

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

XXXVII *. Einfache Darstellungsverfahren für Thio- und Selenocarben-komplexe von Chrom, Wolfram und Mangan

Rudolf Aumann * und Jochen Schröder

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juni 1989)

Abstract

A wide variety of thio- and selenocarbene complexes $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (VI) ($XR = SCH_2CH_3, SCH_2CH=CH_2, SCH_2C\equiv CH, SCH_2C_6H_5, S-c-C_6H_{11}, S-t-C_4H_9, SC_6H_5, SCH_2CH_2NHC(C_6H_5)W(CO)_5, SeC_6H_5$) of chromium, tungsten and manganese [$L_nM = Cr(CO)_5$ (a), $W(CO)_5$ (b), $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$ (c)] have been obtained from the corresponding benzoylmetallates in straightforward two-step procedures via acetylation and thiolysis (selenolysis). The manganese compounds VI_{n-p} can be prepared in high yields from the lithium salt (IIIc) directly, if this is activated with HMPTA in dichloromethane. On the other hand, the chromium and tungsten compounds VI_{a-m} are obtained in much better yields from the tetramethylammonium salts in dichloromethane rather than from the lithium salt (IIIa, b).

Zusammenfassung

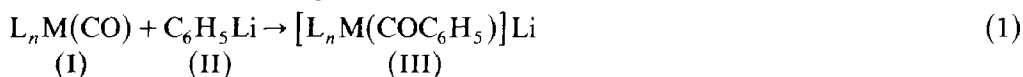
Eine Vielzahl neuer Thio- und Selenocarbenkomplexe $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (VI) ($XR = SCH_2CH_3, SCH_2CH=CH_2, SCH_2C\equiv CH, SCH_2C_6H_5, S-c-C_6H_{11}, S-t-C_4H_9, SC_6H_5, SCH_2CH_2NHC(C_6H_5)W(CO)_5, SeC_6H_5$) von Chrom, Wolfram und Mangan [$L_nM = Cr(CO)_5$ (a), $W(CO)_5$ (b), $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$ (c)] wurde aus den entsprechenden Benzoylmetallaten in guten Ausbeuten hergestellt, in zwei-stufigen Verfahren durch Acetylierung und anschließende Thiolyse bzw. Selenolyse. Zur Gewinnung der Manganverbindungen VI_{n-p} kann das Lithiumsalz (IIIc) in Dichlormethan direkt eingesetzt werden, wobei allerdings ein Zusatz an HMPTA zur Aktivierung erforderlich ist. Die Chrom- und Wolframkomplexe VI_{a-m} erhält man aus den Tetramethylammoniumsalzen in Dichlormethan in viel besseren Ausbeuten als direkt aus den Lithiumsalzen (IIIa, b).

* XXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Thio- und Selenocarbenkomplexe $L_nM=C(XR)R^2$ ($X = S, Se$) von Chrom, Molybdän und Wolfram [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5Mo, (CO)_5W$] wurden erstmals von E.O. Fischer und Mitarbeitern durch "Thiolyse" [2] bzw. "Selenolyse" [3] von Alkoxy-carbenkomplexen $L_nM=C(XR)R^2$ ($X = O$) hergestellt. Der Austausch des Alkoxy- gegen einen Alkylthio- bzw. Alkylselenorest gelang zwar im Fall $R^2 = CH_3$ [2,3] und $(C_6H_5)_3Si$ [4], nicht jedoch an *Phenyl*-carben-komplexen $R^2 = C_6H_5$ [5]. Neben Thiocarbenkomplexen mit nur einem Heteroatom kennt man solche mit zwei Heteroatomen, z.B. Bis(alkylthio)- [6] und Amino(alkylthio)carbenkomplexe [7].

Im Zusammenhang mit Studien zur Darstellung von Keteniminkomplexen $L_nM[R^1N=C=C(XR)R^2]$ durch Insertion von Isocyaniden R^1NC in $M=C$ -Bindungen [8] von Fischer-Carbenkomplexen $L_nM=C(XR)R^2$ ($X = O, S, Se, N$) benötigten wir Phenyl(organothio)carbenkomplexe von Chrom, Wolfram und Mangan. Zu unserer Überraschung sind diese Grundkörper bisher nicht beschrieben worden. Wir finden nun, daß sie leicht und in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Benzoylmetallaten [$L_nM=COPh$]⁻ durch Acetylierung und nachfolgende "Thiolyse" bzw. "Selenolyse" der entsprechenden Phenyl(acetoxy)carbenkomplexe [9] zugänglich sind.

Der Syntheseweg für Thiocarbenkomplexe VI von Chrom, Wolfram und Mangan führt über die Lithium-benzoylmetallate III, die ihrerseits durch Addition von Phenyllithium an die entsprechenden Metallcarbonyle I (Gl. 1) erhalten werden [10].



(I, III: $L_nM = Cr(CO)_5$ (a), $W(CO)_5$ (b), $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$ (c))

Thio- und Selenocarbenkomplexe VIa–m von Chrom und Wolfram

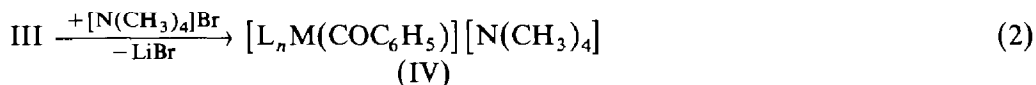
Bei der Acetylierung der Benzoylmetallate IIIa, b oder IVa, b von Chrom und Wolfram in Ether bzw. Dichlormethan ($-20^\circ C, 0.5 h$) entstehen Acetate, die als

Tabelle 1

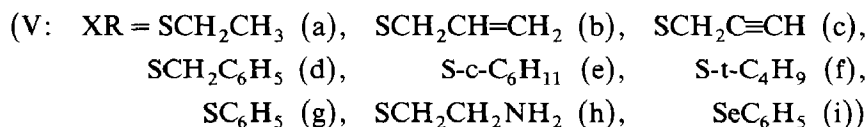
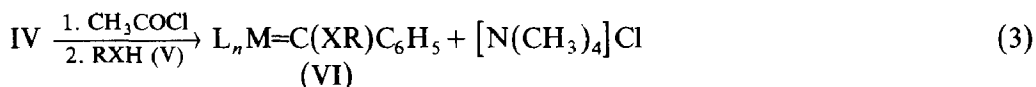
Substitutionsmuster, Ausbeuten und charakteristische spektroskopische Daten der Thio- und Selenocarbenkomplexe VI

VI	L_nM	X	R	Ausbeute (%)	$\delta(M=C)$ (ppm)
a	$Cr(CO)_5$	S	$CH_2CH=CH_2$	78	361.2
b	$Cr(CO)_5$	S	<i>c</i> - C_6H_{11}	79	361.0
c	$Cr(CO)_5$	S	C_6H_5	73	361.0
d	$W(CO)_5$	S	CH_2CH_3	78	329.4
e	$W(CO)_5$	S	$CH_2C_6H_5$	72	325.4
f	$W(CO)_5$	S	$CH_2CH=CH_2$	65	328.1
g	$W(CO)_5$	S	$CH_2C\equiv CH$	52	325.2
h	$W(CO)_5$	S	<i>c</i> - C_6H_{11}	64	328.1
i	$W(CO)_5$	S	<i>t</i> - C_4H_9	68	333.0
k	$W(CO)_5$	S	C_6H_5	63	328.1
l	$W(CO)_5$	S	$CH_2CH_2NHC(C_6H_5)=$ $W(CO)_5$	38	330.5 259.8
m	$W(CO)_5$	Se	$CH_2C_6H_5$	50	341.4
n	$Mn(CH_3C_5H_4)(CO)_2$	S	$CH_2CH=CH_2$	90	327.4
o	$Mn(CH_3C_5H_4)(CO)_2$	S	<i>c</i> - C_6H_{11}	66	328.3
p	$Mn(CH_3C_5H_4)(CO)_2$	S	C_6H_5	80	327.2

solche zwar thermisch instabil sind, jedoch eine gute Sauerstoffabgangsgruppe für Substitutionsreaktionen aufweisen. Setzt man z.B. mit Thiolen Va–h oder dem Selenol Vi um (–20 bis +20 °C, 1 h), so erhält man die entsprechenden Thio- bzw. Selenocarbenkomplexe VIa–m. Allerdings liefern die Lithiumsalze IIIa, b dabei in der Regel nur schlechte Ausbeuten an VI. Die Synthese gelingt jedoch problemlos mit den Tetramethylammoniumsalzen IVa, b (die durch Umfällung von IIIa, b in wäßriger Lösung zugänglich sind) über die Reaktionsfolge von Gl. 2 und 3.



Dazu werden Lösungen von IV in Dichlormethan bei –20 °C mit einem Äquivalent Acetylchlorid versetzt (wobei sich unter Farbvertiefung $[\text{N(CH}_3)_4\text{]Cl}$ abscheidet) und nach 0.5 h ein Äquivalent des jeweiligen Mercaptans bzw. Selenols zugefügt. Man erhält so Komplexe VI (Gl. 3) in der Regel in guten Ausbeuten (Tabelle 1).



Thiocarben-mangankomplexe VI_n–p

Anders als bei Chrom und Wolfram, lassen sich die Thiocarbenkomplexe von Mangan VI_n–p direkt aus dem Lithiumsalz IIIc im Eintopf-Verfahren und in guten Ausbeuten herstellen (Tabelle 1). Dazu wird IIIc in Dichlormethan durch Zugabe von Hexamethylphosphortriamid (HMPTA) (durch Solvataion von Li⁺) aktiviert. Die Lösung wird bei –40 °C acetyliert und anschließend mit dem Mercaptan V umgesetzt (Gl. 4).



Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und "Gated-decoupling"-Messungen). IR-Spektren: Digilab FTS 45. MS-Spektren: Finnigan MAT 312. Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 60; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: 40–60 °C. R_F-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Ausgangsmaterialien: Ia–c von Alfa.

Thio- und Selenocarbenkomplexe VIa–m von Chrom und Wolfram

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 5.00 mmol IVa bzw. b (dargestellt durch Umsetzung von Ia bzw. b mit Phenyllithium nach Fischer [10] und anschließende

Metathese in wässriger Lösung nach Gl. 2) in 40 ml trockenem Dichlormethan tropft man bei -20°C unter lebhaftem Rühren in 15 min 5.00 mmol Acetylchlorid in 5 ml Dichlormethan. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der sich $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ abscheidet. Nach 30 min fügt man bei -20°C 5.00 mmol des jeweiligen Mercaptans bzw. Selenols V zu und erhält so eine dunkelbraune Lösung. Nach 1 h bei 20°C wird eingedampft (20°C , 15 Torr), in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30×2 cm, Petrolether/Ether 10/1). VI befindet sich in der rotbraunen bzw. braunen Fraktion. Umkristallisieren aus Petrolether bei -78°C , 15 h.

Thiocarbenkomplexe VIn-p von Mangan

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 4.77 ml (30.00 mmol) Ic in 60 ml trockenem Ether tropft man in 1.5 h, 20°C , 30.00 mmol Phenyllithium (frisch hergestellt durch Zutropfen einer Lösung von 5.00 g (31.84 mmol, 3.35 ml) Brombenzol in 40 ml trockenem Ether bei 0°C zu 19.0 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan). Nach 1 h wird eingedampft (15 Torr, 20°C). Der orangefarbene Rückstand von IIIc wird in 70 ml Dichlormethan gelöst und mit 5 ml Hexamethylphosphortriamid versetzt. Dazu fügt man bei -40°C in 10 min 2.35 g (30.00 mmol, 2.13 ml) Acetylchlorid, wobei sich die zunächst rote Lösung dunkel färbt. Nach 30 min bei -10°C wird das jeweilige Mercaptan V zugesetzt und anschließend 30 min bei 20°C gerührt. Man wäscht zweimal mit je 30 ml entgastem Wasser, dampft ein (20°C , 15 Torr), nimmt in wenig Toluol auf, chromatographiert rasch an Kieselgel (Säule 30×2 cm) mit Petrolether/Ether (10/1) und erhält eine braune Zone mit VIn-p. Umkristallisieren aus Petrolether bei -78°C , 15 h.

(Allylthio-benzyliden)-pentacarbonyl-chrom (VIa)

1.85 g (5.00 mmol) IVa werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.37 g (0.52 ml, 5.00 mmol) Allylmercaptan (Vb) umgesetzt. $R_f = 0.5$ mit Petrolether/Ether (10/1), 2.76 g (78%), braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.21$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 7.03 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.50 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 5.37 (1H, ddt, $^3J = 7.2, 16.9, 8.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.97 und 4.83 (je 1H, d, $^3J = 8.7, 16.9$ Hz, $=\text{CH}_2$), 3.14 (2H, d, $^3J = 7.2$ Hz, SCH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 361.2$ (Cr=C), 228.6 [*trans* CO Cr(CO)₅], 215.8 [*cis* CO Cr(CO)₅], 157.2 (C-*i* 1- C_6H_5); 128.6, 127.3, 117.4 [2 : 1 : 2, C-(2-6) C_6H_5], 130.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.3 ($=\text{CH}_2$), 48.2 (CH_2). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2060.0 (30), 1965.5 (100), 1952.0 (50) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. MS (70 eV): m/z (%), 354 (1.5) [M^+], 326 (1.5) [$M - \text{CO}$], 298 (0.7) [$M - 2\text{CO}$], 270 (1.8) [$M - 3\text{CO}$], 242 (4) [$M - 4\text{CO}$], 214 (22) [$M - 5\text{CO}$], 173 (34) [214 - C_3H_5], 121 (36) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$], 52 (100).

Gef.: C, 50.30; H, 2.81; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{S}$ (354.3) ber.: C, 50.85; H, 2.84%.

Pentacarbonyl-(cyclohexylthio-benzyliden)-chrom (VIb)

1.85 g (5.00 mmol) IVa werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.57 g (0.61 ml, 5.00 mmol) Cyclohexylmercaptan (Ve) umgesetzt. $R_f = 0.6$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.55 g (79%), schwarze Nadeln, Schmp. 61°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.17$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.99 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.53 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 3.03 (1H, m, S-CH c- C_6H_{11}), 1.6–0.7 (10H, m, CH_2 c- C_6H_{11}). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 361.0$ (Cr=C), 228.8 und 216.0 [1/4,

Cr(CO)₅], 157.3 (C-1 C₆H₅); 128.3, 127.0, 117.1 [2:1:2, C-(2-6) C₆H₅]; 56.5 (CH-S c-C₆H₁₁); 32.2, 25.8, 25.2 (2:2:1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2059.0 (40), 1962.6 (100), 1950.0 (50) [ν (C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 396 (6) [*M*⁺], 368 (12), 340 (8), 312 (22), 284 (22), 256 (46), 174 (100) [256 - C₆H₁₀], 121 (30) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 54.46; H, 4.25; C₁₈H₁₆CrO₅S (396.4) ber.: C, 54.55; H, 4.04%.

Pentacarbonyl-(phenylthio-benzyliden)-chrom (VIc)

1.85 g (5.00 mmol) IVa werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.55 g (0.56 ml, 5.00 mmol) Phenylmercaptan (Vg) umgesetzt. *R_f* = 0.5 mit Petrolether/Ether (10/1), 1.43 g (73%), schwarze Nadeln, Schmp. 55°C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.00–6.10 (10H, m, 2 C₆H₅). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 361.0 (Cr=C), 229.1 und 215.8 [1:4, Cr(CO)₅], 157.2 (C-*i* 1-C₆H₅), 137.8 (C-*i* SC₆H₅); 131.4, 129.6, 129.0, 127.3, 119.3, 119.0 (Intensitäten unklar, da Linienverbreiterung durch dynamische Effekte, 2 C-(2-6) C₆H₅). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2060.9 (50), 1968.4 (100), 1952.0 (50) [ν (C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 390 (2) [*M*⁺], 362 (5), 334 (4), 306 (14), 278 (5), 250 (40).

Gef.: C, 55.61; H, 2.63. C₁₈H₁₀CrO₅S (390.3) ber.: C, 55.38; H, 2.56%.

Pentacarbonyl-(ethylthio-benzyliden)-wolfram (VIId)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.31 g (0.37 ml, 5.00 mmol) Ethylmercaptan (Va) umgesetzt. *R_f* = 0.5 mit Petrolether/Ether (10/1), 1.85 g (78%), braun-schwarze Nadeln, Schmp. 27°C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 6.97 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 6.79 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 6.37 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 1.82 (2H, q, CH₂), 0.39 (3H, t, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 329.4 (W=C), 210.0 und 198.0 [1:4, ¹*J*(¹⁸³W-¹³C) = 127.5 Hz, W(CO)₅], 158.0 (C-*i* 1-C₆H₅); 128.6, 127.6, 117.6 [2:1:2, C-(2-6) C₆H₅]; 39.3 (CH₂), 12.1 (CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2068.7 (40), 1961.6 (100), 1954.9 (100), 1947.1 (60) [ν (C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* ¹⁸⁴W (%), 474 (8) [*M*⁺], 446 (22), 418 (38), 390 (18), 362 (32), 334 (100).

Gef.: C, 35.41; H, 2.26; C₁₄H₁₀O₅SW (474.1) ber.: C, 35.47; H, 2.13%.

(Benzylthio-benzyliden)-pentacarbonyl-wolfram (VIe)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.62 g (0.52 ml, 5.00 mmol) Benzylmercaptan (Vd) umgesetzt. *R_f* = 0.5 mit Petrolether/Ether (10/1), 3.85 g (72%), braune Kristalle, Schmp. 68°C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.30–6.60 (10H, m, 2 C₆H₅), 3.59 (1H, s, CH₂). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 325.4 (W=C), 208.3 [*trans* CO W(CO)₅], 197.0 [*cis* CO W(CO)₅], 158.0 (C-*i* 1-C₆H₅), 133.2 (C-*i* CH₂-C₆H₅); 129.1, 128.9, 128.4, 128.0, 127.4, 117.5 [2:2:1:1:2:2, 2 C-(2-6) C₆H₅]; 50.1 (CH₂). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2067.7 (50), 1961.8 (90), 1955.8 (100), 1948.1 (70) [ν (C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* ¹⁸⁴W (%), 536 (0.9) [*M*⁺], 445 (30) [*M* - C₇H₇], 417 (80) [445 - CO], 389 (43) [445 - 2CO], 361 (80) [445 - 3CO], 333 (44) [445 - 4CO], 305 (100) [445 - 5CO].

Gef.: C, 42.44; H, 2.26; C₁₉H₁₂O₅SW (536.2) ber.: C, 42.56; H, 2.26%.

(Allylthio-benzyliden)-pentacarbonyl-wolfram (VI f)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.37 g (0.52 ml, 5.00 mmol) Allylmercaptan (Vb) umgesetzt. $R_f = 0.6$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.57 g (65%), dunkelbraunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.36$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 7.16 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.82 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 5.55 (1H, ddt, $^3J = 7.4, 17.0, 10.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (2H, je d, $^3J = 10.0, 17.0$ Hz, $=\text{CH}_2$), 3.20 (2H, d, $^3J = 7.4$ Hz, SCH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 328.1$ ($\text{W}=\text{C}$, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 89.1$ Hz), 208.8 [*trans* $\text{CO W}(\text{CO})_5$ $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 119.0$ Hz], 197.5 [*cis* $\text{CO W}(\text{CO})_5$ $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 128.2$ Hz], 158.0 (*C-i* 1- C_6H_5); 129.6, 127.6, 117.6 [2:1:2, *C*-(2-6) C_6H_5], 128.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.4 ($=\text{CH}_2$), 48.2 (CH_2). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2067.7 (50), 1961.6 (90), 1954.9 (100), 1946.2 (60) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. MS (70 eV): m/z ^{184}W (%), 486 (0.2) [M^+], 445 (23) [$M - \text{C}_3\text{H}_5$], 417 (50) [445 - CO], 389 (25) [445 - 2CO], 361 (65) [445 - 3CO], 333 (50) [445 - 4CO], 305 (100) [445 - 5CO].

Gef.: C, 37.00; H, 2.04; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{SW}$ (486.2) ber.: C, 37.06; H, 2.07%.

Pentacarbonyl-(propargylthio-benzyliden)-wolfram (VI g)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.36 g (5.00 mmol) Propargylmercaptan (Vc) [11] umgesetzt. $R_f = 0.4$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.25 g (52%), braun-schwarze Kristalle, Schmp. 48 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.13$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.98 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.50 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 2.83 (2H, d, $^4J = 2.8$ Hz, CH_2), 1.92 (1H, t, $^4J = 2.8$ Hz, $\equiv\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 325.2$ ($\text{W}=\text{C}$), 208.6 und 197.1 [1:4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 157.6 (*C-i* 1- C_6H_5); 128.3, 127.8, 117.6 [2:1:2 *C*-(2-6) C_6H_5], 75.8 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2$), 74.4 ($\equiv\text{CH}$), 33.3 ($\text{S}-\text{CH}_2$). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2069.6 (50), 1967.4 (95), 1959.7 (100), 1950.0 (75) [$\nu(\equiv\text{O})$]. MS (70 eV); m/z ^{184}W (%), 484 (1) [M^+], 445 (62) [$M - \text{C}_3\text{H}_3$], 417 (72) [445 - CO], 389 (24) [445 - 2CO], 361 (68) [445 - 3CO], 344 (100) [$M - 5\text{CO}$], 331 (42) [445 - 4CO], 305 (72) [445 - 5CO].

Gef.: C, 37.44; H, 1.92; $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5\text{SW}$ (484.1) ber.: C, 37.21; H, 1.67%.

Pentacarbonyl-(cyclohexylthio-benzyliden)-wolfram (VI h)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.58 g (0.61 ml, 5.00 mmol) Cyclohexylmercaptan (Ve) umgesetzt. $R_f = 0.6$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.69 g (64%), schwarze Kristalle, Schmp. 64 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.33$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 7.13 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.67 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 2.99 (1H, m, $\text{CH}-\text{S}$ *c*- C_6H_{11}), 1.80-0.90 (10H, m, CH_2 *c*- C_6H_{11}). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 328.1$ ($\text{W}=\text{C}$), 209.0 und 197.8 [1:4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 127.5$ Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$], 158.2 (*C-i* 1- C_6H_5); 128.3, 127.2, 117.3 [2:1:2, *C*-(2-6) C_6H_5]; 56.7 ($\text{CH}-\text{S}$ *c*- C_6H_{11}); 31.6, 25.5, 24.9 (2:2:1, CH_2 *c*- C_6H_{11}). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2067.7 (40), 1959.7 (100), 1952.9 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. MS (70 eV): m/z ^{184}W (%), 528 (2) [M^+], 500 (5), 472 (10), 444 (23), 416 (10).

Gef.: C, 40.90; H, 3.09; $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SW}$ (528.2) ber.: C, 40.93; H, 3.05%.

(t-Butylthio-benzyliden)-pentacarbonyl-wolfram (VI i)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.45 g (0.57 ml, 5.00 mmol) t-Butylmercaptan (Vf) umgesetzt.

$R_f = 0.5$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.71 g (68%), schwarze Nadeln, Schmp. 86°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.31$ (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 7.10 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 6.73 (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 1.13 (9H, s, 3 CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 333.0$ (W=C), 209.0 und 198.0 [1 : 4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 127.5$ Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$], 157.9 (C-*i* 1- C_6H_5); 127.5, 126.9, 117.3 [2 : 1 : 2, C-(2-6) C_6H_5]; 64.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.9 (CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2067.7 (40), 1959.7 (100), 1952.0 mit Schulter (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. MS (70 eV): m/z ^{184}W (%), 502 (0.2) [M^+], 474 (0.1), 445 (4), 55 (100).

Gef.: C, 38.37; H, 2.81; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{SW}$ (502.2) ber.: C, 38.27; H, 2.81%.

Pentacarbonyl-(phenylthio-benzyliden)-wolfram (VIk)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.55 g (0.51 ml, 5.00 mmol) Phenylmercaptan (Vg) umgesetzt. $R_f = 0.5$ mit Petrolether/Ether (10/1), 1.64 g (63%), schwarze, grün schillernde Kristalle, Schmp. 62°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.40\text{--}6.50$ (10H, m, 2 C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ 328.1 (W=C), 209.6 und 197.8 [1 : 4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 128.6$ Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$], 158.6 (C-*i* 1- C_6H_5), 139.6 (C-*i* SC_6H_5); 131.9, 130.6, 129.9, 129.6, 128.1, 120.4 (Intensitäten unklar, da dynamisch verbreitert, 2 C_6H_5). -IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2068.7 (60), 1965.5 (90), 1958.7 (100), 1948.1 (60) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. MS (70 eV): m/z ^{184}W (%), 522 (2) [M^+], 466 (9), 438 (37), 410 (34), 382 (88).

Gef.: C, 41.02; H, 1.92; $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{SW}$ (522.2) ber.: C, 41.40; H, 1.93%.

Decacarbonyl-(1,6-diphenyl-2-thia-5-aza-hexan-1,6-diyliiden)di-wolfram (VII)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.19 g (2.50 mmol) 2-Amino-ethandiol (Vh) umgesetzt. $R_f = 0.4$ mit Petrolether/Dichlormethan (1/1), 0.86 g (38%), braunes Pulver, Schmp. 146°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 10.85$ (1H, s breit, NH), 7.50–6.60 (10H, m, 2 C_6H_5), 3.54 (2H, q, $^3J = 6.2$ Hz, N- CH_2), 3.12 (2H, t, $^3J = 6.3$ Hz, S- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$): $\delta = 330.5$ (W=C-S), 259.8 (W=C-N), 209.3 und 204.7 [je 1 *trans* CO $\text{W}(\text{CO})_5$], 199.1 und 197.9 [je 4 *cis* CO $\text{W}(\text{CO})_5$], 158.3 und 151.0 (je C-*i* C_6H_5); 129.2, 129.0, 128.5, 127.7, 120.9, 118.3 [Intensitäten unklar, 2 C-(2-6) C_6H_5]; 48.1 (N- CH_2), 43.9 (S- CH_2). IR (CH_2Cl_2): cm^{-1} (%), 3365.8 (15) [$\nu(\text{N-H})$], 2070.6 (40), 2064.8 (30), 1933.6 (100) Schulter [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. MS (70 eV): m/z ^{184}W (%), 900 (0.5) [$M^+ - 1$], 648 (1.5) [900 – 9CO], 620 (2.8) [900 – 10CO], 456 (1.8) [$M - (\text{CO})_5\text{WSC}_6\text{H}_5$], 287 (14) [$\text{WC}_6\text{H}_5\text{CN}$], 55 (100).

Gef.: C, 34.49; H, 1.67; N, 1.58; $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{NO}_{10}\text{SW}_2$ (901.0) ber.: C, 34.65; H, 1.68; N, 1.55%.

Pentacarbonyl-(phenylseleno-benzyliden)-wolfram (VIIm)

2.52 g (5.00 mmol) IVb werden wie oben mit 0.39 g (0.36 ml, 5.00 mmol) Acetylchlorid und 0.79 g (0.53 ml, 5.00 mmol) Phenylselenol (Vi) umgesetzt. $R_f = 0.4$ mit Petrolether/Ether (10/1), 2.85 g (50%), schwarze Kristalle, Schmp. 55°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.00–6.40 (10H, m, 2 C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 341.4$ (W=C), 211.0 und 196.4 [1 : 4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 162.5 (C-*i* 1- C_6H_5), 139.2 (C-*i* SeC_6H_5);

132.9, 129.2, 128.9, 127.3, 127.0, 117.9 (Intensitäten unklar, da dynamisch verbreitert, 2 C₆H₅). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2069.6 (70), 1971.2 (80), 1962.6 (100), 1947.1 (55) [ν(C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* ⁷⁷Se und ¹⁸⁴W (%), 570 (4) [M⁺], 542 [M - CO], 514 (25) [M - 2CO], 486 (66) [M - 3CO], 458 (37) [M - 4CO], 430 (100) [M - 5CO].

Gef.: C, 37.23; H, 1.95; C₁₈H₁₀O₅SeW (569.1) ber.: C, 37.99; H, 1.77%.

(Allylthio-benzyliden)-dicarbonyl-methylcyclopentadienyl-mangan (VIIn)

Darstellung wie oben beschrieben durch Umsetzung von 4.77 ml (30.00 mmol) Ic mit 30.00 mmol Phenyllithium, dann mit 2.35 g (30.00 mmol) Acetylchlorid und 2.90 g (3.12 ml, 30.00 mmol) Vb. Ausb. 9.51 g (90%, R_f = 0.5 mit Petrolether/Ether (10/1), rotbraune Kristalle, Schmp. 28 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.16 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 6.99 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 6.62 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 5.46 (1H, ddt, ³J = 10.7, 18.0, 7.1 Hz, CH=CH₂), 4.84 und 4.79 (je 1H, je d, ³J = 10.7 bzw. 18.0 Hz, =CH₂), 4.44 (4H, m, MeCp), 3.07 (2H, d, ³J = 7.1 Hz, SCH₂), 1.75 (3H, s, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 327.4 (Mn=C), 231.9 [Mn(CO)₂], 158.1 (C-*i* 1-C₆H₅); 127.5, 126.0, 120.7 [2:1:2, C-(2-6) C₆H₅], 132.6 (CH=CH₂), 118.2 (=CH₂), 104.4 (C-*i* MeCp), 89.8 und 89.0 (je 2C, MeCp), 44.1 (CH₂), 13.8 (CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 1971.2 (100), 1915.3 (90) [ν(C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 352 (1) [M⁺], 311 (12) [M - C₃H₅], 296 (40) [M - 2CO], 255 (100) [296 - C₃H₅], 121 (78) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 61.44; H 4.86; C₁₈H₁₇MnO₂S (352.3) ber. C, 61.36; H, 4.86%.

Dicarbonyl-(cyclohexylthio-benzyliden)-methylcyclopentadienyl-mangan (VIo)

Darstellung wie oben beschrieben durch Umsetzung von 4.77 ml (30.00 mmol) Ic mit 30.00 mmol Phenyllithium, dann mit 2.35 g (30.00 mmol) Acetylchlorid und 3.48 g (3.66 ml, 30.00 mmol) Ve. Ausb. 7.81 g (66%, R_f = 0.6 mit Petrolether/Ether (10/1), rotbraune Kristalle, Schmp. 68 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.13 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 6.97 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 6.65 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 4.40 (4H, m, MeCp), 2.83 (1H, m, CH-S c-C₆H₁₁), 1.75 (3H, s, CH₃), 1.70–0.80 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 328.3 (Mn=C), 232.1 [Mn(CO)₂], 158.3 (C-*i* 1-C₆H₅); 127.5, 125.8, 120.8 [2:1:2, C-(2-6) C₆H₅]; 104.2 (C-*i* MeCp), 89.8 und 88.8 (je 2C, MeCp), 52.2 (CH-S c-C₆H₁₁); 33.6, 26.3, 25.7 (2:2:1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 1969.3 (100), 1913.4 (90) [ν(C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 394 (6) [M⁺], 366 (4), 338 (62), 255 (100) [338 - C₆H₁₀].

Gef.: C, 63.92; H, 5.73; C₂₁H₂₃MnO₂S (394.4) ber.: C, 63.95; H, 5.88%.

Dicarbonyl-methylcyclopentadienyl-(phenylthio-benzyliden)mangan (VIp)

Darstellung wie oben beschrieben durch Umsetzung von 4.77 ml (30.00 mmol) Ic mit 30.00 mmol Phenyllithium, dann mit 2.35 g (30.00 mmol) Acetylchlorid und 3.30 g (3.09 ml, 30.00 mmol) Vg. Ausb. 9.32 g (80%, R_f = 0.5 mit Petrolether/Ether (10/1), rotbraune Kristalle, Schmp. 91 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 6.90–6.40 (10H, m, 2 C₆H₅), 4.48 (4H, m, MeCp), 1.76 (3H, s, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 327.2 (Mn=C), 232.0 [Mn(CO)₂], 157.9 (C-*i* 1-C₆H₅), 138.0 (C-*i* SC₆H₅); 133.0, 128.5, 128.2, 127.0, 125.8, 122.1 (Intensitäten unklar, da Linienverbreiterung durch dynamische Effekte, 2 C-(2-6) C₆H₅), 104.9 (C-*i* MeCp), 90.0 und 89.2 (je 2C, MeCp), 13.0 (CH₃). IR

(Hexan): cm^{-1} (%), 1973.2 (100), 1919.2 (90) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. MS (70 eV): m/z (%), 388 (0.3) [M^+], 360 (3), 332 (43), 55 (100).

Gef.: C, 64.67; H, 4.37. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_2\text{S}$ (388.4) ber.: C, 64.95; H, 4.41%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für J.S.) unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann, B. Trentmann, Chem. Ber., 122 (1989), im Druck.
- 2 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, Chem. Ber., 105 (1972) 150; E.O. Fischer, Pure Appl. Chem., 30 (1972) 353; C.T. Lam, C.V. Senoff, J.E.H. Ward, J. Organomet. Chem., 70 (1974) 273.
- 3 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter, J. Müller, Chem. Ber., 106 (1973) 3910.
- 4 U. Schubert, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 215; J. Kron, H. Hörnig, U. Schubert, Chem. Ber., 119 (1986) 2900.
- 5 E.O. Fischer, V. Kiener, Angew. Chem., 79 (1967) 982; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6 (1967) 961.
- 6 *Chrom und Wolfram*: D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M.F. Lappert, E.W. Randall, E. Rosenberg, J. Chem. Soc., D, (1973) 1982; M.F. Lappert, D.B. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978) 146; R.A. Pickering, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 817; R.A. Pickering, R.J. Angelici, Inorg. Chem., 20 (1981) 2977; H.G. Raubenheimer, E.O. Fischer, U. Schubert, C. Krüger, Y.H. Tsay, Angew. Chem., 93 (1981) 1103; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 1055; *Mangan*: J.Y. LeMarouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. LeBozec, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 133.
- 7 *Chrom*: H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Organomet. Chem., 263 (1984) 201; D. Wittmann, Dissertation München 1982. *Mangan*: W.K. Dean, J.B. Wetherington, J.W. Moncrief, Inorg. Chem., 15 (1976) 1566; W.K. Dean, P.M. Treichel, J. Organomet. Chem., 66 (1974) 87.
- 8 Übersicht: R. Aumann, Angew. Chem., 100 (1988) 1512; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1456.
- 9 J.A. Connor, E.M. Jones, J. Chem. Soc. (A), (1971) 3368; M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 2931.
- 10 E.O. Fischer, A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 11 J. Houk, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 6825.