

Methylthiovinyl als Komplexligand – Deprotonierung von Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η²-methyl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat

Fritz R. Kreißl* und Norbert Ullrich

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

Eingegangen am 19. April 1989

Key Words: Carbene deprotonation / η²-Thiocarbene complex / Methylthiovinyl ligand

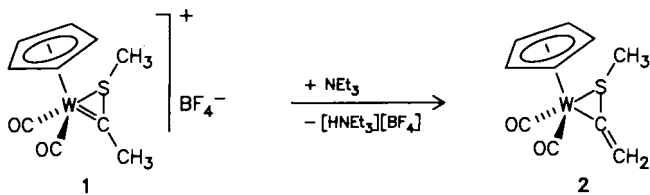
Methylthiovinyl as a New Ligand – Deprotonation of Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η²-methyl(methylthio)carbene]tungsten Tetrafluoroborate

Triethylamine deprotonates the C-methyl group in dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η²-methyl(methylthio)carbene]tungsten tetrafluoroborate to provide the neutral methylthiovinyl complex of tungsten.

Kationische η²-Thiocarbenkomplexe^{1–4)} des Wolframs, die durch Protonierung von Thiocarbin- oder Umsetzung von Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)carbinokomplexen^{5,6)} mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat zugänglich sind, zeichnen sich durch unerwartete Reaktionsweisen aus.

Während [(HB(pz)₃)(CO)₂W=C(H)SMe][CF₃SO₃]^{1,2)} Phosphane, Pyridin, Dialkylamine oder Mercaptide am Carbenkohlenstoff unter Ausbildung ylidischer Verbindungen addiert²⁾, setzt sich [Cp(CO)₂W=C(R)SMe][BF₄]^{3,4)} mit stark basischen Phosphanen in einer intramolekularen CC-Kupplungsreaktion zu η³-Phosphanoketen- bzw. Wolframa-oxa-thia-cyclopentenkomplexen⁴⁾ um. Elektrophile Reagenzien wie H⁺ oder SR⁺ schließlich greifen den Carbenkohlenstoff in [Cp(CO)₂W=C(R)SMe][BF₄]^{3,4,7,8)} (R = Me, Ph, Tol) an^{3,4,7,8)}.

In einer neuen Reaktion führt die Umsetzung von Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η²-methyl(methylthio)carben]wolfram-tetrafluoroborat mit starken Stickstoffbasen wie Triethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu einer Deprotonierung der C-Methylgruppe⁹⁾.



2 fällt in Form oranger, diamagnetischer Kristalle an, die sich in polaren und unpolaren Solventien wie Dichlormethan, Diethylether oder Pentan lösen. Im Lösungs-IR-Spektrum findet man zwei sehr intensive, im Vergleich zur Ausgangsverbindung nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene ν(CO)-Absorptionen (**1**: 2066 vs, 2007 vs; **2**: 1940 vs, 1848 vs [cm⁻¹]). Das Intensitätsverhältnis spricht nach wie vor für eine gegenseitige *cis*-Anordnung beider Carbonylliganden. Die neu auftretende Schwingung bei 1575 cm⁻¹ (m) ist der neuen C=C-Bindung zuzuordnen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** äußert sich die Deprotonierung im Verschwinden des C-Methylsignals und Erscheinen zweier neuer getrennter Signale bei δ = 5.88 und δ = 6.51 für die Methylen-

protonen. Die geminale Kopplung führt beim stärker entschirmten Methylenproton zu einer Aufspaltung von 1.2 Hz, während beim zweiten lediglich eine Verbreiterung auftritt. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** wird das Signal des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms um ca. 80 ppm nach höheren Feldstärken verschoben und findet sich nun mit δ = 162.7 im chemischen Verschiebungsbereich für Alkenkohlenstoffatome.

Das EI-Massenspektrum von **2** zeigt vom Molekül-Ion bei m/z = 378 ausgehend die parallel verlaufenden Abspaltungen von Kohlenmonoxid und einem Methylradikal.

η²-Methyl(thio)carbenkomplexe wie [MeCp(CO)₂W=C(Me)SMe][BF₄] oder [Cp(CO)₂W=C(Me)STol][SbCl₆] reagieren ebenfalls mit Triethylamin unter Abspaltung eines C-Methyl-Protons⁸⁾. Hingegen setzen sich homologe Arylcarbenkomplexe wie [Cp(CO)₂W=C(Ph)SMe][BF₄] mit Aminen unter Abspaltung der SMe⁺-Einheit zu Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)phenylcarbinwolfram⁸⁾. Die erfolgte Deprotonierung des C_{Carben}-Methylsubstituenten beweist eindeutig den aziden Charakter der C-Methylprotonen in kationischen η²-Methyl(thio)carbenkomplexen [Cp(CO)₂W=C(Me)SR]⁺ (R' = Me, Tol), wie er für Fischer-Carbenkomplexe von Kreiter aufgrund eines Natriummethanolat-katalysierten H/D-Austausches bei Pentacarbonyl(methylmethoxycarben)chrom¹⁰⁾ bereits früher indirekt nachgewiesen¹¹⁾ worden ist.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)(η²-methylthiovinyl)wolfram (2): Eine Lösung von 0.10 g (0.21 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wird bei -30°C portionsweise mit 0.5 g (4.94 mmol) Triethylamin versetzt und unter stetem Rühren auf 0°C erwärmt. Nach 3 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges Amin i. Hochvak. abgezogen. Anschließend wird das Rohprodukt aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert, i. Hochvak. getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan erhält man orange Kristalle; Ausb. 0.016 g (19%). – ¹H-NMR [Jeol-JNM-GX 270, 270 MHz, CD₂Cl₂, CDHCl₂-Signal (δ = 5.32) als int. Standard]: δ = 6.51 (1 H, d, CH), 5.88 (1 H, br, CH), 5.46 (5 H, s, C₅H₅), 2.08 (3 H, s, CH₃). – ¹³C-NMR [Jeol-JNM-GX 270, 67.94 MHz, CD₂Cl₂, CD₂Cl₂-Signale (δ = 53.8) als int. Standard]: δ = 238.9, 230.3 (WCO), 162.7 (WC=), 122.6 (CH₂), 91.6 (C₅H₅), 31.1 (SCH₃).

C₁₀H₁₀O₂SW (378.1) Ber. C 31.77 H 2.67 Gef. C 31.60 H 2.66 Molmasse 378 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

CAS-Registry-Nummern

1: 117310-50-6 / **2**: 120943-68-7

- ¹⁾ H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **3** (1984) 1124.
- ²⁾ H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **5** (1986) 2481.
- ³⁾ F. R. Kreißl, H. Keller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 904.
- ⁴⁾ F. R. Kreißl, H. Keller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁵⁾ E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) C27.
- ⁶⁾ W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3376.
- ⁷⁾ F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **122** (1989) 289.
- ⁸⁾ N. Ullrich, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ N. Ullrich, *Diplomarbeit*, Techn. Univ. München, 1988.
- ¹⁰⁾ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
- ¹¹⁾ C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **80** (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 390.

[120/89]