} - \text{Et}_2\text{N}$], 71 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NOS}$ (289.4) Ber. C 70.55 H 8.01 N 4.84
Gef. C 70.31 H 7.98 N 4.79

3-(*Cyclohexylthio*)-2-methyl-3-phenyl-2-propensäure-diethylamid (**7b**) und 3-(*Cyclohexylthio*)-2-methyl-3-phenyl-2-propenal (**8b**) aus

(*E*)-**3b**: Zu 508 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3b** in 5 ml Ether wird das gleiche Volumen Kieselgel gegeben. Man läßt eintrocknen und 48 h an Luft stehen, wobei sich die Farbe von hellgelb nach graugrün ändert. Anschließend extrahiert man in einer Fritte mit 100 ml Ether. Durch Chromatographie (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (4 : 1) erhält man **8b** ($R_f = 0.4$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 80 mg, 31%, farbloses Öl) und anschließend mit Ether **7b** ($R_f = 0.2$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 150 mg, 45%, farblose Kristalle, Schmp. 34 °C).

8b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.17$ (1H, s, CHO), 7.50–7.30 (5H, m, C_6H_5), 2.44 (1H, m, SCH), 2.01 (3H, s, 2- CH_3), 1.80–0.80 (10H, m, 5 CH_2 Cyclohexyl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 190.2$ (CHO), 162.1 (C-3), 135.0 und 132.9 (C-2 und *i*-C Ph); 129.9, 128.9, 128.2, (2 : 1 : 2 Ph); 44.7 (SCH); 33.9, 25.6, 25.2 (2 : 2 : 1 je CH_2 Cyclohexyl); 12.6 (2- CH_3). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2852.7$ (60) [$\nu(\text{H}-\text{CO})$], 1658.8 (100) [$\nu(\text{HC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 260 (16) [M^\oplus], 177 (100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 115 (20) [$\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{11}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OS}$ (260.4) Ber. C 73.80 H 7.74 Gef. C 74.05 H 8.09

7b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50\text{--}7.20$ (5H, m, C_6H_5); 3.60, 3.30, 2.70 (1 : 1 : 2, je m, diastereotope NCH_2 , dynamisch verbreitert); 2.39 (1H, m, SCH), 2.21 (3H, s, 2- CH_3), 1.80–1.00 (10H, m, 5 CH_2 Cyclohexyl), 0.85 und 0.64 (je 3H, je t, je CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.8$ (CON); 138.4, 134.7, 133.0 (C-3,2 und *i*-C Ph); 128.9, 127.6, 127.4 (2 : 2 : 1, C_6H_5); 43.9 (SCH), 41.5 und 37.4 (je NCH_2); 34.3, 32.0, 25.6, 25.1 (4 CH_2 Cyclohexyl, je dynamisch verbreitert); 25.4 (CH_2 scharf, C-4 Cyclohexyl), 19.6, 13.7 und 11.4 (2- CH_3 und 2 CH_3 Et). — IR (Film), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1620.2$ [$\nu(\text{NC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 331 (46) [M^\oplus], 332 (14) [$\text{M} + 1$], 259 (64) [$\text{M} - \text{Et}_2\text{N}$], 248 (100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 216 (44) [$\text{M} - \text{S}-\text{C}_6\text{H}_{11}$], 177 (73) [259 - C_6H_{10}], 115 (36) [$\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{11}$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NOS}$ (331.5) Ber. C 72.46 H 8.82 N 4.23
Gef. C 72.58 H 8.66 N 4.22

2-Methyl-3-phenyl-3-(*phenylthio*)-2-propensäure-diethylamid (**7d**) und 2-Methyl-3-phenyl-3-(*phenylthio*)-2-propenal (**8d**) aus (*E*)-**3d**: Zu 502 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3d** in 5 ml Ether wird das gleiche Volumen Kieselgel gegeben. Man läßt eintrocknen und 48 h an Luft stehen, wobei sich die Farbe von hellgelb nach graugrün ändert. Anschließend extrahiert man in einer Fritte mit 100 ml Ether. Durch Chromatographie (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (4 : 1) erhält man **8d** ($R_f = 0.4$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 80 mg, 31%, farbloses Öl) und anschließend mit Ether **7d** ($R_f = 0.1$ in Petrolether/Ether 4 : 1, 160 mg, 49%, farblose Kristalle, Schmp. 58 °C).

8d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.25$ (1H, s, CHO), 7.20–7.00 (10H, m, 2 C_6H_5), 2.12 (3H, s, 2- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 190.3$ (CHO), 161.9 (C-3); 134.0, 133.3, 132.5 (C-2 und 2 *i*-C Ph); 134.8, 130.6, 128.6, 128.5, 128.4, 127.6; 12.6 (2- CH_3). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 1660.7$ (100) [$\nu(\text{HC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 254 (10) [M^\oplus], 237 (24), 116 (100) [$\text{M} - \text{SC}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$ (254.4) Ber. C 75.56 H 5.55 Gef. C 75.50 H 6.02

7d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50\text{--}7.00$ (10H, m, 2 C_6H_5); 3.55, 3.35, 2.80 (1 : 1 : 2, je m, diastereotope NCH_2 , dynamisch verbreitert); 2.32 (3H, s, 2- CH_3), 0.84 und 0.70 (je 3H, je t, je CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.4$ (CON); 138.0, 134.7, 136.9, 133.8, 132.2 (C-3,2 und 2 *i*-C Ph); 130.4, 129.2, 128.4, 127.5, 127.4, 126.2 (10 CH von 2 C_6H_5); 41.7 und 37.7 (je NCH_2); 20.1, 13.7, 11.5 (2- CH_3 und 2 CH_3 Et). — IR (Film), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1624.1$ [$\nu(\text{NC}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 325 (78) [M^\oplus], 253 (100) [$\text{M} - \text{NEt}_2$], 216 (30) [$\text{M} - \text{SC}_6\text{H}_5$], 225 (23) [$\text{M} - \text{Et}_2\text{NCO}$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NOS}$ (325.5) Ber. C 73.81 H 7.12 N 4.30
Gef. C 74.54 H 6.98 N 4.21

t-3-(Cyclohexylthio)-*r*-2-methyl-1-indanon (**5b**) und **8b** aus (*E*)-**3b**: Zu 508 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3b** in 5 ml Ether gibt man 5.0 g Kieselgel. Man trocknet (20°C, 15 Torr) und sättigt durch dreimaliges Evakuieren/Belüften mit Stickstoff, schmilzt in einer Ampulle unter Argon ab und erhitzt dann 20 h auf 80°C. Das zunächst hellgelbe Pulver entfärbt sich dabei. An der Gefäßwand scheiden sich farblose Kristalle von Cr(CO)₆ ab. Man extrahiert mit dreimal je 30 ml Ether, dampft ein, trocknet (20°C, 1 Torr) und erhält so 230 mg (88%) eines farblosen Öls aus **5b** und **8b**, laut ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis 3:5. — **5b**: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.25 (2H, „t“, 6,7-H), 7.55 und 7.20 (je 1H, je „d“, 5,8-H), 3.30 (1H, d, ³J = 4.2 Hz, 3-H), 2.68 (1H, m, SCH), 2.54 (1H, dq, ³J = 4.2 und 7.4 Hz, 2-H), 1.90–0.90 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.25 (3H, d, ³J = 7.4 Hz, CH₃). — IR (Film), cm⁻¹: ν̄ = 1718.6 [ν(C=O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 261 (5) [M + 1], 260 (25) [M⁺], 145 (100) [M – S-c-C₆H₁₁]. — **8b**: s.o.

r-2-Methyl-*t*-3-(phenylthio)-1-indanon (**5d**) und **8d** aus (*E*)-**3d**: 502 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3d** und 5.0 g Kieselgel werden unter Luftausschluß wie oben erhitzt (20 h, 80°C). Man erhält 220 mg (87%) eines farblosen Öls aus **5d** und **8d**, laut ¹H-NMR-Spektrum und GC-MS im Verhältnis 1:10. Spektroskopische Daten von **5d** ≡ **5f** und **8d** s.o.

3-(Cyclohexylthio)-2-methyl-3-phenyl-2-propensäure-diethylthioamid (**9b**): 507 mg (1.00 mmol) **3b** werden wie oben mit 3.0 g Schwefelpulver an 10.0 g Kieselgel umgesetzt. Nach 20 h bei 80°C erhält man 250 mg (72%) hellgelbe Kristalle, *R*_f = 0.5 in Petrolether/Ether (4:1), Schmp. 77°C aus Petrolether/Ether (10:1) bei –78°C. — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.55–7.10 (5H, m, C₆H₅); 4.30, 3.55, 2.98, 2.78 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂); 2.33 (3H, s, CH₃), 2.32 (1H, m, SCH), 1.90–0.90 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 0.84 und 0.63 (je 3H, je t, ³J = 7.3 und 7.2 Hz, je CH₃ NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 199.8 (C=S); 140.0, 139.1, 129.5 (C-2,3 und *i*-C C₆H₅); 129.7, 127.8, 127.5, (2:1:2, C-2 bis -6 C₆H₅); 46.6 und 44.3 (je NCH₂); 44.8 (SCH); 35.0, 32.7, 26.6, 26.4, 26.3, 26.0 (je diastereotope CH₂ c-C₆H₁₁); 23.2 (2-CH₃); 14.0 und 10.6 (je CH₃, NEt₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 347 (1.5) [M⁺], 264 (100) [M – c-C₆H₁₁], 232 (8) [M – S-c-C₆H₁₁], 121 (6) [C₆H₅CS], 116 (6) [Et₂NCS].

C₂₀H₂₉NS₂ (347.6) Ber. C 69.11 H 8.41 N 4.03

Gef. C 68.99 H 8.40 N 4.01

2-Methyl-3-phenyl-3-(phenylthio)-2-propensäure-diethylthioamid (**9d**): 501 mg (1.00 mmol) **3d** werden wie oben mit 3.0 g Schwefelpulver an 10.0 g Kieselgel umgesetzt. Nach 20 h bei 80°C erhält man 270 mg (79%) hellgelbe Kristalle, *R*_f = 0.5 in Petrolether/Ether (4:1), Schmp. 73°C aus Petrolether/Ether (10:1) bei –78°C. — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.50–6.90 (10H, m, 2 C₆H₅); 4.26, 3.51, 3.00, 2.80 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH₂); 2.40 (3H, s, CH₃), 0.81 und 0.67 (je 3H, je t, ³J = 7.3 und 7.2 Hz, je CH₃ NEt₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 199.1 (C=S); 142.7, 138.9, 135.1, 131.5 (C-2,3 und 2 *i*-C C₆H₅); 130.0, 129.9, 128.9, 127.6, 127.4, 126.3 (2:2:2:2:1:1, C-2 bis -6 2 C₆H₅); 46.7 und

44.4 (je NCH₂); 23.5 (2-CH₃); 13.8 und 10.6 (je CH₃, NEt₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 341 (6) [M⁺], 264 (4) [M – C₆H₅], 232 (100) [M – SC₆H₅], 121 (10) [C₆H₅CS], 116 (22) [Et₂NCS].

C₂₀H₂₃NS₂ (341.5) Ber. C 70.34 H 6.79 N 4.10

Gef. C 69.79 H 6.75 N 4.03

- ¹⁾ 40. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599.
- ²⁾ R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3** (1964) 170; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 283.
- ³⁾ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644; *ibid.* **96** (1984) 573, *ibid.* **23** (1984) 587; K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 309; *Chem. Ber.* **109** (1976) 2026; K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 78; K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 115.
- ⁴⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K.-H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) P29; E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3326; M. Brookhardt, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6099.
- ⁵⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6543; E. O. Fischer, B. Dorrer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1156; E. O. Fischer, K.-H. Dötz, *ibid.* **105** (1972) 3966.
- ⁶⁾ (Ta): R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6796; **98** (1976) 5399; (Zr): F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 640; (W): J. Kress, J. A. Osborn, *ibid.* **105** (1983) 6346; A. Agüero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 531; F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1980) 3611; S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *ibid.* **102** (1980) 3270; K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *ibid.* **94** (1972) 6538; E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 951; T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sandner, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **95** (1983) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 244.
- ⁷⁾ Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
- ⁸⁾ R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357; R. Aumann, H.-D. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 351; R. Aumann, B. Trentmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1977.
- ⁹⁾ R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365; 44. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.* **123** (1990) 611.
- ¹⁰⁾ Übersicht: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* **27** (1980) 1; K. H. Dötz, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1689; K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 9.
- ¹¹⁾ 39. Mitteilung: R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 185.
- ¹²⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1297.
- ¹³⁾ Übersicht: H. Fischer, in *The Chemistry of Functional Groups* (S. Patai, Ed.), *The Chemistry of Ethers*, Supp.E/II, S. 888, Interscience, New York 1980.
- ¹⁴⁾ 37. Mitteilung: R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 57.

[399/89]