

Preliminary communication

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

IV* CHROM—SCHWEFEL- UND CHROM—SELEN-BINDUNGEN: KNÜPFUNG, UMWANDLUNGSREAKTIONEN UND ALKYLIDEN-ADDITION

WOLFGANG A. HERRMANN*, JÜRGEN ROHRMANN und ADOLF SCHÄFER

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Januar 1984)

Summary

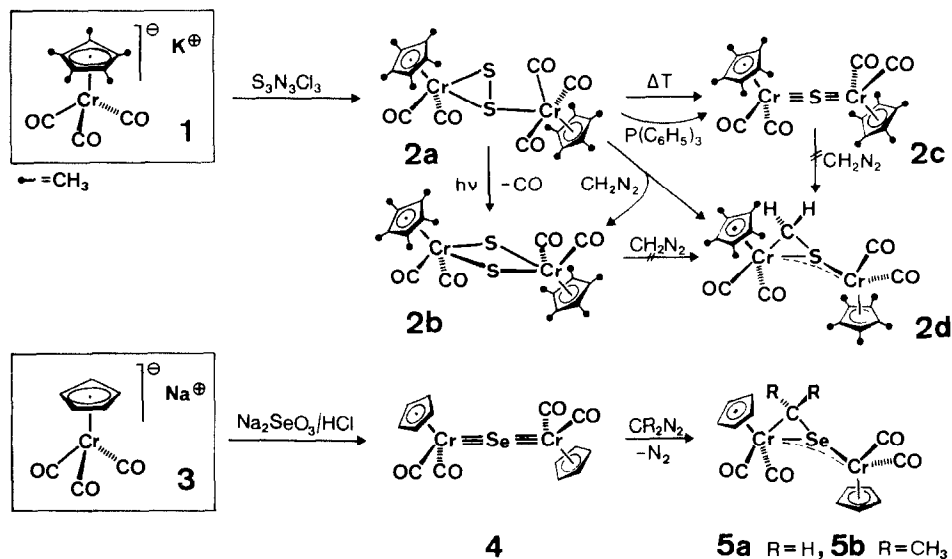
New dinuclear chromium—sulfur complexes containing one or two sulfur atoms are formed upon reaction of the ionic complex $K[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_3]$ (Me = CH₃; **1**) with trithiazyl trichloride at temperatures below ambient. The $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -disulfur complex **2a** of composition $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_5S_2$ undergoes concomitant CO-elimination and desulfurization on heating or in the presence of triphenylphosphine; the CrSCr-complex $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_4S$ (**2c**) is formed in these cases. When diazomethane is treated with **2a**, a novel μ,η^2 -thioformaldehyde complex (**2d**) results, again following CO- and S-extrusion. While the triple-bonded CrSCr-skeleton present in **2c** does not allow alkylidene additions, such reactions, which proceed cleanly, are observed with the corresponding μ -seleno derivative $(\eta^5-C_5H_5)_2Cr_2(CO)_4Se$ (**4**) synthesized from $Na[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3]$ and sodium selenite in the presence of hydrochloric acid.

Weniger als in der Chemie der Metall—Metall-Mehrfachbindungen sind verlässliche Synthesestrategien für Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandfreien Hauptgruppenelementen verfügbar [2]. Nach ihrem sporadischen Auftreten in der Literatur muss diese Substanzklasse jetzt präparativ erschlossen und ihr weitgehend unberücksichtigt gebliebenes Reaktionsverhalten untersucht werden. Nachdem in vorangegangenen Publikationen über Germanium-, Selen- und Tellur-Komplexe mit verbrückenden

*III. Mitteilung siehe Ref. 1.

Hauptgruppenelementen berichtet worden war [2e,g,1], teilen wir nachfolgend einige Aufbau- und Additionsreaktionen von Chrom—Schwefel- sowie Chrom—Selen-Systemen mit.

Das durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienylkalium mit Hexacarbonylchrom quantitativ zugängliche Komplexsalz **1** (THF, 65°C, 15 h) reagiert mit Trithiazyltrichlorid im Molverhältnis 5/1 bei -78 ... 0°C unter Bildung eines Produktgemisches, aus dem durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (SiO₂, Akt. II—III; -30°C) der Dischwefel-Komplex **2a** (rotbraun; 30%), das μ -Sulfido-Derivat **2c** (grün; 18%) sowie der Thionitrosyl-Komplex (η^5 -C₅Me₅)Cr(CO)₂NS (rot; 10%) isolierbar sind. Letzterer wird durch überschüssiges Trithiazyltrichlorid begünstigt. Zusammensetzung und Konstitution der kristallin erhältlichen neuen Komplexverbindungen konnten elementaranalytisch, massenspektrometrisch bzw. IR- und NMR-spektroskopisch festgelegt werden (Tab. 1 und 2). Demzufolge weist **2a** eine unsymmetrisch substituierte S₂-Brücke auf, die wie im anderweitig zugänglichen Komplex (η^5 -C₅H₅)₂Cr₂(CO)₅S₂ (Röntgenstrukturanalyse) [3] in η^2 -Bindung an das (η^5 -C₅Me₅)Cr(CO)₂-Fragment und in η^1 -Bindung an die (η^5 -C₅Me₅)Cr(CO)₃-Einheit vorliegt. Insbesondere in Lösung ist **2a** licht- und temperaturempfindlich und erlaubt deshalb nur bei schonender Aufarbeitung seine Isolierung als Reinsubstanz. Photolyse in Tetrahydrofuran bei -25°C führt in Minutenfrist zum carbonylärmeren Derivat **2b**, das nach Ausweis der IR- und NMR-Spektren eine hochsymmetrische Struktur mit vermutlich zwei herkömmlichen Sulfido-Brücken besitzt. Bei Temperaturbelastung verliert **2b** unter Aufbau des CrScCr-Gerüsts von



SCHEMA I

2c ein Schwefelatom. Die Schrittfolge **2a**($h\nu$)**2b**(ΔT)**2c** lässt sich ausgehend von **2a** auch thermisch (THF, 65°C, 15 min) oder durch Einwirkung von Triphenylphosphan als bewährtem Desulfurierungsmittel (-78°C, 10 sec) zusammenfassen; die letztgenannte Reaktion verläuft quantitativ zum Endprodukt **2c**, welches mit dem von Legzdins et al. synthetisierten und röntgenstrukturanalytisch charakteri-

TABELLE 1

SPEKTREN-AUSZÜGE FÜR DIE NEUEN KOMPLEXE 2, 4, 5^a

Verb.	IR-Daten ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1})	¹ H-NMR-Daten (δ , ppm, 270 MHz)
2a	2005 st, 1952 sst, 1920 sst, 1910 st, 1840 st [KBr] 2020 m, 1962 sst, 1936 sst(Sch), 1850 m [THF]	C_5Me_5 1.77 [s, 15H], 1.59 [s, 15H] ^b
2b	1962 sst, 1882 sst [KBr] 1962 sst, 1890 sst [THF]	C_5Me_5 1.72 [s] ^b
2c	1970 st, 1925 sst, 1884 sst(Sch) [KBr] 1976 st, 1932 sst, 1902 st, 1892 st [THF]	C_5Me_5 1.74 [s] ^b
2d ^f	1933 m, 1895 sst, 1852 st, 1818 st [KBr] 1952 st, 1938 m, 1903 sst, 1862 st [THF]	Isomer A ^c : C_5Me_5 1.60 [s, 15H], 1.59 [s, 15H]; CH_2 3.21, 1.70 [AX-System, 2H]; $^2J(\text{H,H})$ 2.2 Hz; Isomer B ^c : C_5Me_5 1.65 [s, 15H], 1.45 [s, 15H]; CH_2 2.14, 1.70 [AX-System, 2H]; $^2J(\text{H,H})$ 1.5 Hz; Isomerenverhältnis A/B 68/32.
4	Rotamer I (1. Fr.): 1997 st, 1953 sst, 1930 st, 1917 st 1887 sst [KBr]; II (2. Fr.): 1992 st, 1952 st, 1935 st, 1902 sst, 1860 st [KBr] Gemisch: 2000 m, 1963 sst, 1936 st, 1928 m [n-Hexan]	C_5H_5 4.95 [s] ^b
5a	1945 st, 1905 st, 1860 st, 1778 m [KBr] 1980 m, 1962 m, 1928 sst, 1893 st, 1851 s [n-Hexan]	Isomer A ^d : C_5H_5 4.11 [s, 5H], 4.04 [s, 5H]; CH_2 3.73 [d, 1H], 1.73 [d, 1H] (AX-System, $^2J(\text{H,H})$ 1.9 Hz); Isomer B ^d : C_5H_5 4.22 [s, 5H], 3.92 [s, 5H]; CH_2 3.15 [d, 1H], 2.09 [d, 1H] (AX-System, $^2J(\text{H,H})$ 1.3 Hz); Isomerenverhältnis A/B 71/29 (-40°C)
5b	1933 st, 1883 sst, 1854 st, 1797 m [KBr] 1966 m, 1956 m, 1923 sst, 1898 s, 1887 m, 1845 s [n-Hexan]	Isomer A ^e : C_5H_5 4.91 [s, 5H], 4.79 [s, 5H]; CH_2 1.75, 1.10 [2Xs, 2X3H]; Isomer B ^e : C_5H_5 4.89 [s, 5H], 4.76 [s, 5H]; CH_2 1.94, 1.32 [2Xs, 2X3H]; Isomerenverhältnis A/B 56/44 (-40°C)

^c Alle Verbindungen sind durch C, H, Cr, S-Analysen sowie durch FD-Massenspektren charakterisiert. ^b CDCl_3 , 25°C. ^c C_5D_6 , 25°C. ^d Toluol-d₆, -40°C. ^e CDCl_3 , -40°C. ^f [¹H]¹³C-NMR (CDCl_3 , 25°C): C_5Me_5 102.4, 101.1, 100.4; CH_3 10.3, 10.0, 9.3; CH_2 68.4, 55.5 (Isomerenmisch).

TABELLE 2

ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG DER NEUEN CHROM-KOMPLEXE 2, 4 UND 5

Verb.	Summenformel Molmasse Gef. (ber.)	Elementaranalysen Gef. (ber.) (%)			
		C	H	Cr	S/Se
2a	C ₂₅ H ₃₀ Cr ₂ O ₅ S ₂ 578 ^a (578.6)	51.54 (51.89)	5.31 (5.22)	17.0 (17.97)	10.7 (11.08)
2b	C ₂₄ H ₃₀ Cr ₂ O ₄ S ₂ 550 ^a (550.6)	52.12 (52.35)	5.47 (5.49)	18.0 (18.88)	11.5 (11.64)
2c	C ₂₄ H ₃₀ Cr ₂ O ₄ S 518 ^b (518.5)	55.47 (55.59)	5.86 (5.82)	20.0 (20.05)	6.4 (6.17)
2d	C ₂₅ H ₃₂ Cr ₂ O ₄ S 532 ^a (532.6)	56.60 (56.38)	6.00 (6.05)	19.1 (19.52)	5.9 (6.02)
4	C ₁₄ H ₁₀ Cr ₂ O ₄ Se 426 ^b (425.2)	39.49 (39.54)	2.49 (2.37)	24.1 (24.46)	18.1 (18.57)
5a	C ₁₅ H ₁₂ Cr ₂ O ₄ Se 440 ^b (439.2)	40.85 (41.02)	3.00 (2.75)	23.9 (23.68)	17.4 (17.98)
5b	C ₁₇ H ₁₆ Cr ₂ O ₄ Se 468 ^b (467.3)	43.40 (43.69)	3.58 (3.45)	22.8 (22.96)	16.5 (16.90)

^a Felddesorptions(FD)-Massenspektrum (Toluol-Lösung); *m/e* bzgl. ⁵²Cr, ³²S. ^b EI-Massenspektrum: *m/e* bzgl. ⁵²Cr, ³²S, ⁸⁰Se. Wir danken der Hoechst Aktiengesellschaft für die Durchführung der Elementaranalysen.

sierten Grundkörper (μ -S)[(η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₂]₂ mit linearem Cr≡S≡Cr-Gerüst [2a] isostrukturell ist.

Während Reaktionen mit Diazomethan bei 2b und 2c ausbleiben, entsteht mit dem substitutionslabilen unsymmetrischen Komplex 2a der rote μ -Thioformaldehyd-Komplex 2d in 50% Ausbeute. Dieser schliesst sich konstitutionell zwar dem früher beschriebenen μ -Selenoformaldehyd-Komplex (μ, η^2 -SeCH₂)-[(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂]₂ an [2e], bildet aber in Lösung zwei auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nebeneinander beständige Isomere. Bei der Feststoff-Thermolyse (180°C) wird die heterodinuklear gebundene CH₂-Gruppe bevorzugt als Methan (42%) abgespalten; daneben sind Ethylen (20%) und Propen (6%) nachweisbar (GC). Die überraschend hohe Resistenz der μ -Sulfido-Verbindung 2c gegen eine Methylen-Addition ist nicht auf die sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen, denn auch das Cyclopentadienyl-Derivat (μ -S)[(η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₂]₂ [2a] bleibt bei Einwirkung von Diazomethan unverändert.

Um eine Vorstellung über die Bedeutung des Brückenelements für solche Reaktionen zu gewinnen, haben wir den isostrukturellen μ -Selenido-Komplex 4 durch Umsetzung des Komplexsalzes 3 mit Natriumselenit/Salzsäure bei 0°C synthetisiert (Ausb. 52%).

Diese Verbindung zeigt bereits unter schonenden Bedingungen eine grosse Bereitschaft zur Aufnahme einer Methylen-Gruppe (CH₂N₂, -10°C, 4 h) und bildet quantitativ den zu 2d analogen μ, η^2 -Selenoformaldehyd-Komplex 5a. Wie beim Thioformaldehyd-Komplex 2d trifft man hier und beim analog zugänglichen Dimethyl-Derivat 5b jeweils zwei Strukturisomere an, die allerdings bei Raumtemperatur einer auf der NMR-Zeitskala raschen gegenseitigen Umwandlung unterliegen; erst bei Temperaturen um -40°C liegen starre Strukturen vor. Da eine Konstitutionsisomerie unwahrscheinlich ist, dürfte das Auftreten der beiden

Spezies auf eine unterschiedliche Orientierung der Organochrom-Fragmente bezüglich der CrSCH_2 -Dreiringstruktur zurückzuführen sein.

Der μ -Selenido-Komplex 4 tritt in zwei Rotameren auf, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten, anhand der Festkörper-Infrarotspektren charakterisiert sind (Isomer I: rotbraun, Isomer II: dunkelbraun; Tab. 1) und in Lösung bei Raumtemperatur rasch äquilibrieren. Eine derartige Rotation der L_x -M-Baugruppen um $M\equiv X\equiv M$ -Bindungen ist für Komplexe dieses Typs nach MO-Rechnungen zwingend [4]; Rotationsisomere konnten nebeneinander durch Einkristall-Strukturanalysen in Komplexen analoger Struktur zwar nachgewiesen werden [1,2a], hatten sich aber einer präparativen Reinisolierung bisher entzogen.

Die vorliegende Arbeit weist linearen CrSeCr-Mehrfachbindungs-Systemen eine weit höhere Additionsbereitschaft für Alkyliden-Gruppen zu als strukturanalogen Schwefel-Komplexen. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten sind noch unklar. Der Reaktionsschritt $2a \rightarrow 2d$ lässt erkennen, dass für Methylen-Additionen an Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe auch andere Strukturen als Mehrfachbindungen geeignet sind. Die Komplexe $2a-2c$ gehören zu den wenigen bisher bekannten, Schwefel-Liganden aufweisenden Organochrom-Verbindungen [2a,3,5].

Dank. Diese Arbeit wurde von der Degussa AG und der Hoechst AG unterstützt.

Literatur

- 1 J.D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W.A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Organometall-Komplexe mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandfreien Hauptgruppenelementen ausser Stickstoff und Sauerstoff sind selten: (a) T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 18 (1979) 3543; (b) W. Gäde und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 213 (1981) 451; (c) G. Huttner, B. Sigwarth, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, Chem. Ber., 115 (1982) 2035; (d) M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, Angew. Chem., 95 (1983) 46; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 22 (1983) 59; Angew. Chem. Suppl., (1983) 10; (e) W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 95 (1983) 331; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 22 (1983) 314; Angew. Chem. Suppl., (1983) 363; (f) J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, Angew. Chem., 95 (1983) 1021; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 22 (1983) 980; (g) W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, Angew. Chem., 95 (1983) 1019; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 22 (1983) 979; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1543; (h) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1016; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 22 (1983) 976; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1451.
- 3 L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1983) 1458. Die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_2\text{S}$ war bereits bekannt, vgl. Ref. 2a.
- 4 N.M. Kostić und R.F. Fenske, J. Organomet. Chem., 233 (1982) 337.
- 5 Vgl. H. Brunner, J. Wächter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1765 und die dort zitierte Literatur.