

## Notiz zur Darstellung von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)- (*p*-toluolsulfonamido)wolfram<sup>1)</sup>

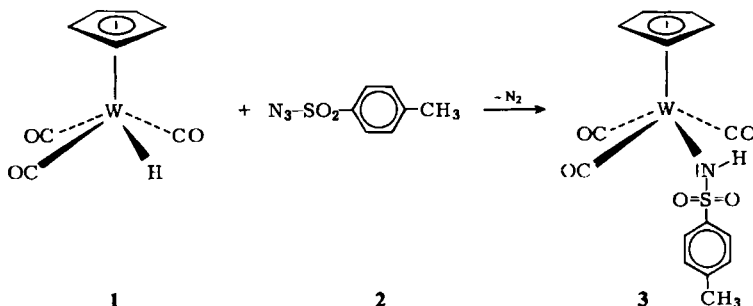
Wolfgang A. Herrmann

Chemisches Institut der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 6. Februar 1976

In Abhängigkeit von ihrer Konstitution bilden Diazoalkane bei der Umsetzung mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän- und -wolframhydriden Alkyl-, Alkandiazo-, Diazoalkanoder Imino-amido-Komplexe<sup>2)</sup>. In Ergänzung dieser Untersuchungen sollte auch die Reaktivität eines organischen Azids gegenüber Tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframhydrid (1) geprüft werden.

1 ergibt bei tiefen Temperaturen mit *p*-Toluolsulfonylazid (2) in 78proz. Ausbeute die Koordinationsverbindung 3, deren Bildung formal als Insertion von *p*-Toluolsulfonylnitren, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N̄, in die Wolfram-Wasserstoff-Bindung von 1 aufgefaßt werden kann. Dieser Reaktionstyp wurde zuerst von Beck et al.<sup>3-5)</sup> an den quadratisch-planaren Platin-Komplexen vom Typ (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(X)H (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, CN, NCO, N<sub>3</sub>) beobachtet.



Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(*p*-toluolsulfonamido)wolfram (3) ist ein im festen Zustand bei Raumtemperatur schwach luftempfindliches dunkelgelbes Pulver, das sich in polaren Solventien wie Methylenchlorid und Aceton gut löst; die Lösungen zersetzen sich bei Zutritt von Luftsauerstoff rasch. – Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>2</sub>]Methylenchlorid; int.-TMS) weist neben einem bei τ = 2.63 zentrierten symmetrischen Multipllett eines AA'BB'-Spinsystems zwei Singulett auf, die den chemisch äquivalenten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- (τ = 4.20) sowie den Methyl-Protonen des Amido-Liganden

<sup>1)</sup> Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XII. – XI. Mittel.: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer und R. D. Minard, *Angew. Chem.* **88**, 191 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 164 (1976).

<sup>2)</sup> W. A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, im Druck.

<sup>3)</sup> W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 143 (1968).

<sup>4)</sup> W. Beck und M. Bauder, *Chem. Ber.* **103**, 583 (1970); vgl. W. Beck, M. Bauder, G. LaMonica, S. Cenini und R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1971**, 113.

<sup>5)</sup> W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. LaMonica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 298.

( $\tau = 7.63$ ) zuzuordnen sind; das verbreiterte Signal bei  $\tau = 7.9$  wird vom Amido-Proton hervorgerufen (Intensitäten in der angegebenen Reihenfolge 4 : 5 : 3 : 1). – Im IR-Spektrum (KBr) liegt bei  $3240\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Bande, die der NH-Valenzschwingung zugeordnet wird. In Übereinstimmung damit erbringt die Behandlung von **3** mit Deuteriumoxid in Aceton eine langwellige Verschiebung dieser Bande zu  $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}} = 1.34$  (Tabelle). Im Bereich der terminalen CO-Gruppen zeigt das IR-Spektrum von **3** das für Komplexe vom Typ  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Halogen}$ ) aufgrund der Symmetrie  $\text{C}_3$  zu erwartende Bild mit drei intensiven Banden. – Beim Versuch, ein Massenspektrum von **3** aufzunehmen, zersetzt sich die schwerflüchtige Verbindung. Bei  $T_E = T_Q = 100^\circ\text{C}$  finden sich im 70-eV-Spektrum lediglich aus **3** zurückgebildetes Hydrid **1**, vertreten durch den Molekül-Peak bei  $m/e = 334$  ( $^{184}\text{W}$ ) sowie die vollständige Serie der Fragment-Ionen. Daneben erscheinen intensive Signale für *p*-Toluolsulfonamid ( $m/e = 171$ ;  $^{32}\text{S}$ ) und das *p*-Toluolsulfonyl-Ion ( $m/e = 155$ ;  $^{32}\text{S}$ ).

Tab.: Charakteristische Infrarot-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$  (**3**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$  (**4**) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  (**5**)

		$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{ND}}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{SO}}$	
<b>3</b> <sup>b)</sup>	2043 vs	1952 vs	1936 vs	3238 m	2410 m	1140 s
<b>4</b> <sup>c)</sup>	—	—	—	3300 m	2433 m	1139 s
<b>5</b> <sup>b), c)</sup>	2056 vs	1996 vs	1973 vs	—	—	1191 s

<sup>a)</sup> Nach Behandlung mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

<sup>b)</sup>  $\nu_{\text{CO}}$  in Diäthyläther.

<sup>c)</sup>  $\nu_{\text{CO}}$  in Chloroform.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen sind in Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) und unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchzuführen.

1. *Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(p-toluolsulfonamido)wolfram* (**3**): In einem abgedunkelten 250-ml-Schlenk-Kolben werden unter magnetischem Rühren zu einer auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.67 g (8 mmol) *Tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframhydrid* (**1**)<sup>7)</sup> in 80 ml Tetrahydrofuran langsam 1.97 g (10 mmol) *p*-Toluolsulfonylazid (**2**)<sup>8)</sup> in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Man läßt noch 1 h bei  $-75^\circ\text{C}$  rühren, wobei bereits eine langsame  $\text{N}_2$ -Abspaltung erfolgt. Zur Beschleunigung der Reaktion erhöht man die Temp. dann allmählich auf  $+20^\circ\text{C}$ , bei der die flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. entfernt werden. Die ab ca.  $-30^\circ\text{C}$  einsetzende rasche Gasentwicklung ist bei  $+20^\circ\text{C}$  beendet. Die Suspension des orangefarbenen, teilkristallinen Rückstandes in 15 ml Benzol gibt man auf eine mit Kieselgel<sup>9)</sup>/Benzol beschickte wassergekühlte Chromatographiersäule (85 cm  $\times$  1.8 cm). Mit Benzol eluiert man eine langgezogene, karminrote Zone, die den dimeren Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$  enthält [ $\nu_{\text{CO}}$ : 1960 vs, 1920 vs und  $1880\text{ cm}^{-1}$  vs (KBr); Lit.<sup>10)</sup> 1958 vs, 1919 vs und  $1882\text{ cm}^{-1}$  vs (KJ)]. Eine mit Benzol/Diäthyläther (1 : 1) wandernde orangefarbene Zwischenzone wird verworfen, da sie keine Banden im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich des IR-Spektrums enthält. Mit insgesamt 200 ml Diäthyläther eluiert man schließlich eine weitere langgezogene, hellgelbe Zone, die i. Wasserstrahlvak. eingeengt wird. Der orangefarbene pulverige Rückstand wird in Diäthyläther/Methylenchlorid (1 : 1) aufgenommen. Nach Filtrieren (G4-

<sup>6)</sup> M. Graziani, J. P. Bibler, R. M. Montesano und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 16, 507 (1969).

<sup>7)</sup> E. O. Fischer, Inorg. Synth. 7, 136 (1963).

<sup>8)</sup> M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Synth. 48, 36 (1969).

<sup>9)</sup> Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. II – III).

<sup>10)</sup> F. A. Cotton, A. D. Liehr und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955).

Fritte mit Filterwatte) wird das Produkt durch allmähliches Abkühlen auf Trockeneis-Temp. ausgefällt. Das bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über eine G4-Fritte abfiltrierte und anschließend bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknete gelbe Pulver färbt sich ab  $105^{\circ}\text{C}$  dunkel und schmilzt bei  $133^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung. Ausb. 3.14 g (78 %, bez. auf 1).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{SW}$  (503.2)    Ber. C 35.81 H 2.60 N 2.78 W 36.54  
   Gef. C 35.80 H 2.66 N 2.83 W 36.50  
   Mol.-Masse 547 (osmometrisch in Chloroform)

2. *Partielle Deuterierung der Amido-Funktion von 3*: 40 mg von 3 werden in einem Gemisch aus 5 ml Aceton p. A. und 1 ml Deuteriumoxid (Merck, 99.9%) gelöst. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. engt man i. Ölvak. ein und trocknet das zurückbleibende Öl solange i. Hochvak., bis es sich in ein staubtrockenes orangefarbenes Pulver umgewandelt hat.

[46/76]