

Zur Umpolung der Reaktivität eines Carbenkohlenstoffatoms – Unerwartete elektrophile Addition an einen η^2 -Thiocarbenkomplex des Wolframs

Fritz R. Kreißl*, Franz X. Müller, Dallas L. Wilkinson und Gerhard Müller

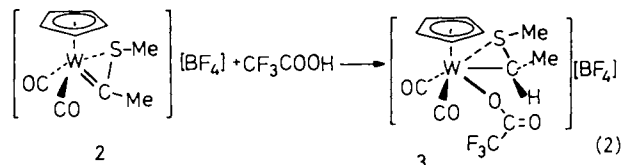
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 12. September 1988

Keywords: Carbene protonation / η^2 -Thiocarbene complex / Tungsta-thia-cyclopropane / Umpolung

On the Umpolung of the Reactivity of a Carbene Carbon Atom – Unexpected Electrophilic Addition to an η^2 -Thiocarbene of Tungsten

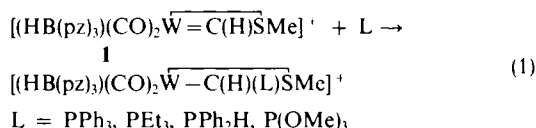
Trifluoroacetic acid protonates the electrophilic carbene carbon atom of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl) [η^2 -methyl(methylthio)carbene]tungsten tetrafluoroborate (**2**) to provide the cationic tungsta-thia-cyclopropane complex **3**. The ¹H- and ¹³C-NMR spectra of diastereomers **3a**, **3b** and the X-ray structure of **3a** are described.



Mit tertiären Phosphanen hingegen setzen sich die η^2 -Thiocarbenkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{CR}-\text{SMe}][\text{BF}_4]$ nicht zu Ylidkomplexen, sondern in einer baseninduzierten Carbonyl-Carben-Kuppelung zu Thioketen- bzw. Wolframthiaoxacyclopenten-Komplexen¹⁶⁾ um. Der formale Austausch des Hydrotris(1-pyrazolyl)borato-Liganden in **1** gegen eine Cyclopentadienyl-Einheit in **2** resultiert somit in der „Umpolung“ des Reaktionsverhaltens des Carbenkohlenstoffatoms gegenüber Nucleophilen bzw. Elektrophilen!

Komplex **3** fällt in Form gelber, bei Raumtemperatur stabiler, in Dichlormethan oder Aceton löslicher Kristalle an. Das in Lösung aufgenommene IR-Spektrum zeigt zwei sehr intensive CO-Absorptionen, die im Vergleich zu **2** nach höheren Wellenzahlen verschoben sind (ν_{CO} : **3** 2096 vs. 2040 vs cm^{-1}). Das Intensitätsver-

Die weitaus meisten Übergangsmetall-Carbinkomplexe zeichnen sich in ihrem Reaktionsverhalten durch einen sehr elektrophilen Carbinkohlenstoff aus¹⁻⁴⁾, während für ein nucleophiles Verhalten mit $\text{Cp}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Mo}\equiv\text{CCH}_2\text{tBu}$ ^{4,5)}, $\text{Cp}[\text{P}(\text{Ph})_3]\text{W}\equiv\text{CH}$ ⁶⁾, $\text{CO}(\text{PPh}_3)\text{ClOs}\equiv\text{CtO}^7), $(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CSMe}$ ⁸⁾ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ^{9,10)} vereinzelt Beispiele bekannt sind. Besonders ausgeprägt äußert sich der nucleophile Charakter der Metall-Carbinkohlenstoff-Dreifachbindung^{8,11,12)} bei Dicarbonyl[hydrotris(1-pyrazolyl)borato][methylthio]carbinwolfram¹³⁾ und den Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexen von Molybdän und Wolfram^{9,10)}. Unter Addition eines Protons bzw. eines Methylthio-Kations gehen diese in isoelektronische, kationische η^2 -Thiocarbenkomplexe $[(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{SMe}][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ (**1**) bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]^-$ (**2**) über. Während auf der Stufe der Carbinkomplexe die Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindungen beider Komplexe noch elektrophil angreifbar waren, unterscheiden sich nun die gebildeten Thiocarbenkomplexe signifikant. Dicarbonyl[hydrotris(1-pyrazolyl)borato][η^2 -(methylthio)carbin]wolfram (**1**) reagiert nicht mit einem weiteren Proton, sondern weist die für Fischer-Carbenkomplexe typische Elektrophilie auf: Phosphane, Pyridin, Dialkylamine oder Mercaptide addieren sich am Carbenkohlenstoff unter Ausbildung ylidischer Verbindungen¹⁴⁾.$



Im Gegensatz hierzu zeichnen sich Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)carben]-tetrafluoroborat-Komplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{CR}-\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) durch einen nucleophilen Carbenkohlenstoff aus. So erfolgt bei Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -methyl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat (**2**) in Dichlormethan in glatter Reaktion die Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms unter Ausbildung eines kationischen Metallthia-cyclopropankomplexes **3** (Gl. 2).

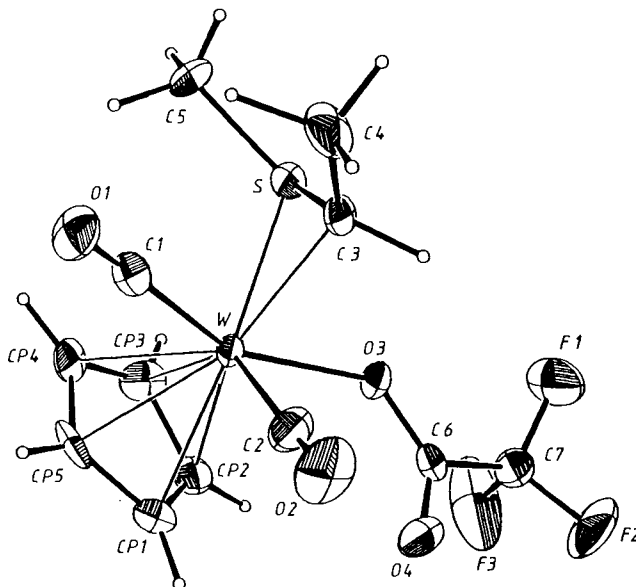


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radien). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W–C3 2.248(9), W–S 2.445(2), W–O3 2.141(6), W–C1 2.03(1), W–C2 2.06(1), W–CP1 2.347(9), W–CP2 2.404(9), W–CP3 2.356(9), W–CP4 2.296(8), W–CP5 2.299(8), C3–S 1.773(9), S–C5 1.83(1), C3–C4 1.55(1); C4–C3–S 119.6(7), C3–S–C5 107.4(5), W–C3–C4 129.0(7), W–S–C5 111.1(3); Torsionswinkel C4–C3–S–C5 –21; Ebenenwinkel W, C3, S/C3, C4, S, C5 112.8

hältnis spricht nach wie vor für eine *cis*-Anordnung beider Carbonylliganden. Die Elementaranalyse und die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren befinden sich in Einklang mit der Struktur eines kationischen Wolframa-thia-cyclopropan-Derivats, wobei in den NMR-Spektren jeweils der doppelte Satz von Signalen auf das Vorliegen von Diastereomeren hindeutet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Diastereomeren **3a** stimmt die Lage des Signals des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms ($\delta = 68.7$) sehr gut mit den Verschiebungen überein, die Angelici für vergleichbare sp^3 -Kohlenstoffatome in den ylidischen, durch Anlagerung von Phosphanen an Dicarbonyl-[hydrotris(1-pyrazolyl)borato][η^2 -(methylthio)carben]wolfram entstandenen Additionsverbindungen gefunden hat¹⁴⁾.

Nach der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) liegt der methylierte Thiocarbenligand $[\text{MeS}=\text{C}(\text{H})\text{Me}]^+$ η^2 -gebunden vor. Seine zentrale S—C-Bindung ist mit 1.773(9) Å gegenüber dem ebenfalls η^2 -koordinierten Thiocarbenliganden in **1** [1.72(2) Å]¹⁵⁾ etwas aufgeweitet.

Wie aus dem Vergleich mit S—C5 [1.83(1) Å] unmittelbar hervorgeht, ist sie dennoch deutlich kürzer als eine S—C-Einfachbindung und gleicht darin anderen η^2 -MeS—CH₂-Liganden¹⁷⁾, z. B. in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeS-CH}_2)$ ¹⁸⁾. Der W—C3-Abstand ist mit 2.248(9) Å etwas kürzer als die W—C(Phenyl)-Bindung in $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-C}_6\text{H}_5$ [2.32(2) Å]¹⁹⁾; der W—S-Abstand [2.445(2) Å] läßt sich mit anderen Wolfram-koordinierten Sulfanen gut vergleichen²⁰⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt und durch ein Stipendium der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* (D. L. W.) gefördert.

Experimenteller Teil

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[*t*-(methylthio)ethyl-*C',S*](trifluoroacetato)wolfram-tetrafluoroborat (**3**): Zu einer Lösung von 0.47 g (1.0 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. langsam 0.14 g (1.2 mmol) Trifluoressigsäure und rührt noch 15 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels und unverbrauchter Trifluoressigsäure i. Hochvak. nimmt man den gelben, öligen Rückstand mit 5 ml Dichlormethan auf und fällt das Rohprodukt mehrmals mit Ether/Pentan um. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.48 g (82%). — ^1H -NMR [Jeol-JNM-GX 270, 270 MHz, CD_3COCD_3 , $\text{CD}_3\text{H-COCD}_3$ -Signal ($\delta = 2.04$) als int. Standard]: Isomer **3a**: $\delta = 6.69$ (5H, s, C_5H_5), 3.34 (1H, q, CH), 2.96 (3H, s, SCH_3), 2.90 (3H, d, CH_3); Isomer **3b**: $\delta = 6.68$ (5H, s, C_5H_5), 3.55 (1H, q, CH), 2.61 (3H, s, SCH_3), 2.80 (3H, d, CH_3). — ^{13}C -NMR (Jeol-JNM-GX 270, 67.80 MHz, CD_3COCD_3 , CD_3COCD_3 -Signal ($\delta = 206.5$) als interner Standard): Diastereomer **3a**: $\delta = 205.5, 198.1$ (WCO), 162.4 [q; $^2J(\text{F},\text{C}) = 38.6$ Hz; CF_3CO_2], 114.4 [q; $^1J(\text{F},\text{C}) = 287.7$ Hz; CF_3CO_2], 98.1 (C_5H_5), 68.7 (WCH), 19.5 (SCH_3), 17.3 (CH_3). — ^{19}F -NMR [CD_3COCD_3 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Signal ($\delta = 0$) als interner Standard]: **3a**: $\delta = 2.28$ (s, CF_3CO_2); **3b**: $\delta = 2.85$ (s, CF_3CO_2). — Kristallstrukturdaten: Syntex P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -45$ °C. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BF}_7\text{O}_4\text{SW}$, $M_r = 579.94$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.178(1)$, $b = 18.356(3)$, $c = 10.321(2)$ Å, $\beta = 94.78(1)^\circ$, $V = 1732.7$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 2.223$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 70.1$ cm⁻¹, $F(000) = 1096$. 3222 unabhängige Reflexe (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8$ · ($\sin\Theta/\lambda$)_{max} = 0.605 Å⁻¹, $hkl: +11, +22, \pm 12$). Lp- und empirische Absorptionskorrektur (rel. Transmission 0.49–1.00), Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86), R (R_w) = 0.045 (0.052), $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop. H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05$ Å², 235 verfeinerte Parameter, SHELX-76), $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) = 1.63/-2.02 e/Å³. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer

CSD-53339, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Atomkoordinaten und $U(\text{eq.})$ -Werte siehe Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BF}_7\text{O}_4\text{SW}$ (579.9) Ber. C 24.85 H 2.09 W 31.70
Gef. C 24.76 H 2.24 W 29.73

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **3a**. $U(\text{eq.}) = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$, wobei U_1, U_2, U_3 die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U(\text{eq.})$
W	0.0436(1)	0.1641(1)	0.2290(1)	0.016
C1	0.1486(10)	0.0755(5)	0.1648(8)	0.027
O1	0.2100(8)	0.0294(4)	0.1210(6)	0.036
C2	0.1177(11)	0.2112(5)	0.0653(9)	0.032
O2	0.1659(10)	0.2337(4)	-0.0234(6)	0.042
S	0.1830(3)	0.1542(1)	0.4406(2)	0.026
C3	0.2756(9)	0.1854(5)	0.3072(9)	0.023
C4	0.4175(11)	0.1468(6)	0.2735(13)	0.039
C5	0.2410(12)	0.0605(5)	0.4738(10)	0.033
CP1	-0.1826(10)	0.1696(5)	0.1052(9)	0.028
CP2	-0.2127(10)	0.1897(5)	0.2343(9)	0.029
CP3	-0.1718(10)	0.1288(6)	0.3212(9)	0.027
CP4	-0.1219(9)	0.0714(5)	0.2452(10)	0.024
CP5	-0.1314(9)	0.0956(5)	0.1127(9)	0.023
O3	0.0348(6)	0.2707(3)	0.3122(6)	0.023
O4	-0.0219(10)	0.3357(4)	0.1301(6)	0.040
C6	0.0033(10)	0.3290(5)	0.2451(9)	0.026
C7	-0.0180(11)	0.3951(5)	0.3324(11)	0.034
F1	0.0714(8)	0.3985(4)	0.4380(6)	0.050
F2	0.0012(12)	0.4570(4)	0.2692(8)	0.057
F3	-0.1511(8)	0.3950(5)	0.3703(12)	0.070
B	0.4489(13)	0.3757(6)	0.2329(13)	0.039
F4	0.5302(10)	0.3134(5)	0.2117(9)	0.067
F5	0.4504(10)	0.4232(4)	0.1318(6)	0.061
F6	0.5176(11)	0.4137(5)	0.3415(8)	0.080
F7	0.3153(11)	0.3594(5)	0.2673(13)	0.088

CAS-Registry-Nummern

2: 117310-50-6 / **3a**: 117310-52-8 / **3b**: 117406-05-0 / CF_3COOH : 76-05-1

- F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3283.
- E. O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck, U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1575.
- A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* **6** (1987) 1350.
- F. R. Kreißl in *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988.
- M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 493.
- S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4599.
- G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6570.
- H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* **3** (1984) 1124.
- E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) C27.
- W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3376.
- F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 540.
- F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) C45.
- W. W. Greaves, R. J. Angelici, *J. Inorg. Chem.* **20** (1981) 2983.
- H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* **5** (1986) 2481.
- F. R. Kreißl, H. Keller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 904.
- F. R. Kreißl, H. Keller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 3** kann als W^{11} -Komplex von $[\text{MeS}=\text{C}(\text{H})\text{Me}]^+$ oder als W^{14} -Komplex von $[\text{MeS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}]$ aufgefaßt werden.
- E. R. de Gil, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3751.
- V. A. Semion, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **9** (1968) 1046.
- L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **168** (1979) 403.

[247/88]