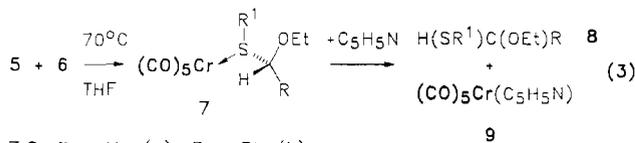
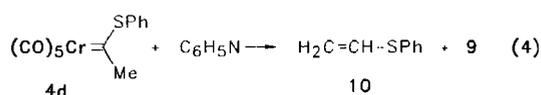


einerseits besonders leicht und allgemein zugänglich, andererseits wird auch die Geruchsbelästigung durch Mercaptane reduziert, da diese vollständig verbraucht werden, und die Komplexe **4** selbst geruchlos sind. Nach Gl. (2) sind nicht nur Methyl- sondern auch Phenyl(thiocarben)-Komplexe **4** zugänglich. Wir haben exemplarisch **5b** mit **6a** in **4a** (Tab. 1) umgewandelt.



7,8: R = Me (a); R = Ph (b)
R¹ = Et

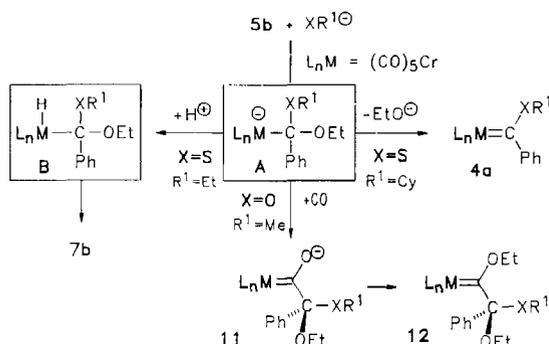


Die unter Gl. (2) angegebenen Umwandlungen erfordern allerdings sorgfältig einzuhaltende Rahmenbedingungen. So reagiert **5** in neutralem Medium (Ether, 20°C, 1 d) nicht mit **6**. Andererseits bilden sich beim Erwärmen (THF, 70°C, 1 h) unerwünschte Thioacetal-Komplexe **7** [Gl. (3)] durch Spaltung der M=C-Bindung (vgl. Schema 2). Aus diesen lassen sich mit Pyridin die Thioacetale **8** freisetzen unter Bildung von Pyridin-Cr(CO)₅ (**9**). Nebenreaktionen gemäß Gl. (3) werden in basischem Medium zwar vermieden, allerdings besteht in diesem Fall die Gefahr einer Basen-induzierten Umwandlung der CH-aciden [s. Gl. (6)] Methylcarben-Chrom-Komplexe **4b–d**; z. B. zerfällt **4d** in Ether bei 20°C nach Zugabe von Pyridin bereits in wenigen Minuten zu **9** und dem Thioenolether **10** [Gl. (4)]. Nebenreaktionen nach Gl. (3) und (4) werden unter den Reaktionsbedingungen von Gl. (2) vermieden.

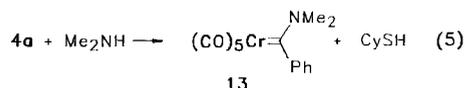
Addition anionischer Nucleophile an das Carben-Kohlenstoff-Atom von **5b**

Schema 2 dient zum Verständnis der unter Gl. (2) und (3) angegebenen Reaktionen. Demnach addiert der Phenylcarben-Komplex **5b** ein Nucleophil R¹X[⊖] (X = S, O) zu einer tetraedrischen Zwischenstufe **A**, aus der im Prinzip drei Folgereaktionen möglich sind.

Schema 2. Zusammenstellung wichtiger Reaktionswege bei Einwirkung anionischer Nucleophile R¹X[⊖] (X = O, S) auf **5b**

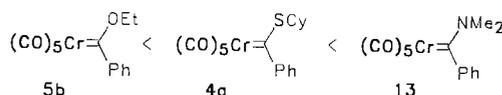


Bei Einwirkung von Thiolen auf **5b** in schwach protisch-saurem Medium erfolgt der Zerfall von **A** über eine Zwischenstufe **B** unter reduktiver Eliminierung zum Komplex **7b** (R¹ = Et), aus dem beim Erwärmen bzw. nach Gl. (3) das Thioacetal **8b** freigesetzt wird. In protisch-basischem Medium wird jedoch aus **A** die Ethoxy-Gruppe (bzw. Ethanol) eliminiert und **4a** (R¹ = *c*-C₆H₁₁) gebildet. **4** wird durch kinetische, **7** hingegen durch thermodynamische Reaktionskontrolle erhalten. Anders als bei Thiolaten besteht bei Einwirkung von Alkoxiden auf **5b** (X = O) die Tendenz zur Insertion von Kohlenmonoxid in die M=C-Bindung. Dabei wird über eine isolierbare Zwischenstufe **11** (R¹ = Me)⁹ ein Carben-Komplex **12** erhalten.



Der Thiocarben-Komplex **4a** läßt sich mit Dimethylamin unter Substitution der Cyclohexylthio- gegen eine Dimethylamino-Gruppe in den Dimethylaminocarben-Komplex **13** umwandeln [92%, Gl. (5)]. Wie aus Schema 3 ersichtlich ist, nehmen Thiocarben-Komplexe bezüglich ihrer thermodynamischen Stabilität eine Mittelstellung zwischen Alkoxy- und Aminocarben-Komplexen ein.

Schema 3. Relative Stabilitäten von Ethoxy-, Alkylthio- und Alkylamino(phenylcarben)-Chrom-Komplexen



Einige Verwendungsmöglichkeiten von Methyl(thiocarben)-Chrom-Komplexen für organische Synthesen werden nachfolgend an grundsätzlichen Reaktionsbeispielen mit **4b–d** erläutert. Wir beschreiben Kondensationsreaktionen an der Methyl-Gruppe, die Insertion eines Isocyanids in die M=C-Bindung, sowie die oxidative Spaltung der M=C-Bindung.

Alkenyl(thiocarben)-Chrom-Komplexe **15** und **17**

Verglichen mit Methyl(alkoxycarben)-Chrom-Komplexen (z. B. **5a**) zeigen die entsprechenden Methyl(thiocarben)-Chrom-Komplexe **4** eine erhöhte Kondensationsbereitschaft der α-CH₃-Gruppe. Die Verbindungen **4b–d** lassen sich im Eintopf-Verfahren¹⁰ in Gegenwart von Et₃N leicht mit aromatischen Aldehyden **14** und **16** zu 1-Chroma-1,3-dienen (= Alkenylcarben-Komplexen) **15** bzw. 1-Chroma-1,3,5-trienen **17** kondensieren [Gl. (6)–(8)]. Die Reaktion ist stereospezifisch und führt zum Aufbau einer (*E*)-C=C-Bindung.

1-Aza-1,2,4-trien **20** aus **15d** und einem Isocyanid

Wie Schema 4 zeigt, addiert der Alkenyl(thiocarben)-Komplex **15d** ein Äquivalent Cyclohexylisocyanid (**18**) an die M=C-Bindung und bildet einen Ketenimin-Komplex **19** [Gl. (9)], dessen Ligand über das Schwefel-Atom

[1-(Allylthio)ethyliden]pentacarbonylchrom (4b): Zu 2.64 g (10.00 mmol) **5a** in 50 ml trockenem Methanol gibt man bei -10°C 1.06 g (10.00 mmol) Natriumcarbonat und anschließend 0.74 g (10.00 mmol) **6b**. Die zunächst gelbe Lösung wird rasch rotbraun. Nach 5 min bei -10°C versetzt man mit 25 ml Petrolether und 25 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumcarbonat und erhält durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20×2 cm, Petrolether) zunächst 0.52 g (1.97 mmol) nichtumgesetztes **5a** und anschließend in einer rot-braunen Fraktion **4b** [0.60 g (26%), $R_f = 0.4$ in Petrolether/Ether (10:1)] als dunkelbraunes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 5.53$ und 5.10 (1:2, je m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.39 (2H, d, $^3J = 6.5$ Hz, SCH_2), 3.25 (3H, s, Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 366.0$ (Cr=C), 227.2 und 216.2 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 129.5 und 120.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 46.1 (SCH_2), 45.8 (CH_3). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (30), 1959.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 292 (2) [M^{\oplus}], 264 (2), 236 (1), 208 (1), 180 (2), 152 (7) [$\text{M}^{\oplus} - 5\text{CO}$], 11 (10) [152 - C_3H_5], 53 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrO}_5\text{S}$ (292.2) Ber. C 41.10 H 2.76 Gef. C 40.99 H 2.73

Pentacarbonyl[1-(ethylthio)ethyliden]chrom (4c): Zu 2.64 g (10.00 mmol) **5a** in 50 ml trockenem Methanol gibt man bei 0°C 1.06 g (10.00 mmol) Natriumcarbonat und anschließend 620 mg (10.00 mmol) **6c**. Die zunächst gelbe Lösung wird rasch rotbraun. Nach 15 min bei 0°C versetzt man mit 25 ml Petrolether und 25 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumcarbonat und erhält daraus bei -78°C rote Kristalle von **4c** (2.70 g, 97%; Schmp. 28°C). — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 3.29$ (3H, s, CH_3), 2.77 (2H, q, CH_2), 1.09 (3H, t, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 365.8$ (Cr=C), 227.1 und 216.4 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 45.5 (Me), 36.9 und 12.0 (Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (20), 1957.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 280 (8) [M^{\oplus}], 196 (20) [$\text{M}^{\oplus} - 3\text{CO}$], 140 (78) [$\text{M}^{\oplus} - 5\text{CO}$], 112 (100) [140 - C_2H_4].

$\text{C}_9\text{H}_8\text{CrO}_5\text{S}$ (280.2) Ber. C 38.58 H 2.88 Gef. C 38.40 H 2.81

Pentacarbonyl[1-(phenylthio)ethyliden]chrom (4d): Zu 2.64 g (10.00 mmol) **5a** in 50 ml trockenem Methanol gibt man bei 0°C 1.06 g (10.00 mmol) Natriumcarbonat und anschließend 1.10 g (10.00 mmol) **6d**. Die zunächst gelbe Lösung wird rasch rotbraun. Nach 15 min bei 0°C versetzt man mit 25 ml Petrolether und 25 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumcarbonat und erhält daraus bei -78°C dunkelbraune Kristalle von **4d** (3.00 g, 91%; Schmp. 60°C). — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.27$ und 7.05 (3:2, je m, Ph), 3.15 (3H, s, Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 367.3$ (Cr=C), 227.5 und 216.2 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 136.5 (C-1 von Ph), 131.8, 130.6, 130.0 (2:2:1, C-2–6 von Ph), 47.3 (Me). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (20), 1961.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (2) [M^{\oplus}], 300 (1.7) [$\text{M}^{\oplus} - \text{CO}$], 244 (14) [$\text{M}^{\oplus} - 3\text{CO}$], 219 (14) [$\text{M}^{\oplus} - \text{SPh}$], 216 (9) [$\text{M}^{\oplus} - 4\text{CO}$], 188 (14) [$\text{M}^{\oplus} - 5\text{CO}$], 135 (20) [219 - 3CO], 57 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrO}_5\text{S}$ (328.3) Ber. C 47.57 H 2.46 Gef. C 47.37 H 2.45

Pentacarbonyl[(2E)-1-(allylthio)-3-phenyl-2-propenyliden]chrom (15b): Zu 292 mg (1.00 mmol) **4b** und 106 mg (1.00 mmol) **14** in 4 ml trockenem Ether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 101 mg (1.00 mmol) Et_3N . Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei unter leichtem Erwärmen rasch dunkelblau. Nach 20 min wird an Kieselgel mit Petrolether/Ether (10:1) chromatographiert (Säule 30×2 cm). Man erhält dunkelblaue Kristalle von **15b** [340 mg, 89%; $R_f = 0.6$ in Petrolether/Ether (10:1); Schmp. 39°C]. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.92$ und 7.35 [je 1H, AB-System, $^3J = 15$ Hz, (E)- $\text{CH}=\text{CHPh}$], 7.50–7.30 (5H, m, Ph), 5.68 und 5.16 (1:2, je m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (2H, d, $^3J = 5$ Hz, SCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 337.0$ (Cr=C), 227.8 und 216.9 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 135.5 (i-C, Ph), 139.2, 131.1, 130.6, 129.5, 129.2 (1:2:1:2:2, $\text{CH}=\text{CHPh}$, $\text{SCH}=\text{CH}_2$ und

C-2–6 von Ph), 120.3 ($=\text{CH}_2$), 46.6 (SCH_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2054.2$ (40), 1953.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 380 (17) [M^{\oplus}], 352 (22), 324 (18), 296 (22), 268 (24), 240 (54), 199 (58) [240 - C_3H_5], 52 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_5\text{S}$ (380.3) Ber. C 53.69 H 3.18
Gef. C 53.65 H 3.31

Pentacarbonyl[(2E)-1-(ethylthio)-3-phenyl-2-propenyliden]chrom (15c): 280 mg (1.00 mmol) **4c** und 106 mg (1.00 mmol) **14** in 4 ml trockenem Ether werden wie oben in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 101 mg (1.00 mmol) Et_3N umgesetzt. Man erhält dunkelblaue Kristalle von **15c** [340 mg, 92%; $R_f = 0.6$ in Petrolether/Ether (10:1); Schmp. 78°C]. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.50$ –7.20 (5H, m, Ph), 7.12 und 6.88 [je 1H, AB-System, $^3J = 15$ Hz, (E)- $\text{CH}=\text{CHPh}$], 2.98 (2H, t, SCH_2), 1.17 (3H, q, Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 337.6$ (Cr=C), 227.8 und 217.1 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 142.8 und 139.2 ($\text{CH}=\text{CHPh}$), 135.6 (i-C von Ph), 131.0, 129.5, 129.2 (1:2:2, C-2–6 von Ph), 37.2 (SCH_2), 12.6 (Me). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2054.2$ (40), 1953.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 368 (18) [M^{\oplus}], 340 (32), 312 (30), 284 (36), 256 (30), 228 (46), 52 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CrO}_5\text{S}$ (368.3) Ber. C 52.18 H 3.28
Gef. C 51.94 H 3.43

Pentacarbonyl[(2E)-3-phenyl-1-(phenylthio)-2-propenyliden]chrom (15d): 328 mg (1.00 mmol) **4d** und 106 mg (1.00 mmol) **14** in 4 ml trockenem Ether werden wie oben in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 101 mg (1.00 mmol) Et_3N versetzt. Man erhält dunkelblaue Kristalle von **15d** [370 mg, 89%; $R_f = 0.6$ in Petrolether/Ether (10:1); Schmp. 79°C]. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.62$ und 7.45 [je 1H, je d, $^3J = 15.1$ Hz, (E)- $\text{CH}=\text{CH}$], 7.30–7.00 (10H, m, 2Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 333.2$ (Cr=C), 228.3 und 217.0 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 136.7 und 135.4 (C-1 von 2Ph), 148.1 und 139.8 [(E)- $\text{CH}=\text{CH}$], 132.1, 131.2, 130.4, 129.6, 129.2 [2:1:1:2:4, C-2–6 von 2Ph]. — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2052.3$ (40), 1955.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 416 (7) [M^{\oplus}], 388 (10) [$\text{M}^{\oplus} - \text{CO}$], 360 (4) [$\text{M}^{\oplus} - 2\text{CO}$], 332 (30) [$\text{M}^{\oplus} - 3\text{CO}$], 276 (40) [$\text{M}^{\oplus} - 5\text{CO}$], 52 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CrO}_5\text{S}$ (416.4) Ber. C 57.69 H 2.91
Gef. C 57.84 H 3.00

Pentacarbonyl[(2E,4E)-5-phenyl-1-(phenylthio)-2,4-pentatrienyliden]chrom (17): 328 mg (1.00 mmol) **4d** werden wie oben mit 132 mg (1.00 mmol) **16** und 101 mg (1.00 mmol) Et_3N umgesetzt. Man erhält **17** als dunkelgrüne Kristalle [50 mg, 11%; $R_f = 0.6$ in Petrolether/Ether (10:1); Schmp. 110°C (Zers.)]. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.45$ (1H, dd, $^3J = 11.0$ und 14.0 Hz, 3-H), 7.03 (1H, dd, $^3J = 11.0$ und 15.3 Hz, 4-H), 6.58 (1H, d, $^3J = 15.3$ Hz, 5-H), 7.30–7.10 (11H, 2Ph und 1-H). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2050.3$ (10), 1950.0 (100), 1934.6 (30) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 442 (4) [M^{\oplus}], 414 (13), 358 (16), 302 (24), 52 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CrO}_5\text{S}$ (442.4) Ber. C 59.73 H 3.19
Gef. C 59.65 H 3.35

Pentacarbonyl[α -(dimethylamino)benzyliden]chrom (13): Zu 396 mg (1.00 mmol) **4a** in 3 ml Ether gibt man 0.15 ml einer 40proz. wäßrigen Dimethylamin-Lösung und anschließend 1.00 g NaOH. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei sofort gelb. Die Ether-Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt ($20^{\circ}\text{C}/15$ Torr). Dabei erhält man **13** in gelben Kristallen (300 mg, 92%; Schmp. 85°C). — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.20$ (2H, „t“, 3-, 5-H von Ph), 7.05 (1H, „t“, 4-H von Ph), 6.51 (2H, „d“, 2-, 6-H von Ph), 3.64 und 2.64 (je s, je 3H, NMe_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 278.1$ (Cr=C), 223.2 und 217.3 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 152.9 (C-1, Ph), 128.7, 126.0, 118.9 [2:1:2, C-2–6 von Ph),

51.0 und 45.4 (NMe₂). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2056.1 (5), 1938.5 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 325 (5) [M[⊕]], 297 (8) [M[⊕] - CO], 269 (7) [M[⊕] - 2 CO], 241 (6) [M[⊕] - 3 CO], 213 (8) [M[⊕] - 4 CO], 185 (26) [M[⊕] - 5 CO], 52 (100).

C₁₄H₁₁CrNO₅ (325.2) Ber. C 51.70 H 3.41 N 4.31
Gef. C 51.68 H 3.35 N 4.22

1-Ethoxy-1-(ethylthio)ethan (8a): 264 mg (1.00 mmol) **5a** in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 62 mg (1.00 mmol) **6c** 1 h auf 70°C erwärmt und anschließend bei 20°C mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin versetzt. Nach 24 h bei 20°C kristallisiert der größte Teil von **9** aus. Die Mutterlauge wird an Kieselgel mit Petrolether/Ether (10:1) chromatographiert. Man erhält **8a** als farbloses, flüchtiges Öl [110 mg, 82%; R_f = 0.6 in Petrolether/Ether (10:1)]. — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 4.48 (1H, q, ³J = 6.4 Hz, CH), 3.16 und 3.25 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂), 2.43 (2H, m, diastereotope SCH₂), 1.44 (3H, d, ³J = 6.4 Hz, CH₃), 1.18 und 1.10 (je 3H, je t, ³J = 7.4 Hz, CH₃ von SET und OEt). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 81.1 (CH), 62.3 (OCH₂), 22.9 (CCH₃), 22.2 (SCH₂), 16.0 und 15.6 (SCH₃ und OCH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (10) [M[⊕]], 91 (4), 89 (10), 73 (60) [M[⊕] - SET], 45 (100) [OEt[⊕]].

Ethoxy(ethylthio)phenylmethan (8b): 326 mg (1.00 mmol) **5b** werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 62 mg (1.00 mmol) **6c** 1 h auf 70°C erwärmt. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt charakteristische $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Signale bei 2067.7 cm⁻¹ (30%), 1936.5 (100), Schulter für **7b**. Man versetzt die Lösung bei 20°C mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin. Nach 24 h, 20°C kristallisiert der größte Teil von **9** aus. Die Mutterlauge wird an Kieselgel mit Petrolether/Ether (10:1) chromatographiert. Man erhält **8b** als farbloses Öl [160 mg (82%), R_f = 0.6 in Petrolether/Ether (10:1)]. — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.40 und 7.15 (2:3, je m, Ph), 5.46 (1H, s, CH), 3.75 und 3.35 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂), 2.80 und 2.15 (je 1H, je m, diastereotope SCH₂), 1.17 und 1.05 (je 3H, je t, Me). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 140.5 (C-1 von Ph), 128.0, 127.5, 126.7 [2:1:2, C-2-6 von Ph], 85.8 (CH), 63.7 (OCH₂), 26.3 (SCH₂), 15.4 und 15.2 (je Me). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (5) [M[⊕]], 195 (50) [M[⊕] - 1], 167 (40) [M[⊕] - Et], 151 (100) [M[⊕] - OEt], 135 (56) [M[⊕] - SET], 121 (66) [PhCS[⊕]].

Phenylvinylsulfid (10) durch Basen-induzierte Zersetzung von 4d: Zu 33 mg (0.10 mmol) **4d** und 2 mg Hexamethylbenzol als internem Standard in 1 ml C₆D₆/CS₂ (1:1) gibt man 10 μ l (0.10 mmol) Pyridin. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich in wenigen Minuten gelb-rot. Laut ¹H-NMR-Spektrum¹²⁾ enthält die Lösung **9** und **10** (82% bezogen auf Hexamethylbenzol).

(4E)-1-Cyclohexyl-5-phenyl-3-(phenylthio)-1-aza-1,2,4-pentatrien (20): Zu 416 mg (1.00 mmol) **15d** in 4 ml trockenem Ether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 220 mg (2.00 mmol) **18**. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten gelb. Nach 15 min wird eingedampft und der Rückstand in Petrolether aufgenommen. Bei -15°C kristallisieren *Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom (21)* und anschließend **20** (280 mg, 84%; farblose Kristalle; Schmp. 38°C). — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.21-6.92 (10H, m, 2 Ph), 6.62 und 6.50 [je 1H, je d, ³J = 15.3 Hz, (E)-CH=CH], 3.43 (1H, m, CH von *c*-C₆H₁₁), 1.90-1.10 (10H, m, CH₂ von *c*-C₆H₁₁). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 178.1 (N=C=C), 137.9 und 137.8 (C-1 von 2 Ph), 129.1, 128.8, 126.8, 126.1, 126.0, 125.6, 125.4, 121.9 [2:2:2:1:2:1:1:1, C-2-6 von 2 Ph und CH=CH], 63.0 (N=C=C), 61.2 (CH von *c*-C₆H₁₁), 34.1, 25.4, 25.0 (2:1:2, C-2-6 von *c*-C₆H₁₁). — IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2017.5 (100) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$], 1622.1 (15), [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 333 (46) [M[⊕]], 251 (60)

[M[⊕] - C₆H₁₀], 250 (52) [M[⊕] - *c*-C₆H₁₁], 109 (86) [PhS[⊕]], 57 (100). C₂₂H₂₃NS (333.5) Ber. C 79.23 H 6.95 N 4.20
Gef. C 79.95 H 6.47 N 4.26

(2E)-3-Phenyl-2-propenthiosäure-S-phenylester (25) und 3-(Phenylthio)inden (26): Zu einer Lösung von 416 mg (1.00 mmol) **15d** in 5 ml Ether gibt man 5.0 g Kieselgel und läßt an der Luft eintrocknen. Im Laufe eines Tages verblaßt die tiefblaue Farbe vollständig. Man eluiert mit 50 ml Ether durch eine Fritte und erhält 120 mg (50%) eines farblosen Öls, das laut NMR-Spektren aus einem Gemisch von **25** und **26** im Verhältnis 1:4 besteht.

25: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.70-7.05 (10H, m, 2 Ph), 7.70 und 6.78 [je 1H, je d, ³J = 15.8 Hz, (E)-CH=CH]. — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 185.1 (C=O), 140.7 und 134.0 (C-1 von 2 Ph), 134.4, 130.4, 128.9, 128.8, 128.0, 127.4, 124.1 [Intensitäten unklar, C-2-6 von 2 Ph und (E)-CH=CH]. — IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 1680.0 (90) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1614.4 (100) [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (16) [M[⊕]], 163 (15) [M[⊕] - Ph], 131 (100) [M[⊕] - SPh], 103 (78), 77 (86).

26: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.70-7.05 [9H, m, 4-7-H und Ph], 6.47 (1H, t, ³J = 7.5 Hz, 2-H), 3.79 (2H, d, ³J = 7.5 Hz, CH₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 224 (24) [M[⊕]], 147 (22) [M[⊕] - Ph], 115 (50) [M[⊕] - SPh], 91 (54), 57 (100).

CAS-Registry-Nummern

4a: 127618-70-6 / **4b**: 127578-17-0 / **4c**: 35797-93-4 / **4d**: 23626-10-0 / **5a**: 25879-46-3 / **5b**: 26160-57-6 / **6a**: 1569-69-3 / **6b**: 870-23-5 / **6c**: 75-08-1 / **6d**: 108-98-5 / **7b**: 127618-75-1 / **8a**: 41294-66-0 / **8b**: 70134-86-0 / **9**: 14740-77-3 / **10**: 1822-73-7 / **13**: 30971-68-7 / **14**: 100-52-7 / **15b**: 127618-71-7 / **15c**: 127618-72-8 / **15d**: 127618-73-9 / **16**: 14371-10-9 / **17**: 127618-74-0 / **18**: 931-53-3 / **20**: 127618-69-3 / **21**: 19706-05-9 / **25**: 70030-52-3 / **26**: 58426-17-8 / Me₂NH: 124-40-3

- 1) 47. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2047, voranstehend.
- 2) Neuere Beispiele: K.-H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **121** (1988) 665; W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2312.
- 3) Neuere Arbeiten: K. H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1384; L. S. Hegedus, D. B. Miller, Jr., *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1241; K.-H. Dötz, H.-G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 692; A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5915; L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **8** (1989) 2189; B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1303; M. F. Semmelhack, Jaiwook Park, *Organometallics* **5** (1986) 2550; A. Hafner, L. S. Hegedus, G. deWeck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8413; M. Audouin, S. Blandinières, A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 23; W. D. Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, *Organometallics* **8** (1989) 2196; D. C. Yang, V. Dragisich, W. D. Wulff, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 307; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 509, 605; R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990) C1; R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 4) Neuere Arbeiten: ^{4a)} H. G. Raubenheimer, G. Krüger, C. Marais, J. Hattingh, R. Otte, L. Linford in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Ed.), Bd. 269, S. 145, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989. — ^{4b)} A. Parlier, H. Rudler, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 271. — ^{4c)} R. Aumann, J. Schröder, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 185. — ^{4d)} R. Aumann, J. Schröder, H. Heinen, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1369.

- ⁵⁾ R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 57.
⁶⁾ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
⁷⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **105** (1972) 150; E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **30** (1972) 353.
⁸⁾ C. T. Lam, C. V. Senoff, J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 273; C. T. Lam, C. V. Senoff, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 253.
⁹⁾ E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus, C. G. Kreiter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416** (1975) 135.
¹⁰⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.
¹¹⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801; Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
¹²⁾ C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, 2. Aufl., Bd. 1, Nr. 975 D.

[114/90]