

Preliminary communication

**Cyclohexensulfid als milder Schwefeldonor
für Übergangsmetallcarbinkomplexe: Darstellung von
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dithioacetato-*S,S'*)wolfram**

F.R. Kreissl * und N. Ullrich

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

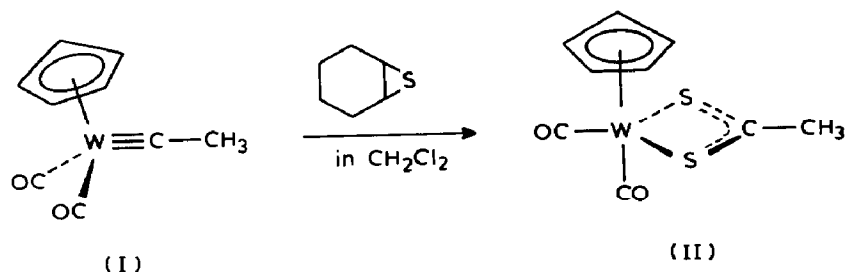
(Eingegangen den 14. November 1988)

Abstract

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbyne)tungsten reacts with cyclohexenesulfide in methylene chloride under formation of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dithioacetato-*S,S'*)tungsten in high yields.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram [1] setzten sich mit Dimethylmethylmercaptosulfonium-tetrafluoroborat unter schrittweiser Addition eines SME^+ -Kations zu kationischen η^2 -Thiocarbenkomplexen und dikationischen Dithiawolframabicyclo[1.1.0]-butan-Komplexen [2] um. Ebenso lässt sich elementarer Schwefel an die Metall–Dreifachbindung in Übergangsmetallcarbinkomplexen anlagern, wie die Umsetzung geeigneter Osmiumcarbinkomplexe $Os(CR)Cl(CO)((PPh)_3)_2$ mit S_8 zeigt, welche zu η^2 -Thiocarbenverbindungen [3] führt. Einige Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram $Cp(CO)_2MCR$ ($M = Mo, W$; $R = CH_2Bu^t, Tol$) addieren unter vergleichbaren Bedingungen zwei Schwefelatome an die Metall–Kohlenstoff–Dreifachbindung [4].

Mit Cyclohexensulfid setzt sich Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylcarbinwolfram $Cp(CO)_2WCCH_3$ (I) unter Umwandlung des Carbin- in einen η^2 - S_2CCH_3 -Liganden um. Hierbei erfolgt die Anlagerung zweier Schwefelatome an die Wolframcarbinbindung unter sehr milden Bedingungen.



Zusammensetzung und Struktur des neuen Dithioacetato-Komplexes (II) werden durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, und MS-spektroskopische Daten sowie durch eine Elementaranalyse gesichert.

Die Umwandlung des Carbinkomplexes I in die neue Dithioacetatoverbindung II äussert sich im Infrarot- $\nu(\text{CO})$ -Spektrum (CH_2Cl_2) in einer Verschiebung beider sehr intensiver Metallcarbonylbanden um ca. 30 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen (I: 1985, 1902; II: 1955, 1872 cm^{-1}).

Das Protonen-NMR-Spektrum von II (CD_2Cl_2 , CDHCl_2 δ 5.32 ppm) (C_5H_5 5.61 (s, 5H), CH_3 2.32 (s, 3H)) lässt sich mit der Konstitution des Additionsproduktes bestens vereinbaren, wobei die Verschiebung des Signals der Methylgruppe um ca. 0.3 ppm nach niederen Feldstärken einen wertvollen Hinweis auf die elektronenziehende Wirkung der insertierten Schwefelatome liefert.

Die Umwandlung des Methylcarbinkomplexes I in die Dithioacetato-Verbindung II wirkt sich im ¹³C-NMR-Spektrum (-20°C , CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 δ 53.80 ppm, $\star = {}^1J({}^{183}\text{W}-{}^{13}\text{C})$ Hz) ($\text{W}-\text{CO}$ 243.8/(76.3) \star , 241.4/(6.4) \star , C_5H_5 91.6, CH_3 44.6, $\text{C}-\text{CH}_3$ 31.0) eindeutig in der sehr starken magnetischen Abschirmung des ehemaligen Carbinkohlenstoffatoms aus, welches von 311.4 auf 31.0 ppm verschoben wird.

Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt beim elektronenstossinduzierten Zerfall vom Molekülion mit $m/z = 396$ ausgehend die sukzessive Abspaltung beider Carbonylliganden ($m/z = 368$ und 340). Den Basispeak des Spektrums bildet $\text{C}_5\text{H}_5\text{WS}_2\text{H}^+$ mit $m/z = 314$.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit getrockneten Lösungsmitteln (Na/K-, Na/Pb-Legierung, P_4O_{10}) und in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dithioacetato- S,S')wolfram (II). Eine Lösung von 0.4 g (1.20 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)wolfram (I) in 30 ml Methylenchlorid wird auf -30°C abgekühlt und mit 0.28 g (2.45 mmol) Cyclohexensulfid versetzt, wobei die Farbe der Lösung augenblicklich von Orange nach Rot umschlägt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und anschliessend das Rohprodukt durch Säulenchromatography über silanisiertem Kieselgel gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man II als oranges Pulver. Ausbeute II: 0.45 g (94%). Gef.: C, 27.84; H, 2.17. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$ (396.1) ber.: C, 27.29; H, 2.04%.

Dank. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) C27. W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3376.
- 2 F.R. Kreissl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 904. F.R. Kreissl, H. Keller und N. Ullrich, unveröffentl. Ergebnisse.
- 3 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6571.
- 4 D.S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A.G. Orpen, F.G.A. Stone, I.D. Williams und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1343.