

DIMETHYLAMINO-METHYL-OXOSULFONIUMMETHYLID ALS LIGAND IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

LOTHAR WEBER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Juli 1977)

Summary

Complexes of the types $LM(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $L_2M(CO)_4$ and $L_3M(CO)_3$ ($M = Mo$) can be prepared from dimethylaminomethyloxosulfoniummethylide (L). Their chemical and spectroscopic properties are discussed in comparison to the analogous complexes of dimethyloxosulfoniummethylide.

Zusammenfassung

Von Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid (L) können Komplexe der Typen $LM(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $L_2M(CO)_4$ und $L_3M(CO)_3$ ($M = Mo$) dargestellt werden. Ihre chemischen und spektroskopischen Eigenschaften werden im Vergleich zu analogen Komplexen des Dimethyloxosulfoniummethylids diskutiert.

Einleitung

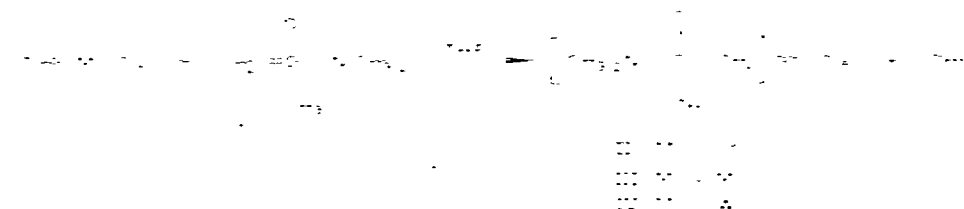
Phosphonium- wie auch Sulfoniumylide haben sich als wertvolle Reagentien für die organisch-chemische Synthese erwiesen [1,2]. Während die Ligandeneigenschaften von Phosphoniumyliden in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen waren [3], befassen sich relativ wenige Arbeiten mit der anorganischen und metallorganischen Chemie von Schwefelyliden [4]. Dialkylamino-methyl-oxosulfoniumylide wurden zuerst von Schmidbaur dargestellt und beschrieben [5]. Ihre organische Chemie wurde hauptsächlich von Johnson erforscht [6]. Im Rahmen unserer Untersuchungen von Übergangsmetall-Schwefelylidkomplexen war es von Interesse, die Ligandeneigenschaften von Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid (I) zu studieren. Die Frage war, inwieweit der stickstoffhaltige Substituent die Reaktivität des Ylids im allgemeinen und der Ylidfunktion im besonderen gegenüber Metallcarbonylkomplexen der VI. Nebengruppe beeinflusst. I verfügt als Ligand über 3 potentielle Koordinationsstellen und ist damit in der Lage, endständig, chelatisierend wie auch brückenbildend über die

jeweiligen Donorfunktionen mit Übergangsmetallen in Wechselwirkung zu treten.

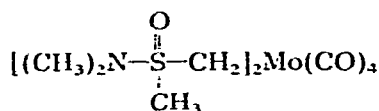
Ergebnisse

Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung der Ylid-Pentacarbonylmetail(0)-Komplexe bietet sich zunächst die Umsetzung des Ylids mit photochemisch erzeugten $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ in THF an (Gl. 1).

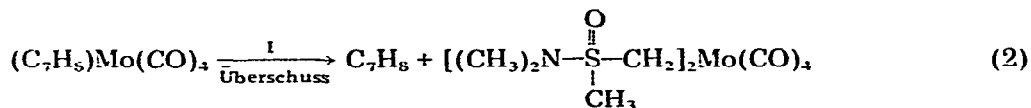


Die Reaktion verläuft für $\text{M} = \text{Cr}$ glatt und liefert II in Ausbeuten von etwa 80%. Ist $\text{M} = \text{Mo}$, so kann das gewünschte III nur in etwa 40% Ausbeute erhalten werden. Als Nebenprodukt wird V isoliert.



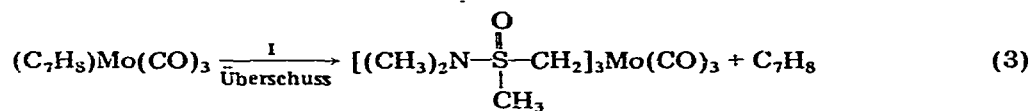
(v)

Zur Darstellung von IV versagt die Methode nach Gl. 1. Wird dagegen eine Lösung von überschüssigem $\text{W}(\text{CO})_6$ in Petrolether in Gegenwart von I bestrahlt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, aus dem IV durch Etherextraktion in 60%iger Ausbeute isoliert werden kann. Eine weitere Synthese für V stellt die Umsetzung von (Norbornadien)tetracarbonylmolybdän(0) mit überschüssigem Ylid in Ether nach Gl. 2 dar. Hierbei werden Ausbeuten von 80% erzielt. Es gelingt nicht, die zu V analogen Komplexe von Wolfram und Chrom aus überschüssigem I und (Norbornadien) $\text{Cr}(\text{CO})_4$ bzw. (Norbornadien) $\text{W}(\text{CO})_4$ zu syn-



thetisieren. Stattdessen werden neben unumgesetztem Ausgangsprodukt geringe Mengen an pyrophoren, nicht charakterisierbaren Niederschlägen isoliert.

VI lässt sich in glatter Reaktion aus (Cycloheptatrien)-tricarbonylmolybdän(0) mit überschüssigem I in Ether bei Raumtemperatur gewinnen (Gl. 3). Die Ausbeute beträgt bis zu 90%.



(vi)

Die analoge Reaktion von $(C_7H_8)W(CO)_3$ mit überschüssigem I führt lediglich zu uncharakterisierbaren pyrophoren Niederschlägen.

Die Ylidkomplexe II–IV stellen hellgelbe, luftstabile, diamagnetische Feststoffe dar, die sich in Ethern, Halogenkohlenwasserstoffen. Nitrilen wie auch in Benzol gut lösen. In gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen sind sie unlöslich. Wie die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von II–IV zeigen, liegen die Komplexe in benzolischer Lösung monomer vor. V ist ein hellgelber diamagnetischer Feststoff, der sich ab $64^\circ C$ zersetzt. Er kann in reiner Form kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden, erleidet jedoch innerhalb weniger Stunden an der Luft völlige Zersetzung. Unter Inertgas bei $-20^\circ C$ ist die Verbindung längere Zeit stabil. V löst sich bei Raumtemperatur unter rascher Zersetzung in polaren Lösungsmitteln wie THF, Aceton, Nitrilen und DMSO. In Ether wie auch in aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Komplex unlöslich. Aus diesen Gründen kann keine Molekulargewichtsbestimmung in Lösung durchgeführt werden.

Das hellgelbe, bei $53^\circ C$ unter Zersetzung schmelzende VI ist gegenüber V wesentlich luft- und temperaturempfindlicher. Die Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit von VI in polaren Lösungsmitteln verhindert eine Molekulargewichtsbestimmung wie auch die Aufnahme von 1H -NMR-Spektren.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

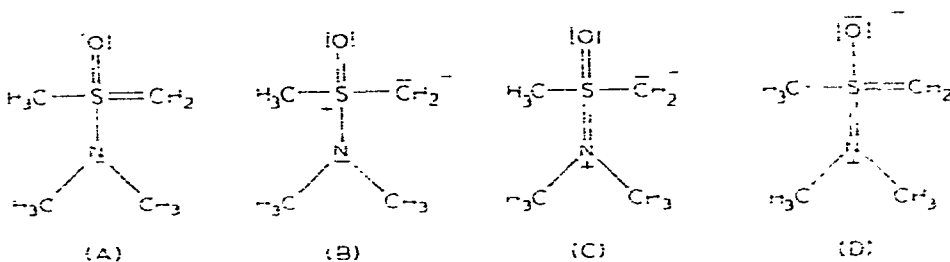
Im IR-Spektrum zeigen CH_3CN -Lösungen der Komplexe II–IV im Bereich der CO-Valenzschwingungen 4 Banden, die auf Grund von Lage und Intensität dem Pentacarbonylmetallrest mit lokaler C_{4v} -Symmetrie zukommen. Geringe Störungen dieser Lokalsymmetrie durch den asymmetrischen Liganden bewirken, dass die verbotene B_1 -Schwingung als schwache Bande bzw. Schulter beobachtet werden kann. Ähnlich wie in den entsprechenden Komplexen von $(CH_3)_2S(O)CH_2$ (VII) [4c] absorbiert die zum Liganden *trans*-ständige CO-Gruppe erstaunlich langwellig (1875 – 1877 cm^{-1}). Die Wellenzahl der kürzerwelligen A_1 -Bande kann zur Beurteilung der effektiven Ladungsübertragung Ligand \rightarrow Metall \rightarrow CO herangezogen werden [7,8]. In II–IV erscheinen diese Banden innerhalb der Messgenauigkeit bei den gleichen Wellenzahlen wie in $[(CH_3)_2S(O)CH_2]M(CO)_5$ ($M = Cr: 2060\text{ cm}^{-1}$, $Mo: 2070\text{ cm}^{-1}$, $W: 2070\text{ cm}^{-1}$). Die Oxosulfonylmylide I und VII haben somit ein vergleichbares σ Donor/ π Akzeptorverhältnis gegenüber der $M(CO)_5$ -Gruppe ($M = Cr, Mo, W$).

Im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigt V in Nujolverreibung wie in THF-Lösung 4 Banden, die für die lokale C_{2v} -Symmetrie eines *cis*-Komplexes charakteristisch sind. Beim wiederholten Registrieren des IR-Spektrums in THF-Lösung verlieren diese Banden an Intensität. Stattdessen erscheinen die Banden von III, das durch Zersetzung aus V gebildet wird. Nach einer Stunde ist das Spektrum im $\nu(CO)$ -Bereich mit dem von III völlig identisch.

Das IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von VI zeigt im Bereich der $\nu(CO)$ -Schwingungen zwei starke Banden, von denen die kürzerwellige A-Bande bei 1870 cm^{-1} absorbiert. Die längerwellige E-Bande ist sehr breit. Eine Aufspaltung in 2 Banden bei 1710 und 1735 cm^{-1} ist erkennbar. Für ideale lokale C_{3v} -Symmetrie bei einer facialen Geometrie der Liganden sind 2 Banden (A und E) zu

erwarten. Die Störung dieser idealen Lokalsymmetrie durch die asymmetrischen Ylidliganden bewirkt die Aufspaltung der *E*-Bande. In $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\nu(\text{CO})$ (Nujol) 1848 cm^{-1} (*A*), 1719 cm^{-1} (*E*) [4c]) und in $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_3\text{W}(\text{CO})_3$ ($\nu(\text{CO})$ (Nujol) 1841 cm^{-1} (*A*); 1708 cm^{-1} (*E*)) erscheinen die *E*-Banden ebenfalls breit ohne jedoch eine Auflösung aufzuweisen. Im IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von $(\text{Ph}_3\text{PCHCH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden dagegen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich 3 Banden bei 1898 cm^{-1} (*A*), 1799 cm^{-1} ("*E*") und 1767 cm^{-1} ("*E*") gefunden [9].

Aus der Analyse der Valenzschwingungen der S=O- und C=S-Doppelbindungen in I, $[(\text{CH}_3)_2\text{NS}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ (VIII) und II–VI lassen sich Hinweise auf das Koordinationszentrum des Liganden an das Metallatom gewinnen. Der Grundzustand des Ylids I lässt sich durch 4 mesomere Grenzstrukturen (A–D) beschreiben. Wegen der stärkeren Ladungstrennung in C und D und den damit verbunde-



nen erhöhten Energieinhalten ist die Annahme vernünftig, dass diese Grenzstrukturen weniger zum Grundzustand von I beitragen als A und B.

Koordination über den carbanionischen Methylenkohlenstoff wird die ylidischen Grenzstrukturen B und C stabilisieren. Damit verlieren die Ylen-Grenzstrukturen A und D im komplexgebundenen Zustand an Bedeutung, woraus eine langwellige Verschiebung der CS-Valenzschwingung wie eine kurzwellige Verschiebung der S=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum resultieren sollte. Bei Koordination über das Sauerstoffatom ist eine langwellige Verschiebung der S=O-Valenzschwingung und eine kurzwellige Verschiebung der Valenzschwingung der C=S-Doppelbindung zu erwarten. Bei Koordination über den Stickstoff ist eine Bindungsverstärkung der C=S- wie auch der S=O-Doppelbindung denkbar, die sich im IR-Spektrum in kurzwelligen Verschiebungen dieser Schwingungen zeigen sollte.

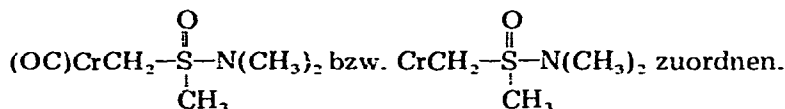
Im IR-Spektrum des freien I (Film) erscheint die Valenzschwingung der C=S-Doppelbindung als starke breite Bande bei 1000 cm^{-1} [5]. Diese Bande fehlt in den Komplexen II–VI. Die Lage der S=O-Valenzschwingung hängt allgemein stark vom Aggregatzustand der Verbindung und in Lösung von der Polarität des Lösungsmittels ab [10].

Im freien Ylid erscheint die $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Schwingung als starke Bande bei 1204 cm^{-1} [5]. Das IR-Spektrum einer CH_3CN -Lösung von VIII zeigt die entsprechende Schwingung als starke Absorption bei 1278 cm^{-1} . In $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{CH}_3$ [11], aus dem VIII durch Methylierung mittels $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$ [12] gewonnen wird, wird die S=O-Valenzschwingung bei 1233 cm^{-1} (Film) gefunden. Durch die Methylierung des N,S,S-Trimethylsulfoximids zu VIII wird die $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Bande um ca. 40 cm^{-1} , durch Protonierung von I zu VIII um ca. 70 cm^{-1} kurzwellig

verschoben. Im Bereich von 1000–1300 cm^{-1} befinden sich in den IR-Spektren von II–VI (Nujol) die intensivsten Banden bei 1222–1237 cm^{-1} . Sie ändern ihre Lage in CH_3CN -Lösung kaum. Wir ordnen diese Banden den Valenzschwingungen der S=O-Doppelbindungen zu. Ihre Positionen im IR-Spektrum befinden sich zwischen denen der $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Banden in I und VIII. Dieser Befund ist nicht ohne Parallelen. So befinden sich die $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Banden in $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]\text{M}(\text{CO})_5$ (M = Cr, Mo, W) bei $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1192 cm^{-1} (Nujol) in ihrer Lage zwischen denen im freien Liganden VII ($\nu(\text{S}=\text{O})$ 1135 cm^{-1}) (Film) und in $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]^+\text{J}^-$ ($\nu(\text{S}=\text{O})$ 1228 cm^{-1}) (Nujol) [4c]. Diese Beobachtungen stehen auch im Einklang mit der Analyse der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung in $[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ ($\nu(\text{CO})$ 1680 cm^{-1}), *trans*- $[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}-\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PdCl}_2$ ($\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1}) und dem freien Ylid $\text{PhC}(\text{O})\text{CH}-\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ($\nu(\text{CO})$ 1508 cm^{-1}) [4a]. Die Hochfrequenzverschiebung der S=O-Valenzschwingung in II–VI gegenüber der in I wie die Abwesenheit der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung im Bereich von 1000–1200 cm^{-1} deuten auf Bindung des Metallatoms an den Methylenkohlenstoff des Ylids I hin. Tabelle 1 fasst die IR-Daten von II–VI zusammen.

Massenspektren

Die Flüchtigkeit der Komplexe III–VI im Massenspektrometer ist für die Beobachtung der Molekülonen nicht ausreichend. Stattdessen werden uncharakterisierbare Spektren erhalten, die im wesentlichen die Fragmentierung der Metallhexacarbonyle zeigen. Lediglich für II kann das Molekülon in geringer Intensität ($I_{\text{rel}} < 1\%$ bezogen auf m/e 28 ($I_{\text{rel}} 100\%$)) beobachtet werden, Peaks bei m/e 200.9 ($I_{\text{rel}} 4.9\%$) und bei m/e 172.8 ($I_{\text{rel}} 9.8\%$) lassen sich den Fragmenten



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Eine Aufstellung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten von I, VIII und den Komplexen II–V enthält Tabelle 2.

Im freien Ylid I wie in seinen Komplexen stellt der Schwefel als Folge der vier verschiedenen Substituenten ein Chiralitätszentrum dar. Im freien Liganden, der keine "diagnostischen" Methylengruppen trägt, sind die Signale der S– CH_3 bzw. CH_2 -Protonen durch weitreichende Kopplung über den Schwefel zu einem Triplett bzw. Quartett (4J 1.1 Hz) aufgespalten [5]. Die Methylenprotonen in II–V sind diastereotop und damit magnetisch nicht mehr äquivalent, so dass sie Anlass zu AB-Spektren geben. Ebenso wie I wurden die Komplexe II–IV in Dioxan- d_8 wie auch in Benzol vermessen. Zusätzlich wurden von II–IV $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 wie auch Benzonitril registriert. Während sich für I und besonders für II–IV in Benzol ein starker anisotroper Lösungsmittelleffekt zeigt, sind die chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen in CDCl_3 - und Dioxan- d_8 -Lösungen der Komplexe von vergleichbarer Grössenordnung. Neben der erwarteten Tieffeldverschiebung der S– CH_3 -Protonen ($\Delta\delta$ 0.37–0.45 ppm) wie auch der CH_2 -Protonen ($\Delta\delta$ 0.61–1.23 ppm) des Liganden durch Komplexbildung bleibt das Singulett der N– CH_3 -Protonen in I und II–IV nahezu lagekonstant ($\Delta\delta$ 0.09–0.14 ppm). Eine magnetische Nichtäquivalenz der

(Fortsetzung s. S. 316)

TABELLE 1

IR-DATEN^a DER KOMPLEXE $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{M}(\text{CO})_5$ (M = Cr (II), M = Mo (III), M = W (IV)); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (V) UND $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$

Mo(CO) ₃ (VI)					
Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	Sonstige Banden	LM	
II	2060m, 1965m-s, 1800vs(br), 1848vs(br)	1233m	3016w, 1419w, 1320w, 1263w, 1185w, 1076w, 1055w, 957m, 788w-m, 749m-w, 683m, 668m-st, 595w, 567w, 529w, 408w, 461m	Nujol	
III	2061w, 1965(sh), 1918vs, 1876s 2076m, 1980(sh), 1916 vs(br), 1844 vs(br)	1238 1235m	1420w, 1316w, 1185w, 1071w 1052w, 965m, 952(sh), 934m, 791m-w, 734m, 656w, 614m, 607m, 590w-m, 544w, 485w, 435w, 373(sh)	CH ₃ CN Nujol	
IV	2070w, 1976(sh), 1975vs, 1877s 2070m, 1972(sh), 1910vs(br), 1840vs(br)	1236 1237m	3025w, 3015w, 1407w, 1318m-w, 1185w, 1082w, 1062w, 1016w, 991w, 965m, 957m, 939m, 787m-w, 735m, 660w, 608m, 596m, 590(sh), 555w, 519w, 485m-w, 437w, 382m	CH ₃ CN Nujol	
V	2070w, 1961(sh), 1915vs, 1875s 1994m, 1862s, 1835s, 1788s	1240 1225m	1408w, 1314w, 1202w, 1177w 1045m, 968m, 930m, 898w, 731m, 642w, 610w, 591w, 570w, 488m, 435w	CH ₃ CN Nujol	
VI	1996m, 1875vs, 1851s, 1807s 1870vs, 1735vs(br), 1710vs(br)	1222s	1245m, 1184w, 1050w, 970s, 932s, 810w, 790s, 732s, 650w, 638w, 533w, 485m, 438w	THF Nujol	

^a vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

TABELLE 2
 1H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I-V UND VIII SOWIE DER KOMPLEXE
 [(CH₃)₂S(O)CH₂]M(CO)₅ (M = Cr, Mo, W) in ppm GEGEN INTERNEN TMS-STANDARD

Verbindung	δ (S-CH ₃)	δ (N-CH ₃)	δ (CH ₂)	T ^a	LM
I	2,75t, 4J 1 Hz (3H)	2,78 s (6H)	1,37q, 4J 1 Hz (2H)		Dioxan
II	3,12t, 4J 1 Hz (3H)	2,87s (6H)	1,98q, 4J 1 Hz (2H)		Dioxan-d ₈
III	3,12t, 4J 1 Hz (3H)	2,88s (6H)	2,25br (2H)		Dioxan-d ₈
IV	3,20t, 4J 1 Hz (3H)	2,92s (6H)	2,60q, 4J 1 Hz (2H)		Dioxan-d ₈
	3,41s (6H)		2,10s (2H)		THF-d ₈
[(CH ₃) ₂ S(O)CH ₂]Cr(CO) ₅	3,39s (6H)		2,32s (2H)		THF-d ₈
[(CH ₃) ₂ S(O)CH ₂]Mo(CO) ₅	3,41s (6H)		2,61s (2H)		THF-d ₈
[(CH ₃) ₂ S(O)CH ₂]W(CO) ₅	2,44t, 4J 1 Hz (3H)	2,60s (6H)	1,50q, 4J 1 Hz (2H)		C ₆ H ₆
I	1,95t, 4J 1 Hz (3H)	1,77s (6H)	1,25br (2H)		C ₆ H ₆
II	2,12t, 4J 1 Hz (3H)	2,00s (6H)	1,60q, 4J 1 Hz (2H)		C ₆ H ₆
III	1,97t, 4J 1 Hz (3H)	1,80s (6H)	1,80br (2H)		C ₆ H ₆
IV					
Verbindung	δ (S-CH ₃)	δ (N-CH ₃)	δ (H _A)	T ^a	LM
VIII	3,98s (6H)				C ₆ H ₅ CN
II	3,25dd, 4J 1,4, 0,6 Hz (3H)	3,20s (6H)			C ₆ H ₅ CN
		2,96s (6H)	2,29br, J _{AB} 12 Hz (1H)		2,00ABq J _{AB} 12 Hz 4J 1,4 Hz (1H)
III	3,20dd, J 1,4, 0,6 Hz (3H)	2,94s (6H)	2,49br, J _{AB} 12 Hz (1H)		2,16ABq J _{AB} 12 Hz 4J 1,4 Hz (1H)
IV	3,22br (3H)	2,94s (6H)	2,77br, J _{AB} 12 Hz (1H)		2,53br J _{AB} 12 Hz (1H)
V	3,26s, br (3H)	2,97s, br (6H)	2,59dm 2J 11 Hz (1H)	-80°C	C ₆ H ₅ CN Aceton-d ₆
V	3,28s, br (3H)	2,97s, br (6H)	2,52dm 2J 11 Hz (1H)	-50°C	Aceton-d ₆
V	3,29m (3H)	2,98s (6H)	2,51dm 2J 11 Hz (1H)		1,59dm 2J 11 Hz (1H)
		2,97s	2,54dm 2J 11 Hz (1H)		1,57dq 2J 11 Hz (1H)
			2,51dm 2J 11 Hz (1H)		4J 1,9 Hz 1,70dq 2J 11 Hz 4J 1,9 Hz

^a Wenn nicht besonders vermeldet Raumtemperatur.

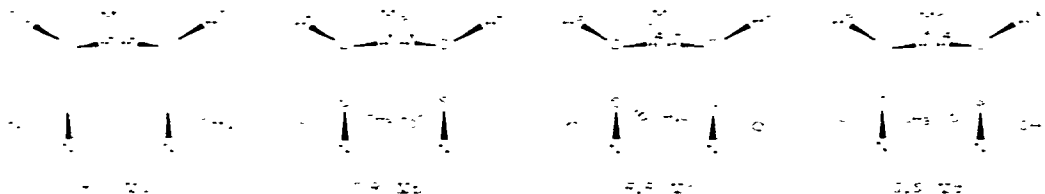
Methylenprotonen in den Komplexen kann in CDCl_3 -, C_6H_6 - wie auch Dioxan- d_8 -Lösung nicht beobachtet werden. Die Methylenprotonen sind dort wie im freien Ylid lediglich durch weitreichende Kopplung zu Quartetts (4J 1 Hz) aufgespalten. Damit verbunden geben die Wasserstoffkerne der S-Methylgruppen von II–IV in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu Triplets mit der gleichen Kopplungskonstante Anlass.

Die chemischen Verschiebungen der CH_2 - wie CH_3 -Protonen in II–IV (Dioxan- d_8) sind mit denen der analogen Komplex $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (THF- d_8) vergleichbar [4c]. Diese Werte sind zum Vergleich in Tabelle 2 ebenfalls mit aufgeführt.

Werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von II–IV in Nitrilen (wie etwa CD_3CN oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) registriert, so lassen sich für die diastereotopen Methylenprotonen ABX_3 Spektren beobachten (J_{AB} 12 Hz). Durch weitreichende Kopplung mit der S- CH_3 -Gruppe sind die beiden Linien H_A (bei höherem Feld) aufgespalten und lassen sich in erster Näherung als Quartetts beschreiben (J_{AX} 1.4 Hz). Die bei tieferem Feld befindlichen Linien des B-Teils erscheinen unstrukturiert und lassen sich nicht weiter auflösen. Das Signal der S- CH_3 -Protonen besteht in II–IV aus vier Linien, die in erster Näherung als Dublett von Dubletts zu verstehen sind ($^4J_{\text{AX}}$ 1.4 Hz, $^4J_{\text{BX}}$ 0.6 Hz). Diese Aufspaltung rührt von der weitreichenden Kopplung der S-Methylprotonen mit den beiden nichtäquivalenten Methylenprotonen H_A und H_B her.

Auch diese Befunde bekräftigen die Annahme, dass I über die ylidische Funktion an die Metalle Cr, Mo und W gebunden ist.

Bis(dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)tetracarbonylmolybdän(0) (V) enthält in *cis*-Stellung zwei chirale Liganden. Somit sind vier Isomere denkbar, die am Schwefelatom folgende Konfiguration besitzen:



Die *meso*-Formen Va und Vb sind durch Drehung ineinander überführbar und somit identisch. Die Methylenprotonen H^1 und H^2 geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu vier Linien Anlass. Das Enantiomerenpaar Vc und Vd ist zu Va diastereomer und sollte damit $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch von der *meso*-Form unterscheidbar sein. In Vc und Vd entsprechen die Protonen H^3 und H^5 sowie H^4 und H^6 einander. Für den Fall 1. Ordnung sollten für ein Gemisch aller Isomeren acht Linien für die Methylenprotonen beobachtbar sein. Zusätzlich können diese Signale durch weitreichende Kopplung mit den S-Methylprotonen aufgespalten werden.

Diese Vorstellung wird vom Experiment bestätigt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von V wurden in Aceton- d_6 bei -80°C , -50°C und -30°C registriert. Die *geminalen* Methylenprotonen H^1 und H^2 bzw. H^3 und H^4 unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen um etwa 1 ppm. Bei -50°C ist das Vorliegen zweier Diastereomeren im Bereich der CH_2 -Resonanzen, wo vier Dubletts von Multipletts

auftreten, erkennbar (J_{gem} 11 Hz). Die beiden Dubletts um 2.5 ppm entsprechen in ihrer Gesamtintensität einem Proton, Gleiches gilt für die beiden Dubletts von Multipletts um 1.5 ppm.

Die S-CH₃- und die N-CH₃-Protonen liefern bei -80°C wie auch bei -50°C breite Singulets. Bei -30°C zeigt das S-CH₃-Signal Multiplettstruktur, wohingegen die N-Methylprotonen zu zwei scharfen, deutlich getrennten Singulets Anlass geben. Die beiden Dubletts um 2,5 ppm erscheinen auch bei -30°C verbreitet und wenig strukturiert. Anders dagegen werden die bei tieferen Temperaturen breiten Methylenprotonendubletts um 1.5 ppm bei -30°C in diskrete Linien aufgelöst. Diese lassen sich als Überlagerung von vier Quartetts deuten (4J 1.9 Hz). Sämtliche Kopplungen sind durch Entkopplungsexperimente gesichert. Aus der Analyse des CH₂-Resonanzbereichs ist ersichtlich, dass V als Gemisch von Diastereomeren im Verhältnis von etwa 1.6 : 1 vorliegt. Die Signale bei δ 2.98, 2.54 und 1.57 ppm sind dabei dem bevorzugt gebildeten Isomer zuzuordnen. Ob es sich dabei um *meso*-Form Va oder das Racemat von Vc und Vd handelt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Bei -30°C zersetzt sich V schon merklich. Signale bei δ 2.65 und δ 2.54 ppm im Verhältnis 2 : 1 lassen sich den Protonen des Methylsulfinsäuredimethylamids zuordnen: $^1\text{H-NMR}$ (CH₂Cl₂) δ 2.72 ppm (6H, N-CH₃) und δ 2.52 ppm (3H, S-CH₃) [5]. Als weiteres Zersetzungsprodukt von V wird III IR-spektroskopisch identifiziert. Durch das Vorliegen von III verliert das Spektrum weiter an Übersicht, denn in Aceton-*d*₆ absorbieren die CH₂-Protonen von III ebenfalls mit einem ABX₃ Muster (δ 3.39 ppm (br, 3H, S-CH₃), δ 3.06 ppm (s, 6H, N-CH₃), δ 2.59 und 2.32 ppm ($^2J_{AB}$ 12 Hz, 2H, S-CH₂)).

Diskussion

Auffallend ist das teilweise verschiedenartige Verhalten der Oxosulfoniumylide I und VII gegenüber Metallcarbonylkomplexen. Die Darstellung von II und [(CH₃)₂S(O)CH₂]Cr(CO)₅ verläuft noch völlig analog im Sinne von Gl. 1. Abweichend vom Reaktionsverhalten von VII reagiert I mit (THF)Mo(CO)₅ in THF zu III und dem Disubstitutionsprodukt V. Das Molverhältnis III : V beträgt etwa 3 : 1. Aus der Reaktion von (THF)Mo(CO)₅ mit VII in THF wird als einziges charakterisierbares Produkt [(CH₃)₂S(O)CH₂]Mo(CO)₅ in Ausbeuten bis 60% erhalten [4c]. Lässt sich [(CH₃)₂S(O)CH₂]W(CO)₅ glatt im Sinne von Gl. 1 in 50–60% Ausbeute herstellen, so ist dieses Syntheseprinzip zur Darstellung von IV ungeeignet. Die Ausbeuten von IV erreichen maximal 3%. Grosse Mengen eines braunen flockigen Niederschlages lassen auf Zersetzung höher substituierter Komplexe schliessen. Das Experiment wird dahingehend modifiziert, dass die THF-Lösung von W(CO)₆/(THF)W(CO)₅ nach der Bestrahlung bis auf etwa 10 ml eingeengt und dann mit Dibutylether versetzt wird. Durch weiteres Einengen und mehrmalige Wiederholung dieses Arbeitsganges wird die Reaktionslösung weitgehend von THF befreit und dann bei -78°C mit wechselnden Mengen etherischer Lösungen von I versetzt. Die sich dabei bildenden gelbbraunen, stark temperaturempfindlichen Niederschläge erweisen sich IR-spektroskopisch als uneinheitlich.

Starke Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 1864 und 1724 cm⁻¹ deuten auf die Anwesenheit von Trisubstitutionsprodukten in den Gemischen hin. Grosse Zer-

setzungstendenz und Schwerlöslichkeit der Niederschläge verhindern ihre Reinigung und auch durch Variation der Reaktionsbedingungen gelingt die Darstellung einer einheitlichen Verbindung nicht. Der IR-Spektrenvergleich mit VI im Bereich der CO-Valenzschwingungen macht das Vorhandensein einer analogen Wolframverbindung in den isolierten Gemischen denkbar. Auch im Reaktionsverhalten gegenüber den Norbornadientetracarbonyl- wie auch den Cycloheptatrientricarbonylkomplexen der Metalle Cr, Mo und W zeigen die Ylide I und VII signifikante Unterschiede.

$[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Cr, Mo, W) und $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_3\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Mo, W) lassen sich problemlos in Ausbeuten von 50–90% aus den entsprechenden Olefinkomplexen und überschüssigem VII in Ether darstellen [4c,13].

Überschüssiges I vermag nur noch aus den Molybdänkomplexen die Olefinliganden unter Bildung von V und VI unter vergleichbaren Bedingungen zu substituieren.

Als Gründe für die verminderte Reaktivität von I gegenüber VII sind elektronische wie auch sterische Effekte denkbar. Die carbanionische Funktion in I wird durch den elektronegativen Stickstoffsubstituenten im Vergleich zu VII stabilisiert. Somit sollte VII die grössere Nucleophilie von beiden Oxosulfoniumyliden aufweisen. Zudem besitzen die Dimethylaminogruppen und die Methylgruppen am Schwefelatom in I eine grössere Raumerfüllung als die beiden S-Methylsubstituenten in VII. Dies trägt ebenfalls zu einer Reaktivitätsverminderung von I im Vergleich zu VII bei. Sterische Spannungen zwischen den ylidischen Liganden in V und VI sind wahrscheinlich für deren verstärkte Zersetzungstendenz gegenüber $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ verantwortlich. Die thermische Instabilität von V und VI ist mit der von $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ vergleichbar, bei dem sich ebenfalls starke sterische Spannungen zwischen den Liganden am kleineren Chromatom ausbilden [13].

Experimentelles

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren absolutiert, N_2 -gesättigt und frisch destilliert. IR-Spektren wurden an einem Perkin—Elmer 457, ^1H -NMR-Spektren an einem Varian T 60 und einem Varian XL 100 registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Varian MAT 7 zur Verfügung. Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid wurde nach einer Vorschrift von Schmidbauer dargestellt [5].

Die Norbornadien- und Cycloheptatrienkomplexe wurden nach Literaturvorschrift erhalten [14].

Darstellung der Ylidkomplexe II—VI

(Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)pentacarbonylchrom(0) (II). 1.09 g (4.96 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden 7 h in 100 ml THF unter Wasserkühlung bestrahlt. Beim Bestrahlen wurde durch die Lösung Stickstoff durchgeleitet. Anschliessend wird die Lösung auf etwa 50 ml eingengt und auf -15°C gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0.424 g (3.52 mmol) Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid in 20 ml Ether hinzugegossen. Die rote Lösung

wird umgehend im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingeengt. Der braune Rückstand wird mit Ether (2×50 ml) extrahiert. Man engt die vereinigten Etherextrakte zur Trockne ein und fällt den gelben festen Rückstand aus Ether/Petrolether um. Der hellgelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit Petrolether gewaschen (2×20 ml) und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 0.885 g (80% bezogen auf eingesetztes Ylid). Smp. $83-86^{\circ}\text{C}$. Gef.: C, 34.53; H, 3.52; Cr, 16.48; N, 4.37; S, 10.29. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CrNO}_6\text{S}$ ber.: C, 34.51; H, 3.54; Cr, 16.59; N, 4.47; S, 10.24%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 334, ber. 313.

(Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)pentacarbonylmolybdän(0) (III). 1.584 g (6.05 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden 8.5 h in 150 ml THF unter Wasserkühlung bestrahlt. N_2 wurde dabei langsam durch die Lösung geleitet. Anschließend wird die Lösung im Ölpumpenvakuum auf etwa 50 ml eingeengt. Unter Kühlung (-20°C) und Rühren werden 0.448 g (3.62 mmol) Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid, gelöst in 20 ml Ether, zu der Lösung des $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplexes hinzuge tropft. Dabei ändert sich die Farbe kurzzeitig von gelb nach orangerot. Es wird umgehend zur Trockne eingeengt, währenddessen die Lösung die gelbe Farbe wieder annimmt. Der gelbe ölige Rückstand wird mit Ether extrahiert (2×25 ml) wobei sich das Öl verfestigt. Die gelbe Lösung wird von einem gelben Feststoff abgefrittet, der Feststoff mit Ether gewaschen (2×20 ml) und im Ölpumpenvakuum 0.5 h getrocknet. Ausbeute 0.234 g V 28.8% (bezogen auf eingesetztes Ylid).

Die etherische Lösung wird im Vakuum eingeengt bis ein hellgelber Feststoff auszufallen beginnt. Dann wird unter Zugabe von 80 ml Petrolether die Fällung vervollständigt. Der Feststoff wird abgefrittet, mit Petrolether gewaschen (2×20 ml) und im Ölpumpenvakuum 1 h getrocknet. Ausbeute 0.500 g III (38.7% bezogen auf eingesetztes Ylid). Smp. $81-86^{\circ}\text{C}$ (Zers. Gef.: C, 30.60; H, 3.08; N, 4.01; S, 9.16. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{MoNO}_6\text{S}$ ber.: C, 30.26; H, 3.10; N, 4.08; S, 8.98%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef. 382, ber. 357.

(Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)pentacarbonylwolfram(0) (IV). 0.875 g (2.50 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.67 g (1.38 mmol) Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid werden in 200 ml Petrolether gelöst. Der Kolben mit der klaren farblosen Lösung wird unter Wasserkühlung 1.5 h von aussen bestrahlt. Während dieser Zeit hat sich ein gelber Feststoff aus der Lösung abgeschieden. Dieser wird abgefrittet und mit Petrolether (2×20 ml) gewaschen und getrocknet. Der Feststoff (0.459 g) wird in 50 ml Ether verrührt, wobei er sich teilweise mit gelber Farbe löst, die Lösung wird abgefrittet, der Frittenrückstand mit Ether nachgewaschen (2×10 ml), die Etherlösung im Vakuum auf etwa 10 ml eingeengt und danach unter Rühren tropfenweise mit 80 ml Petrolether versetzt. Der hellgelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit Petrolether gewaschen (2×20 ml) und im Ölpumpenvakuum 1 h getrocknet. Ausbeute 0.364 g (59.3% bezogen auf eingesetztes Ylid). Smp. $92-93^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Gef.: C, 24.50; H, 2.47; N, 3.19; S, 7.43. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{SW}$ ber.: C, 24.28; H, 2.49; N, 3.16; S, 7.20%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef. 424, ber. 455.

Bis(dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)tetracarbonylmolybdän(0) (V). Zu 0.387 g (1.325 mmol) (Norbornadien)tetracarbonylmolybdän(0) gelöst in 20 ml Ether, werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.391 g (3.23 mmol) Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid in 20 ml Ether getropft. .

Es bildet sich rasch ein hellgelber Niederschlag. Nach beendigtem Zutropfen wird weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgefrittet, mit Ether (2 x 20 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum 15 min getrocknet. Ausbeute 0.487 g (81.8% bezogen auf $(C_7H_8)Mo(CO)_2$. Smp. 64–68°C (Zers.). Gef.: C, 31.85; H, 4.85; N, 6.25; S, 14.28. $C_{12}H_{22}MoN_2O_6S_2$ ber.: C, 32.00; H, 4.92; N, 6.22; S, 14.22%.

Tris(dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid)tricarbonylmolybdän(0) (VI). Zu einer Lösung von 0.814 g (6.73 mmol) Dimethylamino-methyl-oxosulfoniummethylid in 10 ml Ether wird eine Lösung von 0.400 g (1.47 mmol) (Cycloheptatrien)tricarbonylmolybdän(0) in 30 ml Ether während einer Stunde getropft. Dabei bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach beendigtem Zutropfen wird weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt, dann der Niederschlag abgefrittet, mit Ether gewaschen (3 x 20 ml) und im Ölpumpenvakuum 20 min getrocknet. Ausbeute 0.747 g (93.6% bezogen auf eingesetztes $(C_7H_8)Mo(CO)_3$). Smp. 53–57°C (Zers.). Gef.: C, 32.13 *; H, 6.18; Mo, 17.2; N, 7.60; S, 17.79%. $C_{15}H_{33}MoN_3O_6S_3$ ber.: C, 33.14; H, 6.12; Mo, 17.65; N, 7.73; S, 17.70%.

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Schmid möchte ich für wertvolle Diskussionen, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig Stipendium danken.

Literatur

- 1 A.W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, 1966.
- 2 B.M. Trost und L. Melvin, *Sulfur Ylids*, Academic Press, New York, 1975.
- 3 (a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 62 und darin zitierte Literatur.
(b) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2847.
(c) K.A. Ostaja Starzewski, H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C35.
(d) E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1974) 229.
(e) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E.G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.*, **10** (1972) 293.
(f) F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262.
E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, *ibid.*, **106** (1973) 3910.
- 4 (a) P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi und G. Gaudiano, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 143.
(b) H. Koezuka, G. Matsubayashi und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 443; *ibid.*, **14** (1975) 253.
(c) L. Weber, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) C9; *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 780; *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 49;
(d) M. Seno und S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 751.
(e) H. Schmidbaur und W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429** (1977) 222.
(f) J.P. Fackler, Jr. und C. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2363.
- 5 H. Schmidbaur und G. Karmel, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 3241.
- 6 C.R. Johnson und P.E. Rogers, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 1793.
- 7 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2812.
- 8 E.O. Fischer und L. Knauss, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 223, *ibid.*, **103** (1970) 1262.
- 9 H. Bock und H. tom Dieck, *Z. Naturforsch. B*, **21** (1966) 739.
- 10 R. Steudel, *Z. Naturforsch. B*, **25** (1970) 156.
- 11 H. Schmidbaur und G. Karmel, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 3234.
- 12 T.J. Curphey, *Org. Synth.*, **51** (1971) 142.
- 13 L. Weber, unveröffentlichte Versuche.
- 14 J.J. Eisch und R.B. King, *Organometal. Synth.*, **1** (1965) 124, 125.

* Bei mehreren C-Bestimmungen war kein besserer Wert zu erhalten.