

### Preliminary communication

## CYCLOPROPENE ALS KOMPLEXLIGANDEN. CYCLOPROPENTHION-KOMPLEXE MIT DEN GRUPPEN $\text{Cr}(\text{CO})_5$ UND $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$

FRANK EDELMANN, JÖRG KLIMES und ERWIN WEISS\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1981)

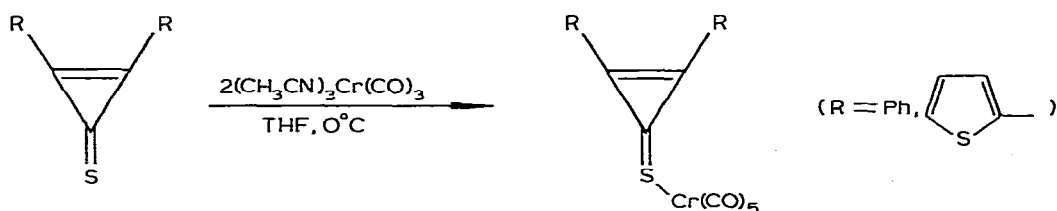
### Summary

Diphenylcyclopropenethione and dithienylcyclopropenethione react with (acetonitrile)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> under mild conditions with formation of (C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S)-Cr(CO)<sub>5</sub> and [C<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>S]Cr(CO)<sub>5</sub>, respectively. Using (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(THF)-Mn(CO)<sub>2</sub> and diphenylcyclopropenethione a different type of complex with the stoichiometry (C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Mn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> is obtained. A structure with a ligand containing two S bridges is proposed.

Bei unseren systematischen Untersuchungen über das Verhalten von Cyclopropenen gegenüber Metallcarbonylen fanden wir [1], dass Diphenylcyclopropenthion, C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S, mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> nicht nur zum Tetracarbonyl(diphenylcyclopropenthion)eisen, (C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S)Fe(CO)<sub>4</sub> reagiert, sondern auch zu weiteren Komplexen mit stark veränderten Liganden, u.a. auch zu einem Carben-Komplex [2]. Wir beschreiben nun Umsetzungen von C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S mit einigen Cr- und Mn-Carbonylverbindungen.

Bisher gelang die Darstellung von Metallkomplexen mit instabilen Thio-ketonen nur vereinzelt und unter besonderen Reaktionsbedingungen [3], da diese Liganden häufig oligomerisieren. Auch bei den Umsetzungen von C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S war diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen [4], weshalb bei Lichtausschluss und möglichst schonenden Reaktionsbedingungen gearbeitet werden musste.

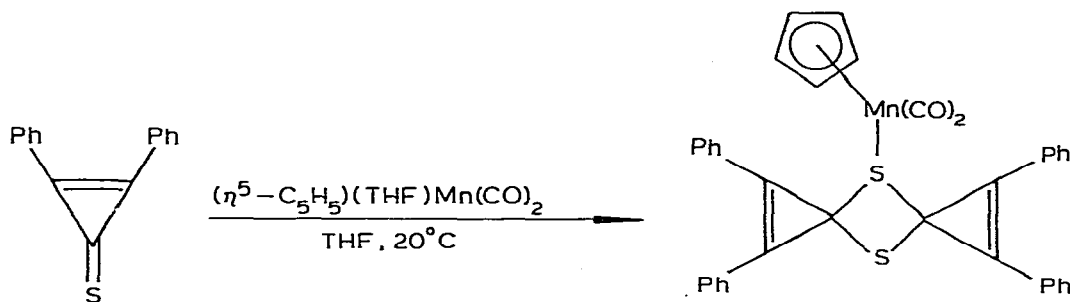
Für die Darstellung von Thio-keton-Cr-Komplexen bot sich daher der Einsatz des auch bei niedrigen Temperaturen sehr reaktionsfähigen Tris(acetonitril)triacarbonylchroms [5] an. Tatsächlich reagiert dieses mit C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S in THF äusserst rasch bereits bei 0°C. Überraschenderweise entsteht dabei als einziges isolierbares Produkt die Pentacarbonylverbindung (C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>S)Cr(CO)<sub>5</sub> (62% d.Th. bei Molverhältnis 2/1).



Eine analoge Reaktion findet auch mit dem von uns erstmalig dargestellten, besonders thermolabilen Dithienylcyclopropenethion,  $\text{C}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2\text{S}_2$ , statt (66%).

Es erfolgt also bei diesen Umsetzungen eine besonders leichte Übertragung von CO-Liganden unter Ausbildung der gegenüber  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  bevorzugten  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit. Diese ist über ein freies Elektronenpaar an das Thion-S-Atom gebunden, eine Koordination an die C–C-Doppelbindung des Dreirings oder Ringöffnung wird nicht beobachtet.

Auch  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{THF})\text{Mn}(\text{CO})_2$  reagiert mit  $\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S}$ . Auf Grund seiner Zusammensetzung ist dem Produkt jedoch die nebenstehend abgebildete Struktur zuzuweisen. Es erfolgt somit eine Dimerisierung des Liganden, welcher, wohl aus sterischen Gründen, nur eine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Einheit zu koordinieren vermag.



### Präparativer Teil

Alle Umsetzungen erfolgen unter Schutzgas mit getrockneten Lösungsmitteln.

#### *Pentacarbonyl(diphenylcyclopropenethion)chrom*

Zur Lösung von 1.3 g (5 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  in 100 ml THF tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.56 g (2.5 mmol) Diphenylcyclopropenethion [6,7] gelöst in 50 ml THF. Nach 10 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert und filtriert. Die auf ca. 50 ml eingegangene rote Lösung wird an Kieselgel (6 cm  $\phi$ , 50 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Hexan (3/1) eluiert man als Hauptfraktion  $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})\text{-Cr}(\text{CO})_5$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Toluol Hexan umkristallisiert. Tiefrote Kristalle (0.65 g, 62%), kein defin. Schmp., Braunfärbung ab ca.  $145^\circ\text{C}$ , gut löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton, mässig in Toluol, wenig in Hexan und Ether. (Gef.: C, 58.80; H, 2.41; S, 7.36; Mol.-Gew. 414 (MS).  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{S}$  ber.: C, 57.98; H, 2.43; S, 7.74%; Mol.-Gew. 414.4). IR-Absorptionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{CO})$  2061, 2020, 1977, 1934,  $1900\text{ cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  in

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  222.8, 216.8 (CO), 121.9 (olefin.  $\text{C}_2$ -Gruppe), 176.7 (CS), 152.7, 134.9, 132.6, 129.8 (Phenyl) ppm.

*Pentacarbonyl(dithienylcyclopropenthion)chrom*

Die Darstellung erfolgt analog aus 1.3 g (5 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  und 1.6 g (2.5 mmol) des Liganden (dargestellt durch Schwefelung [7] von Dithienylcyclopropenon [8]) und ergibt 0.7 g (66%) des umkristallisierten Produkts. Lange, dunkelrote Nadeln, Schwarzfärbung ab ca.  $130^\circ\text{C}$ , Löslichkeiten wie oben beschrieben. (Gef.: C, 45.14; H, 1.50; S, 22.47.  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{CrO}_5\text{S}_3$  ber.: C, 45.07; H, 1.42; S, 22.56%; Mol.-Gew. 426.4). IR-Absorptionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{CO})$  2061, 1979, 1932,  $1900\text{ cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  222.8, 216.7 (CO), 123.1 (olefin.  $\text{C}_2$ -Gruppe), 167.4 (CS), 139.9, 138.1, 137.4, 129.9 (Thienyl) ppm.

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl){ $\eta^1$ -(Mn,S)-dispiro-[2.1.2.1]1,2,6,7-tetraphenyl-1,8-dithia-octa-1,6-dien}mangan,  $(\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S})_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$*

1.2 g (6 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , gelöst in 150 ml THF, werden bei  $20^\circ\text{C}$  während 8 Stdn. mit einer UV-Hg-Hochdrucklampe (150 W) bestrahlt. Zur Lösung des entstandenen  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{THF})\text{Mn}(\text{CO})_2$  gibt man unter Lichtausschluss 1.1 g (5.8 mmol)  $\text{C}_3\text{Ph}_2\text{S}$ , gelöst in 50 ml THF und rührt noch 4 Stdn. Die braungelbe Reaktionslösung kann wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht chromatographiert werden. Sie wird bei verm. Druck zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Toluol bei  $20^\circ\text{C}$  extrahiert und filtriert. Nach einigen Tagen kristallisieren bei  $-35^\circ\text{C}$  schwarze Kristalle des Produkts (90 mg, 5%), Schmp.  $94-96^\circ\text{C}$  (Zers.). Gut löslich in Ether, Toluol,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton, mässig in Hexan. (Gef.: C, 69.46; H, 4.01; S, 10.16.  $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{MnO}_2\text{S}_2$  ber.: C, 71.60; H, 4.06; S, 10.33%; Mol.-Gew. 620.67). IR-Absorptionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\nu(\text{CO})$  1921 und  $1850\text{ cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  4.5 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.7 bis 8.2 (m, 20H, Phenyl) ppm.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sachmitteln.

**Literatur**

- G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 95.
- G. Dettlaf, P. Hübener, J. Klimes und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 377.
- A. Schönberg und M. Mamluk, *Tetrah. Lett.*, 52 (1971) 4993.
- D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R.A. Petersen und J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1320.
- P. Metzner und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. France*, 39 (1972) 3138.
- K. Komatsu, I. Tomioka und K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, 9 (1978) 80.