

Journal of Organometallic Chemistry, 69 (1974) 279–292
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZUR π -KOMPLEXBILDUNG VON 2 *H*-PYRAN UND 2 *H*-THIOPYRAN MIT METALLEN DER 6. NEBENGRUPPE

KARL ÖFELE, ANTON WURZINGER und WOLFGANG KALBFUS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. August 1973)

Summary

2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyrane is converted partially into the isomeric 4,6-dimethyl-3,5-heptadien-2-one by reaction with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$, and dicarbonylbis(4,6-dimethyl-3,5-heptadien-2-one)tungsten(0) is formed in low yield. Formation of a 2*H*-pyrane- π -complex was not observed. In such dienone complexes, which are obtained in better yields from α,β -*cis*-dienones instead of 2*H*-pyranes, only the diene system of both ketone ligands is attached to the metal. Spectroscopic data indicate an additional specific contribution of the keto carbonyl group to the metal–dienone bond. 6-Methyl-2*H*-thiopyrane reacts with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ to give tricarbonyl(6-methyl-2*H*-thiopyrane)-chromium(0), a new heterocyclic π -complex. In this complex the thiopyrane acts as a six-electron ligand including nonbonding electrons of the heteroatom. By means of IR, NMR and mass spectra the properties of the new complexes are discussed. The thiopyrane complex is compared to the analogous 1,2-dihydropyridinechromium compounds.

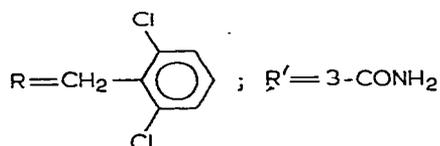
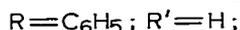
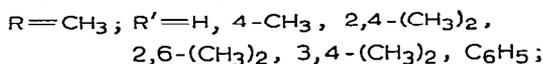
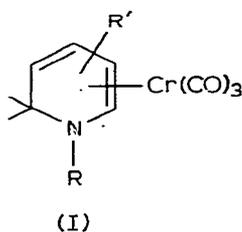
Zusammenfassung

2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyran wandelt sich bei der Reaktion mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ zum Teil in das valenzisomere 4,6-Dimethyl-3,5-heptadien-2-on um und bildet in geringer Ausbeute Dicarbonyl-bis(4,6-dimethyl-3,5-heptadien-2-on)wolfram(0); ein 2*H*-Pyran- π -Komplex wurde nicht beobachtet. In solchen Dienon-Komplexen, die mit besserer Ausbeute aus α,β -*cis*-Dienonen anstelle von 2*H*-Pyranen entstehen, sind beide Keton-Liganden nur über ihr Diensystem an das Metall gebunden. Spektroskopische Befunde lassen jedoch eine spezifische Wechselwirkung zwischen der Keto-Carbonylgruppe und dem Zentralmetall erkennen. 6-Methyl-2*H*-thiopyran reagiert mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ unter Bildung von Tricarbonyl-(6-methyl-2*H*-thiopyran)chrom(0), einem neuen Heterocyclen- π -Komplex, in welchem das Thiopyran unter Einbeziehung nicht bindender Elektronen des Heteroatoms als 6-Elektronenligand fungiert. An Hand der IR-, NMR- und Massenspektren werden die Eigenschaften der

neuen Komplexe diskutiert; der Thiopyran-Komplex wird mit den analogen 1,2-Dihydropyridin-Chromverbindungen verglichen.

1. Einleitung

Durch Thermolyse von Pyridinium-carbonylochromaten wie durch Umsetzung von 1,2-Dihydropyridinen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ konnte mit den Tricarbonyl-(1,2-dihydropyridin)chrom(0)-Verbindungen (I) ein neuer Typ heterocyclischer π -Komplexe erhalten werden, in welchen der ungesättigte Heterocyclus als formal dreizähliger 6-Elektronenligand über ein konjugiertes Dienamin-System an das Metall gebunden ist [1].



Neben einigen Pyrrol- π -Komplexen [2,3,4] stellen diese Dihydropyridin-Chromverbindungen die einzigen Übergangsmetall- π -Komplexe ungesättigter Stickstoff-Heterocyclus dar, in welchen neben dem Kohlenstoff-Gerüst auch das Heteroatom an der koordinativen Bindung teilnimmt. Der 1,2-Dihydropyridin-Ring unterscheidet sich als π -Ligand vom aromatischen Pyrrol durch das nicht cyclisch konjugierte 6 π -Elektronensystem, während die Abfolge der an das Metall gebundenen Ringatome die gleiche ist.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tricarbonyl-dihydropyridinchrom-Verbindungen sowie eine Röntgenstrukturanalyse [5] zeigen, dass das komplex gebundene 1,2-Dihydropyridin grosse Ähnlichkeit mit π -Cyclohexadienyl-Liganden hat; an die Stelle eines Carbeniat-Kohlenstoffs tritt dabei in Nachbarstellung zur Methylengruppe der isoelektronische neutrale Stickstoff als Ringglied.

Weitere Ringsysteme dieses Typs stellen die Heterocyclus 2H-Pyran und 2H-Thiopyran dar. Aus der Reihe der entsprechenden cyclisch konjugierten Fünfring-Heterocyclus existieren allerdings bisher nur von Thiophen und seinen höheren Isologen Selenophen [6] und Tellurophen [7] stabile π -Komplexe. Da die erwähnten Komplexe der nichtaromatischen 1,2-Dihydropyridine gegen Abspaltung der heterocyclischen Liganden wesentlich beständiger sind, als die kinetisch und thermodynamisch überaus labilen Tricarbonyl-pyrrol-chrom-Verbindungen [4], hielten wir die Synthese eines Sauerstoff-heterocyclen- π -Komplexes wenn nicht mit einem Fünfring- so doch mit einem Sechsring-Heterocyclus für möglich.

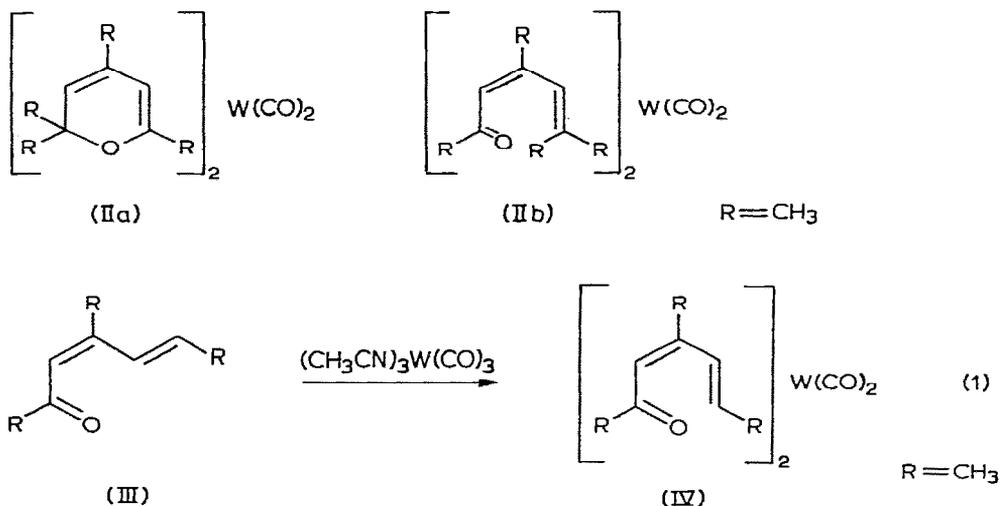
2. Versuche zur Synthese von 2H-Pyran- π -Komplexen

Unsubstituiertes 2H-Pyran ist als stabile Verbindung bisher nicht bekannt. Von den alkylsubstituierten Derivaten sind viele instabil gegen Ringöffnung

und Umwandlung in die valenzisomeren α,β -*cis*-Dienone [8]. Beim 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyran [9], das wir für unsere Versuche auswählten, scheint dagegen aus sterischen Gründen [8] die Ring-Form stabiler zu sein.

2.1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Durch Umsetzung von 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-Pyran in siedendem Hexan mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ konnten mit sehr geringer Ausbeute schwarze, im Hochvakuum bei 100° sublimierbare, luftstabile Kristalle (II) erhalten werden. Das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer sowie Anzahl und Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum sprachen für eine Verbindung mit 2 CO-Liganden, was zusammen mit der analytisch und massenspektroskopisch ermittelten Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{W}$ zunächst auf einen Komplex der Zusammensetzung Dicarboxyl-bis(tetramethylpyran)wolfram(IIa) schliessen liess. Damit war ausgeschlossen, dass der Pyran-Ring genauso wie Dihydropyridin als formal dreizähliger Ligand fungierte; möglich erschien vielmehr eine π -Bindung des Heterocyclus über das Dien-System allein. In Betracht zu ziehen war jedoch auch die Struktur eines Dienon- π -Komplexes (IIb). Zur Kontrolle setzten wir deshalb $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ auch mit dem, bei der NaBH_4 -Reduktion von 2,4,6-Trimethylpyryliumperchlorat als Hauptprodukt gebildeten α,β -*cis*-4-Methyl-3,5-heptadien-2-on (III) [10] um und erhielten dabei mit 11% Ausbeute wiederum eine in schwarzen Kristallen anfallende Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften wie bei dem aus Tetramethylpyran dargestellten Komplex.



Bei der nach Gl. (1) synthetisierten Verbindung sprechen Analysenwerte, osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht und Massenspektrum für eine Zusammensetzung gemäss Formel (IV). Die Frage, in welcher valenzisomeren Form die Liganden im Komplex (IV) tatsächlich vorliegen und wie sie an das Metall gebunden sind, liess sich mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ - und des IR-Spektrums klären.

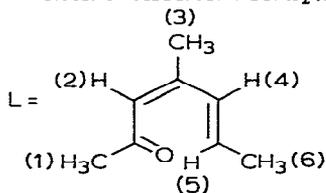
Die Reaktion von 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyran und Dienon (III) mit den Tricarbonyl-tris(acetonitril)-Komplexen von Chrom und Molybdän lieferte bisher nur Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindungen und keine π -Komplexe.

2.2. $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die beiden organischen Liganden in (IV) geben identische $^1\text{H-NMR-Spektren}$, d.h. sie liegen beide in gleicher Konfiguration und Konformation vor und sind beide in gleicher Weise an das Wolfram gebunden. Der oktaedrische Komplex muss wenigstens ein Symmetriezentrum oder eine zweizählige Symmetrieachse besitzen. Die Zuordnung der Methyl- und Kern-Protonensignale von (IV) ist auf Grund ihrer Multiplizitäten leicht möglich und ergibt sich aus Tab. 1. Die hohe Kopplungskonstante $J_{4,5}$ von 11.5 Hz liefert den Beweis dafür, dass die Liganden tatsächlich in der Dienon-Form und nicht als Pyran-Ringe vorliegen. Sie spricht eindeutig dafür, dass es sich bei H(4) und H(5) wie im freien Liganden um olefinische, *trans*-ständige Wasserstoffatome handelt. Wie bei allen π -Komplexen ungesättigter Systeme ist die Kopplungskonstante zwar geringer als im freien Dienon (III), sie ist jedoch wesentlich höher, als bei einem komplex gebundenen 2*H*-Pyran zu erwarten wäre; in diesem Falle würde H(5) an einer aus der Ebene der übrigen Ringatome herausragenden Methylengruppe sitzen. Auch in der günstigeren Position von H(5) parallel zur Ringebene dürfte $J_{4,5}$ dabei wie in den 1,2-Dihydropyridin-Komplexen höchstens 6 - 7 Hz betragen. Die Signale der olefinischen Protonen H(2), H(4) und H(5) im Komplex (IV) sind um 0.64, 3.52 und 4.62 ppm gegenüber den Resonanzen des freien Liganden nach höherem Feld verschoben. Daraus, sowie aus der im Komplex um 4.5 Hz verminderten Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ lässt sich ableiten, dass im Dicarbonyl-bis(4-methyl-3,5-heptadien-2-on)-wolfram (IV) die Dienon-Liganden über beide C=C-Doppelbindungen an das Wolfram gebunden sind.

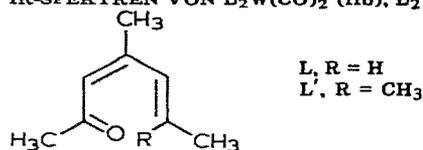
Um diesen Befund zu untermauern, versuchten wir, den Komplex mit H_2 am Platin-Katalysator zu hydrieren. Es ist bekannt, dass freie C=C-Doppelbindungen in Oligoolefin- π -Komplexen leicht hydriert werden können, während die an das Metall gebundenen C-Atome kaum Wasserstoff aufnehmen [11]. Im

TABELLE 1

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN VON L}_2\text{W(CO)}_2$ (IV) UND L (III) (IN CCl_4)

	Chemische Verschiebungen (τ)						Kopplungskonstanten (Hz)	
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	$J(4,5)$	$J(5,6)$
							$J(4,5)$	$J(5,6)$
$\text{L}_2\text{W(CO)}_2$ (IV)	7.87s	4.74s	8.04s	5.95d	8.49m	7.56d	11.5	6.5
L(III)	7.90s	4.10s	8.07s	2.43d	3.77m	8.19d	16	6.5

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON $L'_2W(CO)_2$ (IIb), $L_2W(CO)_2$ (IV) UND L(III)

	$\nu(CO)^a$ (cm^{-1})	$\nu(C=C)^b$ (cm^{-1})	$\nu(C=C)^c$ (cm^{-1})
$L'_2W(CO)_2$ (IIb)	1930 _{ss} , 1862 _{ss}	1562 _m ^b	1490 _s , 1445 _m ^b
$L_2W(CO)_2$ (IV)	1957 _{ss} , 1890 _{ss}	1545 _m ^b	1500 _m , 1437 _m ^b
L(III)		1680 _s ^c	1634 _m , 1580 _m ^c

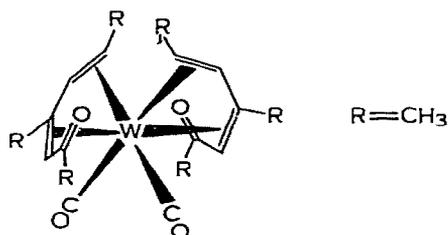
^aIn Hexan. ^bIn KBr. ^cKapillar.

Falle des Dienon-Wolframkomplexes (IV) erfolgte mit H_2 wie erwartet bei Normaldruck innerhalb von 24 Stunden keine Reaktion; nach 3 Tagen wurde eine geringe Wasserstoffaufnahme beobachtet, die jedoch zu einer Zerstörung des Komplexes führte.

Das 1H -NMR-Spektrum des aus 2,2,4,6-Tetramethyl-2H-pyran dargestellten Wolframkomplexes zeigt (in CCl_4) 4 Singulets bei τ 7.24, 8.15, 8.37 und 8.41 mit gleichen Intensitäten für die 4 Methylgruppen. Die Signale der beiden olefinischen Protonen erscheinen ebenfalls als Singulets bei τ 4.56 und 5.88; zwar zeigen diese beiden Signale eine ähnliche chemische Verschiebung wie die von H(2) und H(4) im Komplex (IV), doch lässt sich eine sichere Entscheidung, ob Struktur (IIa) mit 2H-Pyran- oder (IIb) mit Dienon-Liganden vorliegt, auf Grund des NMR-Spektrums allein nicht treffen.

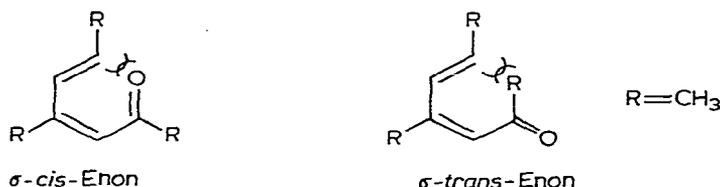
2.3. IR-Spektren

Die Verbindungen (II) und (IV) zeigen im IR-Spektrum (Tab. 2) 2 $\nu(CO)$ -Banden für die CO-Liganden. Bei oktaedrischer Konfiguration haben diese Komplexe somit bezüglich der $W(CO)_2$ -Einheit C_{2v} -Symmetrie mit *cis*-ständigen CO-Liganden. Unter Berücksichtigung der aus den 1H -NMR-Spektren abgeleiteten Symmetriebedingungen für die Lage der Dienon-Liganden ergibt sich somit für Komplex (IV) folgende Struktur:

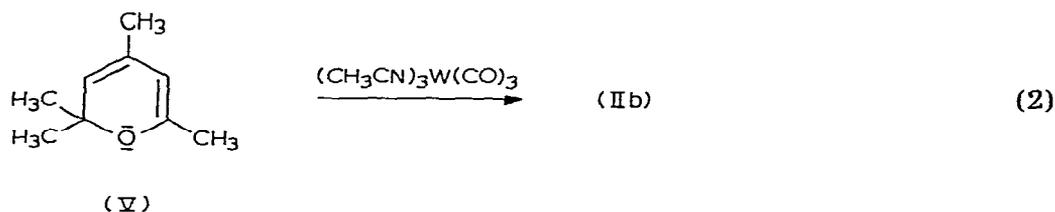


Ungeklärt bleibt dabei zunächst, ob die α,β - oder die γ,δ -Doppelbindungen in *trans*-Stellung zu den Kohlenmonoxid-Liganden stehen. Geht man davon aus, dass bei der Reaktion des α,β -*cis*-Dienons keine *cis-trans*-Isomerisierung eintritt, so muss bei der für die Komplexbildung notwendigen σ -*cis*-Konformation der

Dien-Einheit starke sterische Hinderung sowohl für σ -*cis*- als auch für σ -*trans*-Konformation der Enon-Einheit angenommen werden; möglicherweise ist deshalb die Ebene der Ketogruppe nicht mehr koplanar zur Ebene des Dien-Systems.

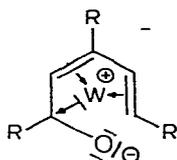


Aus der Ähnlichkeit der IR-Spektren von (II) und (IV), insbesondere was die Lage der $\nu(>C=O)$ - und $\nu(C=C)$ -Banden betrifft, kann geschlossen werden, dass auch in dem aus 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyran dargestellten Komplex Dienon-Liganden entsprechend Struktur (IIb) vorliegen. Das normalerweise gegen Ringöffnung stabile 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-pyran wandelt sich somit bei der Reaktion mit $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ wie schon bei der Reduktion mit Grignard-Verbindungen [12] in das entsprechende α,β -*cis*-Dienon um und bildet einen 4,6-Dimethyl-3,5-heptadien-2-on-Komplex:



Der Lage der $\nu(CO)$ -Banden der Kohlenmonoxid-Liganden ist zu entnehmen, dass die Dimethyl-heptadienon-Liganden in (IIb) stärkere Donatoren darstellen als die Methyl-heptadienon-Moleküle in (IV). Die $\nu(CO)$ -Banden von Dicarboxyl-bis(1,3-cyclohexadien)wolfram(0) liegen wiederum mit 2000, 1952 und 1920 cm^{-1} höher als die beider Dienon-Wolframkomplexe, was auf einen höheren Donator-Charakter der Dienon-Liganden gegenüber dem einfacher Diene schliessen lässt. Das ist insofern bemerkenswert, als in Tricarbonyl-Eisenkomplexen der Donator-Charakter von Dienon-Liganden sich auf Grund der $\nu(CO)$ -Banden nicht wesentlich von dem der Dien-Liganden unterscheidet [13]. Von den übrigen IR-Banden der Komplexe (IIb) und (IV) können noch die $\nu(C=C)$ - und die $\nu(>C=O)$ -Banden zugeordnet werden. Erstere zeigen die für koordinierte Diene übliche Frequenzabnahme von 140 cm^{-1} . Auffallend ist, dass auch die Keton-Bande im Komplex eine starke Frequenzerniedrigung um 135 Wellenzahlen erfährt. Eine so grosse Abnahme der $\nu(>C=O)$ -Frequenz kann bei π -Komplexen mit ungesättigten Ketonen bzw. Aldehyden dann beobachtet werden, wenn die Carbonylgruppe auch koordinativ an das Metall gebunden ist [14]; im Komplex (IV) sind die Dienon-Liganden jedoch, wie NMR-spektroskopisch bewiesen wurde, über die C=C-Doppelbindungen an das Wolfram gebunden. Ein ähnliches Phänomen tritt auch bei Cyclopentadienon- π -Komplexen auf; so ist z.B. die Keto-Carbonylbande des Tetracyclons im Tetracy-

clon-Fe(CO)₃ von 1715 auf 1642 cm⁻¹ erniedrigt. Ebenso wie bei diesem und anderen Cyclopentadienon-Komplexen [15] fehlen bei den Dienon-Komplexen (IIb) und (IV) auch die typischen Carbonylreaktionen wie z.B. die Bildung von Hydrazonen. Möglicherweise lässt sich dieses Verhalten samt der Verminderung der Keto-Carbonylfrequenz im IR-Spektrum an den Dienon-Wolframkomplexen (IIb) und (IV) ähnlich wie bei den Cyclopentadienon-Komplexen mit einem Anteil polarer Grenzstrukturen wie:

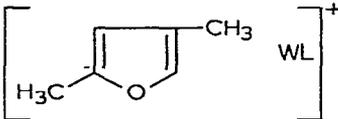
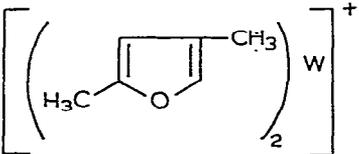
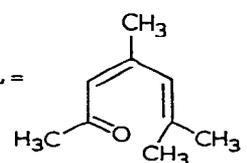


am Grundzustand deuten. Dafür spricht auch, dass (IV) mit [(C₂H₅)₃O]BF₄ zu einem Gemisch von C₂H₅⁺-Additionsprodukten reagiert und sich ausserdem durch Reaktion mit NaBH₄ nicht wie z.B. Dienon-Fe(CO)₃ [13] zum Dienol-Komplex reduzieren lässt, sondern zerstört wird. Schliesslich geht aus ersten ¹³C-NMR-Messungen hervor, dass die Dienon-Liganden im Wolfram-Komplex (IV) offensichtlich delokalisierte π-Elektronensysteme unter Einschluss der Carbonylgruppe enthalten [16].

Auffallend an den Komplexen (IIb) und (IV) ist die tiefrote Farbe im gelösten und kristallinen Zustand, die auf intensiven Absorptionsbanden bei 544 (log ε 3.73) und 396 (4.01) nm neben Banden im UV bei 317.5 (3.98), 290 (Schulter) und 220 (4.58) nm beruht. Während sich hiervon das gelbe Dicarbonyl-bis(1,3-cyclohexadien)-wolfram drastisch unterscheidet, ändert sich

TABELLE 3

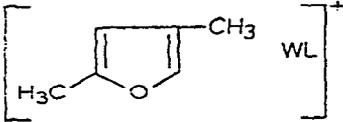
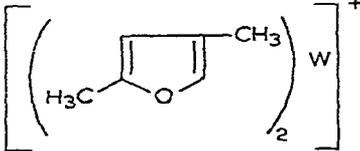
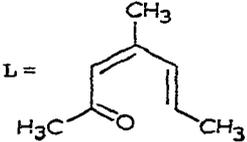
MASSENSPEKTRUM VON DICARBONYL-BIS(4,6-DIMETHYL-3,5-HEPTADIEN-2-ON)-WOLFRAM(0) (IIb)

Ion	m/e	rel. Intens. (%)
[(CO) ₂ WL ₂] ⁺	518	100
[(CO)WL ₂] ⁺	490	26.3
[WL ₂] ⁺	462	84.2
[WL ₂ -CH ₃] ⁺	447	4.73
	420	26.3
	378	36.8
L = 		

Metastabile Peaks: m* 463.5 = 518 → 490 + CO; m* 435.6 = 490 → 462 + CO

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON DICARBONYL-BIS(4-METHYL-3,5-HEPTADIEN-2-ON)-WOLFRAM(0) (IV)

Ion	<i>m/e</i>	rel. Intens. (%)
$[(CO)_2WL_2]^+$	490	59.5
$[(CO)WL_2]^+$	462	45.2
$[WL_2]^+$	434	100
	406	35.7
	378	16.7
 L = <chem>CC(=O)C=C(C)C=C</chem>		

Metastabile Peaks:
 $m^* 435.6 = 490 \rightarrow 462 + CO$
 $m^* 407.6 = 462 \rightarrow 434 + CO$
 $m^* 379.8 = 434 \rightarrow 406 + C_2H_4$
 $m^* 351.9 = 406 \rightarrow 378 + C_2H_4$

bei den gelben Tricarbonyl-Eisenkomplexen das UV-Spektrum kaum, wenn der Dienon-Ligand durch einen Dien-Liganden ersetzt wird [13].

2.4. Massenspektren

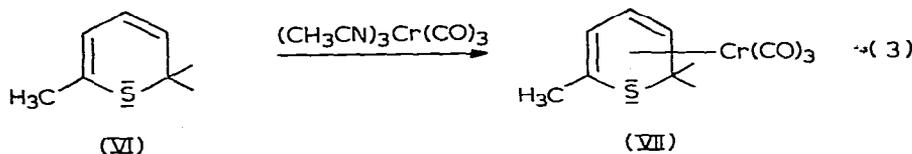
Die Massenspektren der Verbindungen (IIb) (Tab. 3) und (IV) (Tab. 4) zeigen die erwartete sukzessive Abspaltung der CO-Liganden. Die weitere Fragmentierung der am Metall verbleibenden Dienon-Liganden setzt am Alkylende an. Der erste Schritt besteht in der Eliminierung einer C_2H_4 - bzw. C_3H_6 -Gruppe. Die entstehenden Fragment-Ionen stabilisieren sich unter Ausbildung eines 2,4-Dimethylfuranringes. In derselben Weise fragmentiert auch der zweite Ligand, sodass bei Verbindung (IIb) wie (IV) ein Bis(2,4-dimethylfuran)wolfram-Ion mit *m/e* 378 zu beobachten ist. Dieses gleiche Fragmentierungsverhalten von (IIb) und (IV) ist ein weiterer Hinweis darauf, dass im Komplex (IIb) tatsächlich ebenso wie in (IV) Dienon-Liganden vorliegen.

3. Tricarbonyl-(6-methyl-2H-thiopyran)chrom(0)

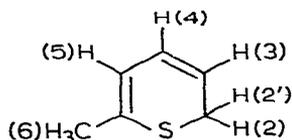
3.1. Darstellung und chemische Eigenschaften

Die Reaktion von $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ mit 6-Methyl-2H-thiopyran (VI) [17] in Di-n-butyläther bei 50° lieferte mit etwa 50% Ausbeute eine dunkelrote, in kristallinem Zustand luftstabile Verbindung, die in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist und bei 50° im Hochvakuum unzersetzt sublimiert werden kann. Nach

Analyse, IR- und Massenspektrum hat der neue Komplex die Zusammensetzung $C_6H_8SCr(CO)_3$; auf Grund des 1H -NMR-Spektrums handelt es sich zweifelsfrei um Tricarbonyl-(6-methyl-2*H*-thiopyran)chrom(0) (VII). Unter Schutzgas beginnt sich die Verbindung etwa ab 85° zu zersetzen. Eine thermische Umlagerung unterhalb dieser Temperatur in einen 2-Methyl-2*H*-thiopyran-Komplex analog der Isomerisierung vieler 1,2-Dihydropyridin- $Cr(CO)_3$ -Komplexe [18] konnte nicht beobachtet werden.



3.2. IR- und 1H -NMR Spektren



Im 1H -NMR-Spektrum von (VII) (in C_6D_6) können alle Signale auf Grund ihrer Aufspaltungen und Intensitäten eindeutig einem komplex gebundenen 6-Methyl-2*H*-thiopyran zugeordnet werden. Das *AB*-System der Methylenprotonen liegt bei τ 8.02, das Signal der Methylgruppe bei τ 8.23. Die olefinischen Protonensignale erscheinen in der gleichen Reihenfolge wie bei den 1,2-Dihydropyridin- $Cr(CO)_3$ -Komplexen: bei tiefstem Feld, τ 4.19, tritt das Signal von H(5) auf, es folgt H(4) mit τ 5.24 und bei höchstem Feld H(3) mit τ 7.34. Auf Grund der relativ grossen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen gelang die Abschätzung der Kopplungskonstanten mit ausreichender Genauigkeit nach der Näherung erster Ordnung: die grösste Kopplungskonstante zwischen H(3) und einem der Methylenprotonen beträgt nur 4.5 Hz; sie liegt in der Grössenordnung von $J_{2,3}$ bei 1,2-Dihydropyridin- $Cr(CO)_3$ -Komplexen [1c] mit 4.5–5.5 Hz und ist wesentlich kleiner, als für die Kopplung zweier *trans*-ständiger Protonen an der endständigen Doppelbindung eines 3,5-Hexadien-2-thions (VIa) zu erwarten wäre (vgl. 1H -NMR-Spektren der Dienon-Wolframkomplexe). Damit dürfte erwiesen sein, dass es sich in (VII) um einen 2*H*-Thiopyran-Komplex handelt. Auch die übrigen Kopplungskonstanten von (VII) mit $J_{3,4}$ 8.5 Hz und $J_{4,5}$ 6.0 Hz unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Konstanten der Tricarbonyl-(1,2-dihydropyridin)chrom-Verbindungen mit ca. 7.2 Hz für $J_{3,4}$ und ca. 6.0 Hz für $J_{4,5}$.

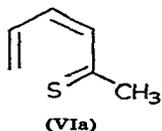
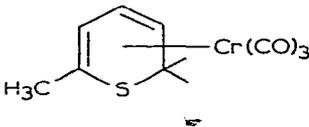
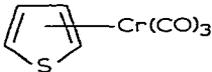
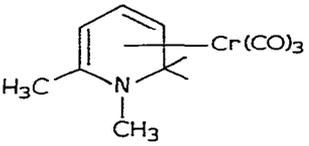


TABELLE 5

IR-SPEKTREN UND DIPOLMOMENTE VON TRICARBONYL-(6-METHYL-2H-THIOPYRAN)CHROM(0) UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

	$\nu(\text{CO})$ -Banden (cm^{-1}) ^a	Dipolmomente (D) ^b
 (VII)	1978, 1912, 1882	5.65 ± 0.1
	1985, 1914, 1897	5.54 ± 0.1
 (VIII) [18]	1957, 1882, 1864	7.09 ± 0.1

^aIn Cyclohexan. ^bIn Benzol, 25°.

Aus der Ähnlichkeit der NMR-Spektren beider Komplextypen schliessen wir, dass der 2H-Thiopyranring genauso wie die 1,2-Dihydropyridine im Tricarbonyl-Chromkomplex unter Beteiligung nichtbindender Elektronen des Heteroatoms als 6-Elektronenligand fungiert.

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von (VII) werden, wie übrigens bei den meisten anderen Heterocyclen- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen, 3 deutlich voneinander abgesetzte Banden beobachtet (Tab. 5). Normalerweise treten in oktaedrischen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen nur 2 Banden der Rasse A_1 und E entsprechend der Lokalen Symmetrie C_{3v} auf. Im vorliegenden Komplex dürfte diese Symmetrie jedoch durch die Anisotropie der Ladungsverteilung im heterocyclischen Liganden ähnlich wie bei den 1,2-Dihydropyridin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen stark gestört werden. Wie eine Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat [5] ist die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe im Dihydropyridin-Komplex ziemlich exzentrisch, d.h. näher beim Stickstoffatom an den Ring gebunden, ausserdem weichen die $\text{OC}-\text{Cr}-\text{CO}$ -Winkel deutlich und unterschiedlich von 90° ab. Dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment kommt also höchstens die lokale Symmetrie C_s zu. Entsprechendes dürfte für den Thiopyran-Komplex gelten.

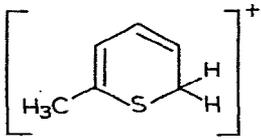
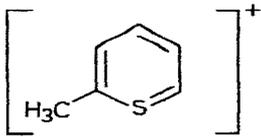
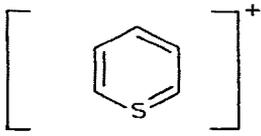
Aus der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden und der Grösse der Dipolmomente geht hervor, dass der Donorcharakter des Thiopyrans im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex merklich kleiner als der des isoelektronischen 1,2-Dihydropyridins ist, jedoch dem des Thiophens etwa gleichkommt.

3.3. Massenspektren

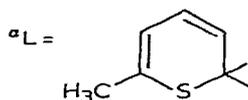
Ein Vergleich der Massenspektren von (VII) und Tricarbonyl-(1,6-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0) (VIII) [18] in Tab. 6 und 7 zeigt, dass nach Abspaltung der CO-Gruppen die Fragmentierung unterschiedlich verläuft.

TABELLE 6

MASSENSPEKTRUM VON TRICARBONYL-(6-METHYL-2H-THIOPYRAN)CHROM(0) (VII)

Ion ^a	m/e	rel. Intens. (%)
$[(CO)_3CrL]^+$	248	8.94
$[(CO)_2CrL]^+$	220	5.18
$[(CO)CrL]^+$	192	16
$[CrL]^+$	164	48
$[CrL-CH_3]^+$	149	2.82
$[CrC_6H_6]^+$	130	60.2
	112	6.59
	111	9.41
	97	9.41
Cr^+	52	100

Metastabile Peaks:

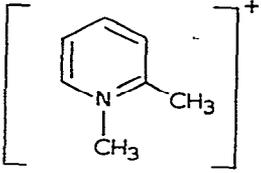
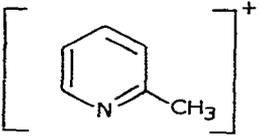
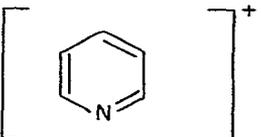
 $m^* 195.2 = 248 \rightarrow 220 + CO$ $m^* 167.6 = 220 \rightarrow 192 + CO$ $m^* 140.1 = 192 \rightarrow 164 + CO$ $m^* 103.0 = 164 \rightarrow 130 + H_2S$ $m^* 75.12 = 164 \rightarrow 111 + CrH$ $m^* 84.0 = 112 \rightarrow 97 + CH_3$ 

Während bei (VII) der Ligand am Metall verbleibt, unter H_2S -Abspaltung und Ringerweiterung in "Chrombenzol" übergeht, wird bei (VIII) die Metall-Ligandbindung gespalten; Verbindung (VIII) geht dabei unter Abspaltung von CrH in ein 1,2-Dimethylpyridinium-Ion über. Denselben Zerfall zeigt auch Verbindung (VII) auf einem zweiten Fragmentierungsweg; hier zeigt sich neben der CrH -Abspaltung zum 2-Methylthiopyrylium-Ion auch mit geringer Intensität eine Cr -Abspaltung zum 2-Methyl-2H-thiopyran.

4. Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasser- und luftfrei. Zum Chromatographieren wurde Silicagel Woelm "für Trockensäulen-chromatographie" verwendet; es

TABELLE 7
 MASSENSPEKTRUM VON TRICARBONYL-(1,6-DIMETHYL-1,2-DIHYDROPIRIDIN)-CHROM(0)
 (VIII)

Ion ^a	<i>m/e</i>	rel. Intens. (%)
$[(CO)_3CrL]^+$	245	18.5
$[(CO)_2CrL]^+$	217	2.18
$[(CO)CrL]^+$	189	11.4
$[CrL]^+$	161	15.7
	108	100
	93	3.85
	78	4.37
Cr^+	52	25.6

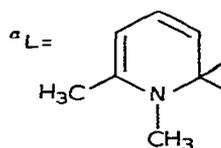
Metastabile Peaks:

$m^* 192.2 = 245 \rightarrow 217 + CO$

$m^* 164.6 = 217 \rightarrow 189 + CO$

$m^* 137.1 = 189 \rightarrow 161 + CO$

$m^* 72.3 = 161 \rightarrow 108 + CrH$



wurde bei 150° ausgeheizt, unter Stickstoff aufbewahrt und vor Gebrauch durch Zusatz von 10% H₂O desaktiviert.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Atlas CH4 Massenspektrometer mit Ionenquelle TO₄ und Ofenverdampfung bei 50 eV. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Kernresonanzgerät aufgenommen.

(1) *Dicarbonyl-bis(4,6-dimethyl-3,5-heptadien-2-on)wolfram (IIb)*. Zu einer Suspension von 1.09 g (2.80 mMol) (CH₃CN)₃W(CO)₃ in 35 ml Hexan wurden unter Rühren 1.00 g (7.25 mMol) 2,2,4,6-Tetramethyl-2H-pyran gegeben und am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Mischung färbte sich im Laufe einiger Stunden schwarzbraun. Nach 22 Stunden wurde die Reak-

tion abgebrochen und die abgekühlte schwarzbraune Lösung vom nicht umgesetzten $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ über eine G3-Fritte abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde überschüssiges 2H-Pyran im Hochvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der schmierige schwarze Rückstand wurde in wenig Äther aufgenommen und mit Hexan/Äther an einer 70 cm langen Kieselgelsäule chromatographiert. Das aus dem Eluat durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Produkt wurde zur Reinigung im Hochvakuum bei 105° sublimiert. Ausbeute 40 mg (2.4%). Schwarze, in dünner Schicht dunkelrote Kristalle, Fp.: 132° . (Gef.: C, 46.87; H, 5.45. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{W}$ ber.: C, 46.52; H, 5.46%.)

(2) *Dicarbonyl-bis(4-methyl-3,5-heptadien-2-on)wolfram (IV)*. Eine Suspension von 1.96 g (5.0 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ in 50 ml Hexan wurde unter Rühren mit 1.25 g (10.0 mMol) 4-Methyl-3,5-heptadien-2-on versetzt und am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die anfanges gelbe Mischung färbte sich rasch tiefrot und war nach etwa einer Stunde schwarzbraun geworden. Nach 18 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, die schwarzbraune Lösung vom nicht umgesetzten $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ über eine G4-Fritte abfiltriert und das eingegangte Filtrat bei Raumtemperatur an einer 70 cm langen Kieselgelsäule mit Hexan/Äther 9/1 chromatographiert; es bildeten sich 2 Zonen, von denen die erste, schwarze Zone den Komplex (IV) enthielt, der anschliessend durch Sublimation im Hochvakuum bei 80° gereinigt wurde. Ausbeute 270 mg (11%). Schwarze, in dünner Schicht dunkelrote Kristalle, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Fp.: 135° , ab 180° Zers. (Gef.: C, 44.26; H, 4.92; Mol.Gew. 497. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{W}$ ber.: C, 44.28; H, 4.95%; Mol.Gew. 488.24.) Die zweite Zone enthielt ein rotes, nicht kristallisierendes Öl.

(3) *Tricarbonyl-(6-methyl-2H-thiopyran)chrom (VII)*. 1.50 g (5.80 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurden zusammen mit 1.00 ml (8.70 mMol) 6-Methyl-2H-thiopyran und 8.00 ml Di-n-butyläther in einem 15 ml Kölbchen mit Rückflusskühler unter Rühren bei 50 mm auf 50° erwärmt. Nach 2.5 Stunden wurde die tiefrote Lösung durch eine G4-Fritte filtriert, mit Äther nachgespült und das Filtrat im Hochvakuum eingedampft. Das schmierig kristalline Rohprodukt wurde durch Chromatographie an einer 70 cm langen Kieselgelsäule mit Äther/Hexan und durch Sublimation im Hochvakuum bei 50° gereinigt. Ausbeute 0.77 g (54.0%). Dunkelrote Kristalle, Fp.: 84° (Zers.) (Gef.: C, 43.61; H, 3.27; Cr, 20.99; O, 19.6; S, 12.9. $\text{C}_9\text{H}_8\text{CrO}_3\text{S}$ ber.: C, 43.54; H, 3.24; Cr, 20.94; O, 19.33; S, 12.91%.)

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln.

Literatur

- 1 (a) E.O. Fischer und K. Öfele, *J. Organometal. Chem.*, **8** (1967) P5.
- (b) K. Öfele, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 1008; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **6** (1967) 988.
- (c) K. Öfele, in Vorbereitung.

- 2 (a) K.K. Joshi und P.L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 326; K.K. Joshi, P.L. Pauson, A.R. Qazi und W.H. Stubbs, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 471; P.L. Pauson, A.R. Qazi und B.W. Rockett, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 325.
(b) R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 796.
- 3 F. Seel und V. Sperber, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 405.
- 4 K. Öfele und E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 211.
- 5 G. Huttner und O.S. Mills, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3924.
- 6 K. Öfele, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
- 7 K. Öfele und E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C87.
- 8 A.F. Kluge und C.P. Lillya, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1977.
- 9 A. Safieddine, J. Royer und J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 703.
- 10 A.T. Balaban, G. Mihai und C.D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, 18 (1962) 257; E.N. Marvell und T. Gosink, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3036.
- 11 M. Herberhold, Dissertation, Universität München 1963.
- 12 J. Royer und J. Dreux, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 741 (1970) 109.
- 13 N.A. Clinton und C.P. Lillya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3058.
- 14 R.B. King und A. Fronzaglia, *Chem. Commun.*, (1966) 274; R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 15 E. Weiss und W. Hübel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1959) 42.
- 16 C.G. Kreiter, unveröffentlicht.
- 17 D. Schuijl-Laros, P.J.W. Schuijl und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91 (1972) 785.
- 18 K. Öfele und A. Wurzinger, in Vorbereitung.