

Journal of Organometallic Chemistry, 407 (1991) 337–351
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21471

Reaktionen von Komplexliganden

XLI *. Thiocarbenkomplexe des Chroms und Wolframs: Vereinfachte Darstellung, Insertions- und Anellierungsreaktionen **

Karl Heinz Dötz * und Volker Leue

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str., W-3550 Marburg (Deutschland)
 (Eingegangen den 12. Oktober 1990)

Abstract

A series of novel thiocarbene complexes of chromium (I–XII) have been obtained in good yields in a one-pot reaction via acetylation of the lithium acylmetallates **B** in the presence of TMEDA and subsequent thiolysis. The photochemical decarbonylation of *ortho*-thioanisylcarbene complexes III, VIII and IX leads to *cis*-tetracarbonylcarbene-(C,S)-chelate complexes XIV–XVI. Carbene annulation of II with 1-hexyne yields naphthol XVII. The pentacarbonyl complexes (with the exception of *ortho*-substituted aryl compounds) react with 1-diethylaminopropyne to give the pentacarbonyl(diethylamino-*E*-vinylcarbene) complexes XVIII–XXIII via a highly stereoselective insertion of the alkyne into the metal–carbene bond.

Zusammenfassung

Eine Reihe neuer Thiocarben-Komplexe des Chroms (I–XII) wurde in guten Ausbeuten in einer Eintopfreaktion durch Acetylierung der Lithiumacylmetallate **B** in Gegenwart von TMEDA und anschließende Thiolyse hergestellt. Die photochemische Decarbonylierung der *ortho*-Thioanisylcarben-Komplexe III, VIII und IX führt zu den *cis*-Tetracarbonylcarben-(C,S)-Chelatkomplexen XIV–XVI. Die Carbenanellierung von II mit 1-Hexin liefert das Naphthol XVII. Die Pentacarbonyl-Komplexe (mit Ausnahme der *ortho*-substituierten Arylverbindungen) reagieren mit 1-Diethylaminopropin unter Insertion des Alkyns in die Metall–Carben-Bindung hochstereoselektiv zu den Pentacarbonyl(diethylamino-*E*-vinylcarben)-Komplexen XVIII–XXII.

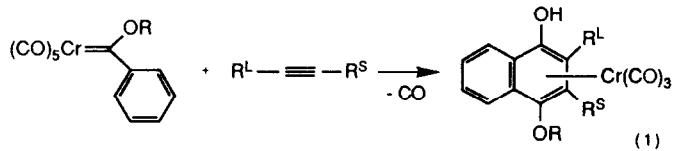
Einleitung

Die Verwendung von Pentacarbonyl(carben)-Komplexen des Chroms hat sich schon bei einer Vielzahl verschiedener organischer Synthesen als nützlich erwiesen.

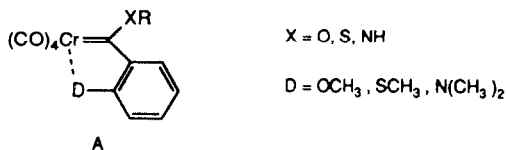
* XL. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet.

Dies trifft insbesondere für die innerhalb der Koordinationssphäre des Metalls ablaufende Anellierung ungesättigter Carbenliganden durch Alkine und Kohlenmonoxid zu (Gl. 1), die mehrfach für den regioselektiven Aufbau chinoider und hydrochinoider Naturstoffe herangezogen wurde [2].



Da als erster und zugleich geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Reaktion die reversible Dissoziation eines zum Carbenliganden *cis*-ständigen Kohlenmonoxids erkannt wurde [3], sind auch die *cis*-Tetracarbonylcarben-Chelatkomplexe des Typs A von Interesse [4]. Hier fungieren Donorfunktionen am Arylrest als interne Lösungsmitteläquivalente, so daß die für die nachfolgende Komplexierung des Alkins erforderliche freie Koordinationsstelle schon vorgebildet ist.



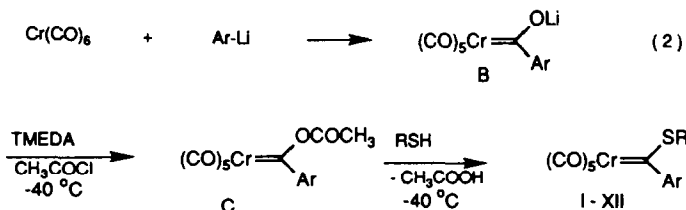
Während für Oxycarben- und Aminocarben-Komplexe schon länger effiziente Synthesewege bekannt sind, nach denen sich sowohl Pentacarbonyl- [5] als auch Tetracarbonylcarben-Chelatkomplexe [4] in guten Ausbeuten erhalten lassen, sind analoge Thiocarben-Komplexe bisher noch auf geringes Interesse gestoßen [6–8]. Die Standardroute, die Thiolyse von Oxycarben-Komplexen, ist unangenehm und wenig ergiebig [6,9]. Daher wurden von uns und anderen [8] Acyloxycarben-Komplexe, deren Elektrophilie stärker ausgeprägt ist, zur Thiolyse herangezogen.

Präparative Ergebnisse

Vor Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Thiocarben-Komplexe bekannt [9]; weitere Vertreter wurden kürzlich beschrieben [7,8]. Ein einfacher allgemeiner Zugang zu dieser Verbindungsklasse wird durch die Tieftemperatur-Acetylierung von Acylmetallaten des Typs B zu den Acetoxycarben-Komplexen (Typ C) und anschließende Substitutionsreaktion mit den entsprechenden Thiolen ermöglicht [10*] (Gl. 2).

Ein wesentlicher Vorteil dieses Eintopf-Verfahrens besteht darin, daß durch die Zugabe von TMEDA das Lithiumacylmetallat B glatt acyliert wird und somit auf die Umwandlung von B in die entsprechende Tetraalkylammonium-Verbindung [11] verzichtet werden kann. Die Acetylierung ist schon nach wenigen Minuten beendet, was anhand der intensiv violetten bis dunkelblauen Farbe der Lösung zu erkennen ist. Die Substitution des Acetoxyrestes durch die Mercaptogruppe erfolgt nach Zutropfen des Thiols im allgemeinen ebenfalls sehr rasch, wobei erwartungsgemäß

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



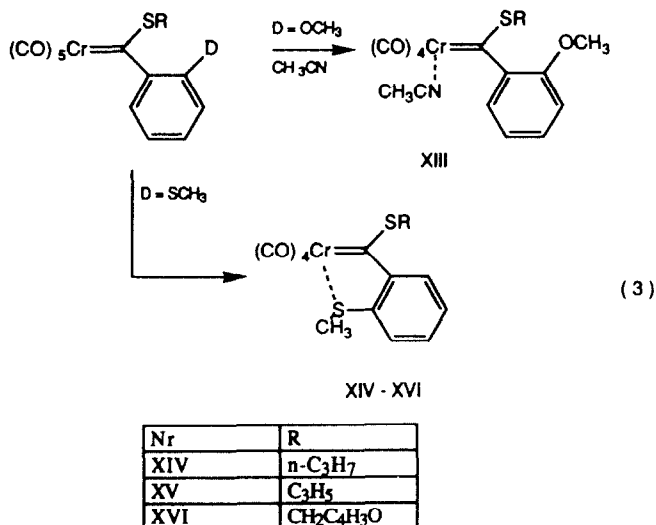
Nr.	Ar	R	Nr.	Ar	R
I	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	VII	o-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₃ H ₅
II	o-OCH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	VIII	o-SCH ₃ C ₆ H ₄	C ₃ H ₅
III	o-SCH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	IX	o-SCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ C ₄ H ₃ O
IV	2-C ₄ H ₃ O	n-C ₃ H ₇	X	o-OCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ C ₄ H ₃ O
V	2-C ₄ H ₃ S	n-C ₃ H ₇	XI	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃
VI	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	XII	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ COH

die weniger elektrophilen Furyl- und Thienylverbindungen IV und V eine etwas längere Reaktionszeit benötigen. Die Pentacarbonyl(thiocarben)-Komplexe I–XII werden als rote bis braune Verbindungen mit meist guten Ausbeuten erhalten.

Der Versuch der Darstellung von Tetracarbonyl(carben)-Chelatkomplexen zeigt erste Unterschiede zu den Oxycarben-Verbindungen. Aus den Anisyl-Komplexen II, VII und X sind sowohl thermisch als auch photochemisch keine Tetracarbonyl-Chelatverbindungen zu erhalten. Eine Decarbonylierung in Acetonitril ergibt jedoch den Acetonitril-(tetracarbonyl)carben-Komplex XIII, der IR-spektroskopisch neben dem jeweiligen Edukt nachgewiesen werden kann (Gl. 3). Die photochemische Eliminierung eines CO-Liganden aus III, VIII und IX bei -25°C führt zu einem Gemisch von Penta- und Tetracarbonyl-Verbindung, so daß neben XIV, XV und XVI auch die Edukte zu 50–60% zurückerhalten werden (Gl. 3). Bei der Bildung der Tetracarbonylkomplexe XIV–XVI kommen damit die zusätzlichen Akzeptoreigenschaften des Schwefels im Vergleich zum Sauerstoff zur Geltung.

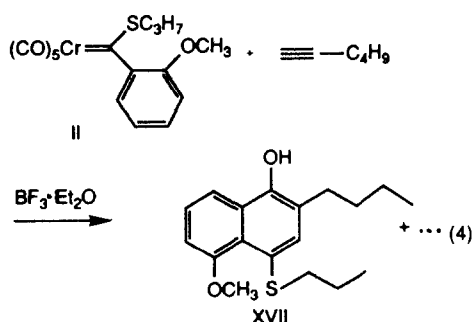
Die Reaktion der Thiocarben-Komplexe III und VIII mit Ammoniak führt zu einer raschen Aufhellung der Lösung von dunkelrot nach gelb. Diese Aminolyse erfolgt in guten Ausbeuten; bis zur vollständigen Umsetzung ist allerdings eine längere Zeit als bei analogen Oxyverbindungen erforderlich. Die größere Nukleophilie des Schwefels erschwert also wie erwartet die S_N -Reaktion mit Aminen.

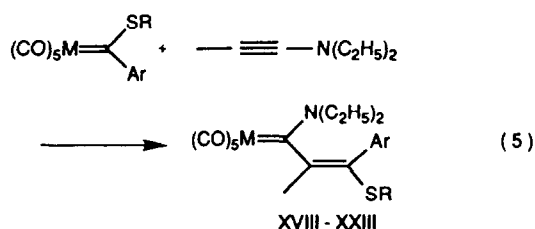
Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der dargestellten Verbindungen gegenüber Alkinen zeigt sich, daß sämtliche Thiocarben-Komplexe wesentlich thermolabiler sind als die Oxy- und Aminoanaloga. So zersetzen sich sowohl Pentacarbonyl- als auch Tetracarbonyl-Verbindungen schon bei Temperaturen von 60°C unter Bildung von Diarylacetylenen und verschiedenen schwerlöslichen Produkten. Auch der Versuch einer intramolekularen Cyclisierung des Alkinylthiocarben-Komplexes XII bei 55°C war nicht erfolgreich. Hier trat Zersetzung unter Bildung schwerlöslicher polymerer Produkte ein. Eine Anellierung von Thiocarben-Liganden



läßt sich jedoch in Gegenwart eines Überschusses von Lewis-Säure erreichen [12]. So führt die Reaktion von II mit 1-Hexin unter Zugabe von BF₃-Etherat in allerdings mäßiger Ausbeute zu dem Naphtholderivat XVII, wobei keine *in situ*-Acylierung erforderlich ist. Die Regiochemie des Alkineinbaus wird anhand verschiedener NOE-Messungen bestimmt; sie entspricht dem aus der Anellierung von Oxycarben-Komplexen bekannten Muster, nach dem der Carbenkohlenstoff mit dem sterisch weniger abgeschirmten Alkinkohlenstoffatom verknüpft wird [13] (Gl. 4).

Elektronenreiche Alkine wie Inamine reagieren mit Oxycarben-Komplexen unter Insertion in die Metall-Carben-Bindung zu Vinylaminocarben-Komplexen [14–17]. Dieses Reaktionsmuster wird auch bei der Umsetzung mit Thiocarben-Komplexen beobachtet. Hier ist die Reaktion des 1-Diethylaminopropins mit IV und V bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten, mit I, VI und XI nach einigen Stunden beendet. Die Bildung der Insertionsprodukte XVIII–XXIII ist anhand der Farbänderung von dunkelrot nach gelb zu erkennen (Gl. 5). Die *ortho*-substituierten





Nr	Ar	R	M
XVIII	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	Cr
XIX	2-C ₄ H ₃ O	n-C ₃ H ₇	Cr
XX	2-C ₄ H ₃ S	n-C ₃ H ₇	Cr
XXI	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	Cr
XXII	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	Cr
XXIII	2-C ₄ H ₃ O	C ₃ H ₅	W

Arylcarben-Komplexe II, III und VII–X zeigen dagegen auch nach mehreren Tagen noch keine Reaktion. Wir führen dies auf eine unterschiedliche sterische Hinderung der Inamin-Addition am Carben-Kohlenstoffatom zurück, wie insbesondere anhand der *ortho*- und *para*-Anisylkomplexe II und VI ersichtlich wird.

Interessant und für eine spätere synthetische Anwendung wertvoll ist die Tatsache, daß mit der Insertion des Inamins in die Metall–Carben-Bindung die neue C=C-Bindung des Vinylsubstituenten hochstereoselektiv geknüpft wird. Wir konnten im Rahmen der Nachweisgrenzen der NMR-Spektroskopie jeweils nur das *E*-Isomer beobachten. Die Konfigurationszuordnung gelang mit Hilfe von NOE-Messungen,

Tabelle 1

IR-Daten der Pentacarbonyl(carben)-Komplexe I–XII und XVIII–XXIII (I–XII in Petrolether, XVIII–XXIII in CH₂Cl₂, in cm⁻¹)

Komplex	A ₁ ¹	B	E	A ₁ ²
I	2061m	1995w		1959vs, br
II	2059m	1993w	1965vs	1947s
III	2064m	n.b.	1964vs	1951s
IV	2055m	1989w		1951vs, br
V	2057m	n.b.		1957vs, br
VI	2058m	1993w	1966vs	1949s
VII	2060m	1988w	1964vs	1945s
VIII	2060m	1983w	1962vs	1950s
IX	2061m	1995w	1967vs	1950s
X	2058m	1996w	1968vs	1952s
XI	2060m	1993w	1965vs	1948s
XII	2064m	n.b.	1970vs	1955s
XVIII	2058m	1980w	1938vs	1920s
XIX	2057m	1970w	1938vs	1919s
XX	2059m	1975w	1940vs	1917s
XXI	2056m	1970w	1945vs	1915s
XXII	2057m	1975w	1940vs	1920s
XXIII	2051m	n.b.	1920vs	1885s

Tabelle 2

IR-Daten der Tetracarbonyl(carben)-Komplexe XIII–XVI (in CH₂Cl₂, in cm⁻¹)

Komplex	A ₁ ¹	A ₁ ²	B ₁	B ₂
XIII	2021m		1940vs, br	1860s
XIV	2021m	1945s	1935s	1900s
XV	2017m	1935s	1930s	1890s
XVI	2019m	1940s	1935s	1900s

die einen signifikanten Effekt zwischen den Wasserstoffatomen der Thiomethylen- und der 1-Methylgruppe zeigen und damit eine *cis*-Stellung dieser beiden Substituenten belegen.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektroskopie

Die Pentacarbonyl(thiocarben)-Komplexe I–XII zeigen die erwarteten $\nu(\text{CO})$ -Banden eines (CO)₅ML-Komplexes pseudooktaedrischer Symmetrie. Die A₁¹-Schwingung der *trans*-ständigen Carbonylgruppe liegt mit rund 2060 cm⁻¹ zwischen den Werten entsprechender Oxy- und Aminoverbindungen. Ein deutlicher Einfluß

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Carbenkomplexe I–XII in CD₃COCD₃ (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	OCH ₃ / SCH ₃	H _{Aryl}	SCH ₂ / SCH ₃	SCH ₂ -R	
I		6.66 d, 2 7.33 t, 1	7.58 m, 2	2.71 t, 2	0.87 t, 3 1.48 sex, 2
II	3.82 s, 3	6.56 dd, 2 7.10 m, 1	7.30 m, 1	2.75 t, 2	0.81 t, 3 1.50 sex, 2
III	2.59 s, 3	7.51 dd, 1 7.38 m, 2	6.67 dd, 1	2.88 m, 2	0.91 t, 3 1.62 sex, 2
IV		8.39 s, 1 7.66 d, 1	7.02 s, 1	3.61 t, 2	1.07 t, 3 1.80 sex, 2
V		7.29 m, 2 8.17 d, 1		3.45 t, 2	0.97 t, 3 1.73 sex, 2
VI	3.86 s, 3	6.95 d, 2 6.69 d, 2		2.77 t, 2	0.88 t, 3 1.49 sex, 2
VII	3.87 s, 3	6.64 dd, 1 7.14 m, 2	7.33 dd, 1	3.53 d, 2	5.10 dd, 2 5.67 ddt, 1
VIII ^a	2.50 s, 3	6.56 d, 1 7.25 m, 3		3.37 d, 2	5.12 dd, 2 5.56 ddt, 1
IX ^a	2.51 s, 3	6.60 dd, 1 7.25 m, 4 ^b		3.95 d, 2	6.05 d, 1 6.28 dd, 1
X	3.88 s, 3	6.70 dd, 1 7.18 m, 2	7.34 dd, 1	4.14 d, 2	6.15 d, 1 6.26 dd, 1 7.50 d, 1
XI ^c		6.67 dd, 2 7.21 d, 2		2.41 s, 3	
XII ^d		6.77 d, 2 7.36 d, 2		3.05 t, 2	2.47 dt, 2 2.55 t, 1

^a In CDCl₃. ^b Incl. 1 H_{Furfuryl}. ^c *p*-CH₃: 2.33 s, 3. ^d *p*-CH₃: 2.40 s, 3.

Tabelle 4

¹H-NMR-Daten der Carbenkomplexe XIV–XVI in CD₃COCD₃ (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	H_{Aryl}		SCH_2	SCH_3	CH_2-R	
XIV	7.91 d, 1 7.81 s, br, 1	7.60 dt, 1 7.46 dt, 1	4.02 s, br, 2	2.92 s, 3	1.09 t, 3	2.03 m, 2 ^a
XV ^b	7.31 t, 3 7.44 t, 1	7.55 d, 1 7.75 d, 1	4.69 d, 2	2.74 s, 3	6.14 ddt, 1 5.52 d, 1	5.38 d, 1
XVI	6.50 s, 1 7.45 d, 1 7.60 m, 2	6.66 s, 1 7.78 d, 1 7.97 d, 1	5.33 s, br, 2	2.94 s, 3	^c	

^a Vom Lösungsmittel überlagert. ^b In CDCl₃. ^c Siehe Arylsignale.

der verschiedenen Carbenliganden ist hier nur bei den Furyl- und Thienylkomplexen IV und V zu erkennen. Der Einfluß der elektronenreichen Arylliganden führt hier zu einer Verschiebung von etwa 5 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen. Der Übergang zu den Tetracarbonyl-Chelatkomplexen XIII–XVI bewirkt bei veränderter Symmetrie eine generelle bathochrome Verschiebung, die auf das größere Donor/Akzeptor-Verhältnis des Heteroatom-Liganden im Vergleich zur Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Bei Verbindung XIII zeigt die B₂-Bande infolge des Acetonitril-Liganden eine besonders deutliche Veränderung. Bei den Pentacarbonyl(diethylaminocarben)-Komplexen XVIII–XXIII beobachtet man die bekannten Bandenlagen der Aminocarben-Verbindungen [14,18]. Die ν(CO)-Daten der Verbindungen I–XXIII sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 5

¹H-NMR-Daten der Carbenkomplexe XVIII–XXIII in CDCl₃ (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	H_{Aryl}	CH_3	NCH_2		NCH_2CH_2		R	
			<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>		
XVIII	7.26 m, 5	2.19 s, 3	3.90 m, 1 3.48 dq, 1	4.32 m, 1 4.18 dq, 1	1.21 t, 3	1.33 t, 3	2.33 t, 2 1.42 sex, 2	0.83 t, 3
XIX	7.36 dd, 1 6.59 d, 1 6.41 dd, 1	2.22 s, 3	3.72 dq, 1 3.48 dq, 1	4.28 dq, 1 4.16 dq, 1	1.15 t, 3	1.47 t, 3	2.67 m, 2 0.99 t, 3	1.59 sex, 2
XX	7.28 dd, 1 6.99 dt, 1 6.90 dd, 1	2.21 s, 3	3.92 dq, 1 3.55 dq, 1	4.34 dq, 1 4.08 dq, 1	1.32 t, 3	1.45 t, 3	2.58 m, 2 0.94 t, 3	1.55 sex, 2
XXI ^a	7.10 d, 2 6.81 d, 2	2.16 s, 3	3.87 dq, 1 3.48 dq, 1	4.27 dq, 1 4.18 dq, 1	1.26 t, 3	1.32 t, 3	2.25 t, 3 0.85 t, 3	1.41 m, 2
XXII ^b	7.17 dd, 2 7.08 dd, 2	2.13 s, 3	4.04 dq, 1 3.77 dq, 1	4.34 dq, 1 4.19 dq, 1	1.32 t, 3	1.39 t, 3	1.82 s, 3	
XXIII	7.56 dd, 1 6.60 d, 1 6.50 dd, 1	2.25 s, 3	3.72 dq, 1 3.99 dq, 1	4.24 m, 2	1.23 t, 3	1.49 t, 3	3.32 m, 2 SCH_2 4.95 dd, 1 5.89 ddt, 1 H_{Allyl}	4.88 dd, 1

^a *p*-OCH₃: 3.79 s, 3. ^b *p*-CH₃: 2.26 s, 3.

Tabelle 6
 ^{13}C -NMR-Daten der Carbenkomplexe I–XII in CD_3COCD_3 (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	C=C	C _{O_{trans}}	C _{O_{cis}}	XCH ₃	C _{3–6-Aryl}		C _{1,2-Aryl}	SCH _{2/3}	SCH _{7-R}
I	362.82	228.65	215.60		116.99	127.12	157.24	46.48	12.99
					128.30				21.32
II	363.80	229.42	216.73	55.74	112.00	118.65	146.60	47.55	13.12
					121.23	129.59			21.48
III	363.52	229.30	216.79	15.69	117.95	125.58	126.39	47.80	13.30
					126.23	128.34			21.32
IV	302.00	227.88	218.06		116.96	126.76	163.71	50.93	13.37
					152.61				22.12
V	333.25	228.32	217.34		126.82	129.67	158.28	49.30	13.35
					137.23				22.18
VI	362.89	228.58	215.86	55.35	119.92		159.11	46.79	13.10
					113.70				21.36

VII	362.66	229.40	216.58	55.79	112.09 120.67 129.78	118.85 121.29 130.98	145.74 146.64	48.99	^b
VIII ^a	359.53	228.71	215.64	15.69	117.36 124.78 127.30	120.73 124.98 129.61	125.52 154.68	48.19	^b
IX ^a	358.02	228.65	215.49	15.62	109.40 117.42 127.41	110.84 124.86 143.02	125.52 146.90 154.47	41.73	^b
X	361.33	229.48	216.58	55.96	110.29 121.48 146.81	111.77 130.13 148.19	112.26 119.16 144.25 145.61	42.75	^b
XI ^c	365.51	229.01	216.75		130.05	132.11	155.16 139.25		
XII	365.07	229.40	216.68		130.45 138.54	118.68	155.35	44.10	15.42 81.62 72.48

^a In CDCl₃, ^b Zusammen mit Arylsignalen aufgeführt, da nicht unterscheidbar. ^c CH₃; 21.05, 21.38.

NMR-Spektroskopie

Die Zwischenstellung der Thiocarben-Komplexe im Vergleich zu den Oxy- und Aminoverbindungen, die sich bei den IR-Spektren angedeutet hat, wird durch die NMR-Spektroskopie nicht bestätigt. Die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms liegt für die Verbindungen I–XII mit etwa 365 ppm im Bereich der Oxycarben-Komplexe, wobei die entsprechenden Signale bei IV und V wegen der besseren Donorfähigkeiten der elektronenreichen Aromaten Furan und Thiophen bei deutlich höherem Feld erscheinen. Die übrigen Signale in den ^{13}C -Spektren weisen keine Besonderheiten auf. Die ^1H -NMR-Spektren sollten Hinweise auf den Doppelbindungscharakter der Carben–Schwefel-Bindung liefern, da sowohl bei den Oxy- als auch Aminocarben-Komplexen eine Rotationsbarriere um diese Bindung nachgewiesen wurde [19]. Es konnten jedoch ^1H -NMR-spektroskopisch bei IV im Temperaturbereich zwischen 193 und 313 K keine getrennten Signale für *E*- und *Z*-ständige SCH_2 -Gruppen beobachtet werden. Es muß also entweder ein Isomer deutlich bevorzugt sein oder, was die Thermolabilität der Komplexe erklären könnte, die C–S-Bindung eher Einfachbindungscharakter mit herabgesetzter Rotationsbarriere aufweisen.

In den Tetracarbonyl-Verbindungen XIV–XVI zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum infolge der Donorqualitäten der Schwefel-Ligandenfunktion eine Hochfeldverschiebung des Carbensignals um etwa 20 ppm. Die starke Tieffeldverschiebung der SCH_2 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von 1.4 ppm liefert Hinweise auf die Konformation der Komplexe XIV–XVI bezüglich der C–S-Bindung. Da der Arylring wegen der Chelatisierung nicht mehr frei um die Carben–Aryl-Bindung drehbar ist, wird die Bildung des *E*-Isomeren stark gehindert. Das *Z*-Isomere zeigt infolge des Anisotropieeffektes der Carbonylgruppen eine deutliche Entschirmung, so daß hier, wie für Oxycarben-Komplexe im Kristallzustand bekannt [4,20], bevorzugt die *Z*-Verbindung vorliegen dürfte. Die Aminocarben-Komplexe XVIII–XXII weisen wegen des stärkeren Donorcharakters des Aminosubstituenten eine deutliche Verschiebung des Carbensignals zu höherem Feld auf. Während die übrigen Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums keine Besonderheiten zeigen, beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum einen verdoppelten Signalsatz für die NCH_2 -Gruppen. Durch die gehinderte Rotation um die Carben–Vinyl-Bindung treten Atropisomere auf, so daß

Tabelle 7

^{13}C -NMR-Daten der Carbenkomplexe XIV–XVI in CD_3COCD_3 (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	Cr=C	$\text{CO}_{\text{cis} + \text{trans}}$		C_1	C_2	C_{Aryl}		SCH_3	S–R	
XIV	346.55	238.25	219.22	147.31	154.84	132.91	119.15	27.02	47.35	
		230.54	217.94			128.75			22.70	
XV ^a	343.30	238.30	228.04	146.53	154.02	131.10	120.82	27.21	47.83 ^b	
		229.81	221.89			131.01				127.65
						127.84				118.48
XVI	343.72	238.22	218.90	148.55	152.13	144.42	119.89	26.85	42.55 ^b	
		230.57	217.83			132.90				118.89
						128.85				110.80
						111.80				

^a In CDCl_3 . ^b Allyl- und Furylsignale siehe C_{Aryl} .

Tabelle 8

 ^{13}C -NMR-Daten der Carbenkomplexe XVIII–XXIII in CDCl_3 (δ in ppm rel. TMS_{int})

Komplex	C _{r=C}	CO _{trans}	CO _{cis}	NCH ₂	NCH ₂ CH ₃	SCH ₂	C ₁	C _{Aryl+Olefin}	CH ₃ und R
XVIII	275.86	223.23	217.10	49.74 52.85	13.24 13.26	34.40	147.62	129.18 128.28 138.30	128.02 120.98 23.70 21.03
XIX	270.80	222.77	217.05	48.23 52.54	13.08 13.41	36.53	153.18	142.90 111.76 149.02	109.10 110.40 23.60 21.30
XX ^a	274.57	222.67	216.72	49.18 52.86	13.08 13.33	35.91	149.33	127.51 127.22 113.88	142.46 126.54 23.70 21.97
XXI	276.29	223.21	217.10	49.64 52.75	13.26 13.38	34.41	159.54	147.28 130.40	120.92 113.73 23.71 21.00
XXII	272.36	224.20	217.97	51.18 53.72	13.62 14.10	20.82	147.39	135.80 129.98 129.70	138.67 122.80 21.12 15.76
XXIII	251.51	202.96	198.92	55.69	13.58	37.86	153.39	151.80 144.42 136.14 110.36	117.38 112.50 111.51 21.50

^a *p*-OCH₃; 55.44. ^b Allylsignale nicht von C_{Aryl} zu unterscheiden.

Tabelle 9

Analytische Daten von I–XII

Komplex	Ausbeute (%) ^a	Summenformel	Molmasse Gef. ^b (ber.)	Analysendaten (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
I	72	C ₁₅ H ₁₂ CrSO ₅	356 (356.31)	^c	^c
II	65	C ₁₆ H ₁₄ CrSO ₆	386 (386.34)	49.67 (49.74)	3.14 (3.65)
III	85	C ₁₆ H ₁₄ CrS ₂ O ₅	402 (402.40)	^c	^c
IV	73	C ₁₃ H ₁₀ CrSO ₆	346 (346.27)	44.62 (45.09)	2.92 (2.91)
V	19	C ₁₃ H ₁₀ CrS ₂ O ₅	362 (362.34)	42.21 (43.09)	2.87 (2.78)
VI	74	C ₁₆ H ₁₄ CrSO ₆	386 (386.34)	^c	^c
VII	77	C ₁₆ H ₁₂ CrSO ₆	384 (384.82)	^c	^c
VIII	64	C ₁₆ H ₁₂ CrS ₂ O ₅	400 (400.38)	47.63 (48.00)	3.12 (3.02)
IX	69	C ₁₈ H ₁₂ CrS ₂ O ₆	440 (440.41)	^c	^c
X	68	C ₁₈ H ₁₂ CrSO ₇	424 (424.34)	51.03 (50.95)	3.05 (2.85)
XI	61	C ₁₄ H ₁₀ CrSO ₅	242 (342.29)	^c	^c
XII	48	C ₁₇ H ₁₂ CrSO ₅	380 (380.33)	^c	^c

^a Bez. auf Cr(CO)₆. ^b Massenspektrometrisch. ^c Keine Analysendaten, da Verbindungen als Öle anfielen.

die *N*-Methylenprotonen diastereotop werden. Der Doppelbindungscharakter der Carben–Stickstoff-Bindung ist anhand der unterschiedlichen Signale der beiden Ethylgruppen zu erkennen.

Die ¹H-NMR-Spektren sind in den Tabellen 3–5, die ¹³C-NMR-Spektren in den Tabellen 6–8 zusammengefaßt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und getrocknet. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde im Hochvakuum ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 281, Bruker IFS 88. NMR-Spektren: Bruker AC-300, Bruker WH-400. Massenspektren: Varian MAT CH 7A.

Die analytischen Daten der Verbindungen sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10

Analytische Daten von XIV–XVI und XVIII–XXIII

Komplex	Ausbeute (%)	Summenformel	Molmasse Gef. ^d (ber.)	Analysendaten (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
XIV	27 ^a (66 ^b)	C ₁₅ H ₁₄ CrS ₂ O ₄	374 (374.39)	47.97 (48.12)	4.30 (3.77)
XV	25 ^a (69 ^b)	C ₁₅ H ₁₂ CrS ₂ O ₄	372 (372.37)	<i>f</i>	<i>f</i>
XVI	39 ^a (87 ^b)	C ₁₇ H ₁₂ CrS ₂ O ₅	412 (412.40)	48.57 (49.51)	2.63 (2.93)
XVIII	67 ^c	C ₂₂ H ₂₅ CrNSO ₅	467 (467.50)	<i>f</i>	<i>f</i>
XIX	58 ^c	C ₂₀ H ₂₃ CrNSO ₆	457 (457.45)	<i>f</i>	<i>f</i>
XX	54 ^c	C ₂₀ H ₂₃ CrNS ₂ O ₅	473 (473.51)	<i>f</i>	<i>f</i>
XXI	63 ^c	C ₂₃ H ₂₇ CrNSO ₆	497 (497.53)	<i>f</i>	<i>f</i>
XXII	60 ^c	C ₂₁ H ₂₃ CrNSO ₅	453 (453.47)	<i>f</i>	<i>f</i>
XXIII	72 ^c	C ₂₀ H ₂₁ WNSO ₆	587 (587.30)	40.71 (40.90)	3.30 ^e (3.60)

^a Bez. auf eingesetztes III, VIII und IX. ^b Bez. auf umgesetztes III, VIII und IX. ^c Bez. auf eingesetzten Thiocarben-Komplex. ^d Massenspektrometrisch. ^e N: 2.32 (2.38). ^f Keine Analysen, da Verbindungen als Öle anfielen.

Pentacarbonyl(thiocarben)-Komplexe (I–XII)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer Suspension von 10 mmol Cr(CO)₆ in 40 ml Diethylether werden bei 0 °C 10.5 mmol der Aryllithiumverbindung [21,22] gegeben. Die Lösung färbt sich sofort braun und nach einer Stunde ist im IR-Spektrum kein Cr(CO)₆ mehr zu erkennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und das Acylmetallat in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Abkühlen auf –40 °C werden 10 mmol TMEDA und 12 mmol Acetylchlorid zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach violett erfolgt. Nach 1/2 h werden 15 mmol des Mercaptans zugegeben. Man rührt noch 1/2 h und erwärmt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird zur Entfernung von Lithiumsalzen über Kieselgel filtriert und danach bei –15 °C mit Petrolether/Ether (5/1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält die Komplexe I–XII als Öle, die zum Teil aus Petrolether umkristallisiert werden können.

cis-Tetracarbonyl(thiocarben)-Chelatkomplexe (XIV–XVI)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. 5 mmol der Verbindungen III, VIII oder IX werden jeweils in 50 ml Diethylether gelöst und bei –25 °C unter N₂-Durchsatz mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach 2 h zeigt die dünnschichtchromatographische Kontrolle keine weitere Zunahme der Tetracarbonyl-Verbindung. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen und das Gemisch bei –15 °C mit Petrolether/Ether (1/1) an Kieselgel chromatographiert. Zuerst wird das nicht umgesetzte

Edukt als rotbraune Fraktion eluiert. Die folgende tiefviolette Bande enthält den Tetracarbonylkomplex, der als Öl erhalten wird.

2-Butyl-5-methoxy-4-thiopropyl-1-naphthol (XVII)

2.7 g (7.10 mmol) der Verbindung II werden in 40 ml Toluol gelöst und mit 1.5 ml (13.2 mmol) 1-Hexin und 4.4 ml (35 mmol) BF₃-Etherat drei Tage auf 65 °C erwärmt. Anschließend wird das grünbraune Öl bei Raumtemperatur mit Petrol-ether/Aceton (7/1) an Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion wird Cr(CO)₆ eluiert. Die zweite, farblose Fraktion liefert das Cyclisierungsprodukt XVII als weißes Pulver. Ausb. 0.5 g (21% bez. auf II). (Gef.: C, 70.82; H, 8.29; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS) 304 (*M*⁺, 100%). C₁₈H₂₄SO₂ ber.: C, 71.01; H, 7.99%; Molmasse 304.45). ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 300 MHz): 7.82 (d, 1, ³J(H, H) 8.5 Hz), 7.38 (t, 1, ³J(H, H) 8.2 Hz), 6.82 (d, 1, ³J(H, H) 7.6 Hz), 7.28 (s, 1), 5.11 (s, 1), 3.98 (s, 3), 2.71 (t, 2, ³J(H, H) 7.4 Hz), 1.64 (pent, 2, ³J(H, H) 7.6 Hz), 1.39 (sex, 2, ³J(H, H) 7.5 Hz), 0.94 (t, 3, ³J(H, H) 7.3 Hz), 2.90 (t, 2, ³J(H, H) 7.4 Hz), 1.80 (sex, 2, ³J(H, H) 7.4 Hz), 1.13 (t, 3, ³J(H, H) 7.3 Hz). ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 75.5 MHz): 145.06, 156.90 (C(1), C(6)), 127.10, 125.45, 122.83, 121.74 (C_{quart.}), 125.67, 123.83, 113.86, 105.30 (C_{Aryl}), 55.44 (OCH₃), 37.79, 34.77, 14.24, 14.06, 32.06, 22.52, 21.28 (C_{Alkyl}).

Pentacarbonyl(diethylaminocarben)-Komplexe (XVIII–XXII)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. 3 mmol des entsprechenden Pentacarbonyl(thiocarben)-Komplexes I, IV–VI oder XI werden in 30 ml Petrolether gelöst und nach Zugabe von 3 mmol 1-Diethylaminopropin gerührt, bis die dünnschichtchromatographische Kontrolle das Verschwinden des Edukts anzeigt. Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert die Chromatographie an Kieselgel bei –10 °C mit Petrolether/Ether (1/1) die Insertionsprodukte XVIII–XXII als gelbe Öle.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- 1 K.H. Dötz, T. Schäfer und K. Harms, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 176.
- 2 (a) K.H. Dötz und M. Popall, *Chem. Ber.*, 121 (1985) 665; (b) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, (1989) 5915; (c) W.D. Wulff und Y.C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2312.
- 3 H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1355.
- 4 (a) K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 57; (b) K.H. Dötz, H.G. Erben, W. Staudacher, K. Harms, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 177.
- 5 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 6 J. Kron, H. Hörnig und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2900.
- 7 A. Parlier und H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 271.
- 8 (a) R. Aumann und J. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 57; (b) R. Aumann, J. Schröder und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1369.
- 9 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 150.
- 10 Eine entsprechende Route wurde kürzlich für Methyl- und Phenylcarben-Komplexe beschrieben [8].

- 11 E.O. Fischer, T. Selmayr und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2947.
- 12 A. Yamashita, A. Toy, N.B. Ghazal und C.R. Muchmore, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 4481.
- 13 (a) K.H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 187; (b) W.D. Wulff, P.C. Tang und J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7677.
- 14 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3594.
- 15 K.H. Dötz und I. Pruskil, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2059.
- 16 K.H. Dötz, R. Dietz, C. Kappenstein, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3682.
- 17 K.H. Dötz und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 18 E.O. Fischer und M. Leupold, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 599.
- 19 C.G. Kreiter, *Habilitationsschrift*, Techn. Univ. München (1971).
- 20 K.H. Dötz, W. Sturm und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 267.
- 21 V. Ramanathan und R. Levine, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1216.
- 22 H. Gilman und D.A. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1870.