

DIE ZWEIKERNKOMPLEXE $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ UND $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$

MAX HERBERHOLD*, WOLFGANG JELLEN und HENRY H. MURRAY *

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 22. März 1984)

Summary

The reaction of the hydridotungsten complex $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with bis(dimethylamino)sulfane, $\text{S}(\text{NMe}_2)_2$, can be used to prepare the new sulfur-bridged compound $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**2**). Sulfur elimination from **2** leads irreversibly to $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**3**), while the reaction of **2** with diazomethane gives the thioformaldehyde-bridged complex $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) which can exist in 2 isomeric forms.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung des Hydridowolfram-Komplexes $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit Bis(dimethylamino)sulfan, $\text{S}(\text{NMe}_2)_2$, lässt sich die neue schwefel-verbrückte Verbindung $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**2**) erhalten. Schwefelabspaltung aus **2** führt irreversibel zu $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**3**), während die Reaktion von **2** mit Diazomethan den thioformaldehyd-verbrückten Komplex $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) ergibt, der in 2 isomeren Formen auftreten kann.

Einleitung

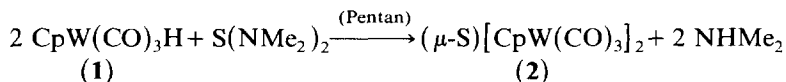
Während schwefel-verbrückte Cyclopentadienyl(carbonyl)-Komplexe des Chroms [1–4] in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden, gibt es nur wenig Cyclopentadienyl-Mehrkernkomplexe des Molybdäns [5] und Wolframs [6], die neben Schwefelbrücken noch CO-Liganden am Cp-substituierten Metallzentrum enthalten. Das veranlasst uns, bereits jetzt über die Synthese zweier neuer Wolframkomplexe zu berichten.

1. Der Schwefelkomplex $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$

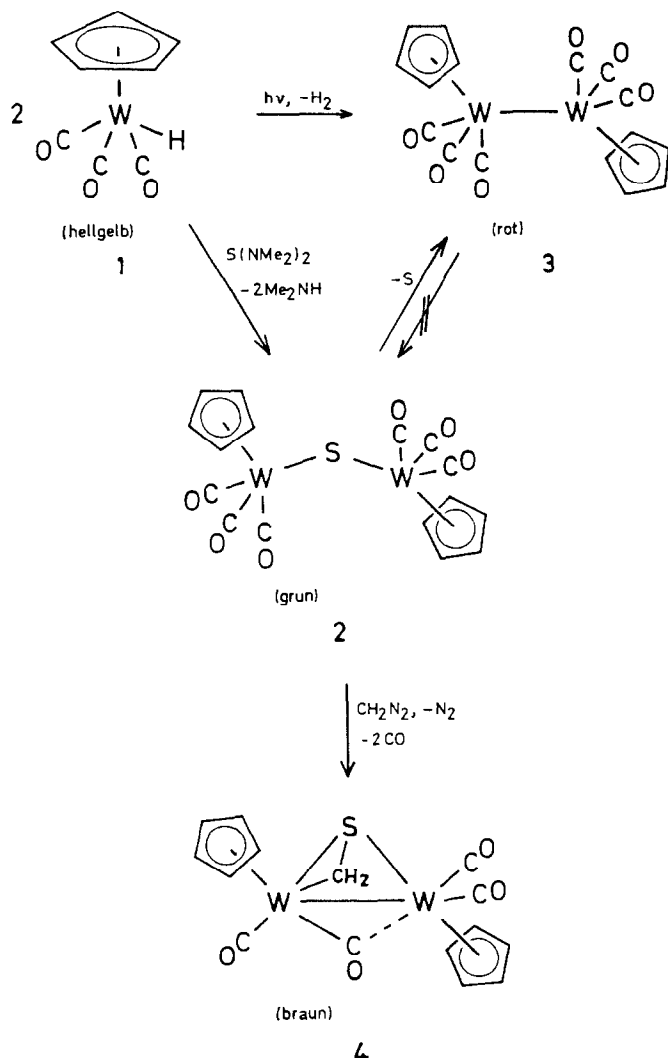
Bei der Umsetzung von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit Bis(dimethylamino)sulfan im Molverhältnis 2/1 entsteht der grüne Komplex **2**,

* Neue Adresse: Texas A & M University, Department of Chemistry, College Station, Texas 77843 (U.S.A.).

der in etwa 80% Ausbeute isoliert werden kann:



Derselbe Komplex wird in geringen Mengen gebildet, wenn **1** mit potentiellen Schwefeldonatoren zur Reaktion gebracht wird; so wurden bei der Umsetzung von **1** mit dem Salz K_2SN_2 [7] 4%, mit $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ 1–2% des Schwefelkomplexes **2** (jeweils nach Aufarbeitung durch Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel) isoliert. Überraschenderweise reagiert der Pentamethylcyclopentadienylkomplex $\text{Cp}'\text{W(CO)}_3\text{H}$ unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit $\text{S(NMe}_2)_2$; in siedendem Pentan wurde nur der schwefelfreie Zweikernkomplex $[\text{Cp}'\text{W(CO)}_3]_2$ erhalten ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).



Wenn Lösungen von **2** (z.B. in CHCl_3 oder Ether) längere Zeit stehen oder erwärmt werden, wird allmählich Schwefel freigesetzt und rotes $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**3**) gebildet. Im Falle des empfindlicheren Molybdänkomplexes $(\mu\text{-S})[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ tritt schon bei Raumtemperatur rasche Schwefelabspaltung ein, was am Farbumschlag von grün nach rot erkannt werden kann. (Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich die spontane Schwefelabspaltung gut beobachten: eine auf -40°C gekühlte, grüne CDCl_3 -Lösung von $(\mu\text{-S})[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ($\delta(\text{Cp})$ 5.48 ppm) wandelt sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur vollständig in die rote Lösung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ($\delta(\text{Cp})$ 5.27 ppm) um.) Bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$ mit $\text{S}(\text{NMe}_2)_2$ in Pentan konnte kein schwefelhaltiger Komplex mehr isoliert werden; es entstand nur der Zweikernkomplex $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$, dessen Lösungen oberhalb -20°C aufgrund der beginnenden homolytischen Spaltung in paramagnetische $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]$ Radikale [8] verbreiterte $^1\text{H-NMR}$ -Signale (CDCl_3) zeigen und der beim Stehen in Chloroformlösung zum bekannten [9,10] blauen $[\text{CpCrCl}_2]_2$ abgebaut wird.

Die Zusammensetzung des schwefelhaltigen Komplexes **2** ist durch Elementaranalyse und Felddesorptions-Massenspektrum [15] gesichert. Er enthält im ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum jeweils nur ein Signal für die beiden Cyclopentadienylringe; auch bei tiefer Temperatur (-80°C in CDCl_3) wird keine Aufspaltung des Protonensignals beobachtet. Es ist nicht möglich, aufgrund der spektroskopischen Daten (Tabelle 1) zwischen einer offenen Struktur ohne W-W-Wechselwirkung und einem geschlossenen W_2S -Dreiring mit W-W-Bindung zu unterscheiden. Die (im Reaktionsschema verwendete) offene Struktur steht mit der leichten und irreversiblen Schwefelabspaltung in Einklang. Der kürzlich dargestellte Tellurkomplex $(\mu\text{-Te})[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ liegt nach der Röntgenstrukturanalyse tatsächlich in der offenen Form vor (Winkel CrTeCr $117.2(0)^\circ$) [18].

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE

Komplex	$(\mu\text{-S})[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (2)	$(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (4)
IR (CDCl_3 -Lösung)		
$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	2030w, 2005s 1935vs, br, ~1910sh	1945m, sh, 1915vs 1845vs, 1793m, sh ^c
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^a	5.56	5.51 und 5.23
$\delta(\text{CH}_2)$	–	4.69d, 1.53d (² J(H,H) 2.94 Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ ^b	94.1	91.8 und 91.3
$\delta(\text{CH}_2)$	–	51.4
$\delta(\text{CO})$	228.8; 214.9	234.3 ^c ; 225.6; 219.5; 218.3
MS (m/e) bez. auf ^{184}W	698 (M^+)	656 (M^+)

^a Vgl. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.47; $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (**3**) 5.37 ppm. ^b Vgl. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 88.9; $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (**3**) 90.6 ppm. ^c Halbverbrückender ("semi-bridging") CO-Ligand.

Der Selenkomplex $(\mu\text{-Se})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ wurde von Wojcicki et al. bei der Reaktion von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1**) mit $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ erhalten [11].

2. Der Thioformaldehydkomplex $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$

Der Schwefelkomplex **2** reagiert mit Diazomethan unter Verlust zweier CO-Gruppen zu einem rotbraunen, ebenfalls diamagnetischen Zweikernkomplex **4**, der Thioformaldehyd als Brückenliganden enthält; daneben entstehen wechselnde Mengen an $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**3**). **4** ist offensichtlich die Stammverbindung der Thioketonkomplexe $(\mu\text{-CRR'S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{R, R}' = \text{diaryl, dialkyl und cycloalkyl}$), die direkt aus Thioketonen und $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**3**) oder $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ entstehen [12]; für den entsprechenden Molybdänkomplex des Thiocamphers liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [12]. Da die spektroskopischen Daten (Tabelle 1) des auf indirektem Weg dargestellten Thioformaldehydkomplexes $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) gut mit denen der bekannten Thioketonkomplexe des Molybdäns und Wolframs [12] übereinstimmen, kann eine analoge Struktur mit einem WCH_2S -Dreiring angenommen werden, dessen Schwefel die beiden Wolframatome verbrückt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** bestätigen, dass zwei unterschiedliche Cp-Ringe vorliegen müssen. Auch die, röntgenographisch an $(\mu\text{-Thiocampher})[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ [12] gefundene, semi-verbrückende Funktion eines CO-Liganden lässt sich in den Spektren von **4** nachvollziehen: der semi-verbrückenden CO-Gruppe kann im IR-Spektrum eine als Schulter beobachtete $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1793 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR-Spektrum das bei tiefstem Feld auftretende Signal bei $\delta\ 234.3\text{ ppm}$ (CDCl_3) zugeordnet werden. Besonders bemerkenswert ist, dass eines der beiden diastereotopen Methylenprotonen der Thioformaldehyd-Brücke stark abgeschirmt ist; im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die geminalen CH_2S -Protonen eine sehr unterschiedliche chemische Verschiebung ($\Delta\delta\ 3.15\text{ ppm}$, $^2J(\text{H,H})\ 2.94\text{ Hz}$).

Diese Aufspaltung der Methylenprotonensignale von **4** ist deutlich grösser als bei den bisher bekannten Zweikernkomplexen mit Thioformaldehyd-Brücke: $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2$ ($\Delta\delta\ 0.20\text{ ppm}$ in Toluol- d_8 , 0.78 ppm in CD_2Cl_2 , 1.03 ppm in Aceton- d_6 [13]), $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{Cp}'\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; Isomer A: $\Delta\delta\ 1.51\text{ ppm}$ in C_6D_6 , 1.57 ppm in CDCl_3 ; Isomer B: $\Delta\delta\ 0.83\text{ ppm}$ in C_6D_6 , 0.84 ppm in CDCl_3 [4]) und dem bimetallichen $[\text{CpRh}(\text{PMe}_3)](\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ($\Delta\delta\ 1.30\text{ ppm}$ in C_6D_6 [14]).

Der Komplex $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) tritt offenbar in Form von 2 Isomeren (**A** und **B**) auf. So zeigt das IR-Spektrum des Feststoffs (KBr-Pressling) im Bereich der aliphatischen C,H-Valenzabsorptionen ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) zwei Paare von Banden; das dem Isomeren **A** zugeordnete Paar besitzt wesentlich höhere Intensität (Tabelle 2). Die Isomeren lassen sich bei Raumtemperatur in den NMR-Spektren von **4** in Aceton- d_6 (nicht allerdings in C_6D_6 oder CDCl_3) nebeneinander beobachten (Tabelle 2); das Isomerenverhältnis beträgt ca. 80/20. Die Bildung von Isomeren ist auch bei den ähnlich gebauten Thioformaldehyd- und Selenoformaldehyd-Komplexen $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{Cp}'\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $(\mu\text{-CH}_2\text{Se})[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$ [4] und bei einigen Thioketonkomplexen $(\mu\text{-CRR'S})[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) [12] gefunden worden. Offensichtlich kann sich eine $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ -Gruppe relativ zum $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{S}]$ -Fragment in zwei unterschiedlichen Orientierungen anordnen. Es ist möglich, dass nur eines der beiden Isomere einen semi-verbrückenden CO-

TABELLE 2

ISOMERE VON $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (**4**)

	Isomer A (ca. 80%)	Isomer B (ca. 20%)
IR (KBr)		
$\nu(\text{CH})$	2935 (ν_{as}), 2860 (ν_{s})	2960 (ν_{as}), 2880 (ν_{s})
¹ H-NMR (Aceton- <i>d</i> ₆)		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	5.64 und 5.34	5.67 und 5.51
$\delta(\text{CH}_2)$	4.74d; 1.73d (² <i>J</i> (H,H) 2.93 Hz)	4.29d; 1.43d (² <i>J</i> (H,H) 1.96 Hz)
¹³ C-NMR (Aceton- <i>d</i> ₆)		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	92.88 und 92.24	93.0 (Schulter) und 91.74
$\delta(\text{CH}_2)$	51.0	(40.8?)

Liganden enthält, wie es für den Fall der erwähnten Thioketonkomplexe angenommen wurde [12].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in N₂-Atmosphäre und in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**2**)

Eine blassgelbe Lösung von 2.67 g (8 mmol) CpW(CO)₃H (**1**) [16] in 100 ml Pentan wurde auf -20 °C abgekühlt und dann tropfenweise mit 0.48 g (4 mmol) S(NMe₂)₂ [17] versetzt. Die Lösung wurde 1 h gerührt, während die Temperatur auf 25 °C anstieg und **2** ausfiel. Die intensiv gelbe Lösung wurde abdekantiert, das grüne Produkt **2** viermal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2.23 g (3.2 mmol, 80%). Zur Reinigung kann **2** bei -30 °C an Kieselgel/Pentan (Fluka, Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm) chromatographiert werden; dabei werden zunächst **1** und [CpW(CO)₃]₂ (**3**) mit CH₂Cl₂, anschliessend **2** mit THF eluiert. Luftbeständiges grünes Pulver, Zers. ca. 105 °C. (Gef.: C, 27.60; H, 1.53; S, 4.39; W, 50.3; Molmasse 698, bez. auf ¹⁸⁴W (FD-MS); C₁₆H₁₀O₆SW₂ (698.12) ber.: C, 27.53; H, 1.44; S, 4.59; W, 52.7%). Der Komplex ist in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich, in Toluol, Aceton und Ether mässig, in CH₂Cl₂ und THF gut löslich.

Reaktion von $(\mu\text{-S})[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ (**2**) mit Diazomethan

Zu einer Lösung von 0.88 g (1.26 mmol) **2** in 50 ml THF wurde eine 2%ige Etherlösung von CH₂N₂ (14 ml, ca. zehnfacher Überschuss) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und bei -30 °C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) wurden 0.06 g (7.1%) [CpW(CO)₃]₂ (**3**), mit reinem CH₂Cl₂ 0.15 g (18.1%) $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) ausgewaschen. Braun, Schmp. 187–189 °C (unter Zers.). (Gef.: C, 27.36; H, 1.86; S, 4.83; W, 55.6; Molmasse 656, bez. auf ¹⁸⁴W (MS); C₁₅H₁₂O₄SW₂ (656.12) ber.: C, 27.46; H, 1.84; S, 4.89; W, 56.1%).

Spektroskopische Messungen und Analysen

Die NMR-Spektren wurden an einem JEOL FX 90Q FT-Spektrometer, die

IR-Spektren an einem Gerät Beckman IR 4240 aufgenommen. Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Bonn, durchgeführt.

Dank

Unsere Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert, wofür wir ausserordentlich dankbar sind.

Literatur

- 1 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543.
- 2 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 3 L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 1458.
- 4 W.A. Herrmann, persönliche Mitteilung, 1984; W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 5 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 998.
- 6 H. Brunner, W. Meier und J. Wachter; E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 7 M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1346.
- 8 Vgl. T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301.
- 9 M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 206.
- 10 F. H. Kohler, R. de Cao, K. Ackermann und J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1406.
- 11 M.A. Jennings und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 231.
- 12 H. Alper, N.D. Silavve, G.I. Birnbaum und F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582.
- 13 M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 315.
- 14 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 15 Für die Aufnahme des Felddesorptions-Massenspektrums danken wir Herrn Dr. K.K. Meyer, Universität Regensburg.
- 16 Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Band III. S. 1969, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 17 E.S. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1267.
- 18 W.A. Herrmann, persönliche Mitteilung, März 1984; W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und T. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.